



ЗАКОНОМЕРНОСТИ АЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА ДО ГИДРОПЕРОКСИДА В ПРИСУТСТВИИ ФТАЛИМИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Е. А. Курганова¹, Е. И. Баёв¹, А. С. Фролов¹, В. С. Кабанова¹,
Г. Н. Кошель¹, А. А. Петухов²

Екатерина Анатольевна Курганова, д-р хим. наук, профессор; Егор Игоревич Баёв, студент; Александр Сергеевич Фролов, канд. хим. наук, доцент; Виктория Сергеевна Кабанова, ассистент; Георгий Николаевич Кошель, д-р хим. наук, профессор; Александр Александрович Петухов, д-р хим. наук, профессор

¹Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, kurganovaea@yustu.ru

²Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, petukhov-aa@yandex.ru

Ключевые слова:

этилбензол, жидкофазное аэробное окисление, гидропероксид этилбензола, N-гидроксифталимид, фталимидные катализаторы, оксид пропилена, стирол

Аннотация. Исследованы основные закономерности процесса аэробного жидкофазного окисления этилбензола до гидропероксида. Установлено, что применение фталимидных катализаторов (N-гидроксифталимид и его производные) позволяет повысить скорость окисления данного углеводорода в 1,5-2 раза по сравнению с инициаторами различной природы. При этом сохраняется высокая селективность образования целевого гидропероксида – около 90%. На основании экспериментальных данных рекомендованы условия осуществления реакции окисления этилбензола в присутствии фталимидных катализаторов. Полученные результаты могут быть использованы для усовершенствования технологии совместного производства оксида пропилена и стирола – ценных продуктов основного органического и нефтехимического синтеза.

Для цитирования:

Курганова Е.А., Баёв Е.И., Фролов А.С., Кабанова В.С., Кошель Г.Н., Петухов А.А. Закономерности аэробного окисления этилбензола до гидропероксида в присутствии фталимидных катализаторов // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2023. Т. 4, вып. 2. С. 8-16. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-2>

Введение

Оксид пропилена является ценным полупродуктом для основного органического синтеза получения полимеров. Так в расширении производства полимеров заинтересованы такие крупнейшие компании, как ООО «ЛУКОЙЛ» и ОАО "СИБУР Холдинг" [1]. Оксид пропилена в основном получают по хлоргидринному методу или эпоксицированием пропилена органическими пероксидами или перекисью водорода [2]. Известно о

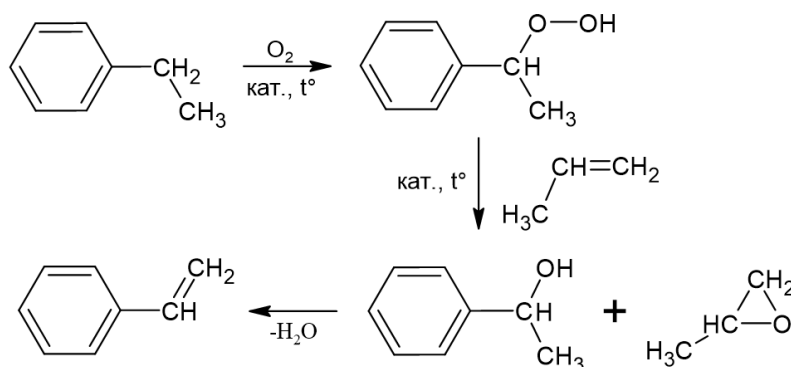


ещё одним интересном способе получения оксида пропилена, в котором используется гидропероксид кумола для переноса кислорода. Этот процесс реализован компанией «Sumitomo Chemical» [3]. «Халкон»-процесс получения оксида пропилена и стирола, базирующийся на использовании гидропероксида этилбензола (ГП ЭБ), реализован как за рубежом, так и у нас в стране компанией ОАО «Нижнекамскнефтехим». Режим окисления этилбензола (ЭБ), при котором проводят процесс на предприятии, позволяет получать ГП ЭБ с селективностью не выше 70-75% мас. Максимальная концентрация ГП ЭБ, которую удается получить, составляет 7-10% мас. Указанный режим окисления ЭБ приводит к образованию большого количества побочных продуктов и связан со значительными затратами энергоносителей (вода, электроэнергия, пар и др.).

До настоящего времени не найдено эффективного катализатора, в присутствии которого можно было бы достичь высокой конверсии ЭБ и селективности образования ГП ЭБ (более 90%), что, безусловно, способствовало бы снижению себестоимости продукции. В этой связи, актуальным является поиск условий проведения процесса окисления ЭБ (в том числе и использование эффективных катализаторов), которые бы позволили увеличить конверсию ЭБ, повысить скорость реакции, сократить время реакции при сохранении высоких показателей селективности его образования. В данной работе представлены результаты исследований, направленных на интенсификацию процесса окисления ЭБ с использованием в качестве катализатора *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ), который зарекомендовал себя как эффективный катализатор реакций окисления [4].

Основная часть

Многие процессы, направленные на получение ценных кислородсодержащих соединений, основаны на жидкофазном аэробном окислении ароматических углеводородов [5]. Так, например, в основе «Халкон»-процесса лежит окисление этилбензола до гидропероксида, который затем используется в реакции эпоксицирования пропилена. Получаемый в последней реакции метилфенилкарбинол подвергается дегидрированию, таким образом, в ходе процесса получают два ценных соединения – стирол и оксид пропилена. Их производство является одним из основных направлений химической промышленности в России и за рубежом.



В Нижнекамске по данной технологии производится около 70 тысяч тонн оксида пропилена и 170 тысяч тонн стирола ежегодно [6]. При этом на российском рынке



существует неудовлетворенный спрос на оксид пропилена, который составляет примерно 100 тысяч тонн и восполняется зарубежными поставками [7]. Технология совместного производства стирола и оксида пропилена использует доступный и производимый в больших количествах этилбензол в качестве сырья. Эта технология обеспечивает одновременное получение нескольких целевых продуктов и позволяет получать стирол с более высоким качеством, чем при дегидрировании. Большая часть стирола используется для производства полистирола и сополимеров (бутадиен-стирольных, изопрен-стирольных и др.), которые являются важным элементом современной промышленности благодаря своей широкой применимости в различных областях, другая часть – для каучуков, латексов и смол [6, 8]. Важное экологическое значение имеют получаемые из стирола магнитные композитные материалы, применяемые как адсорбенты для разливов нефти [9]. Оксид пропилена является сырьем для производства многих продуктов нефтехимии: полиуретанов, гликолей, косметических средств и медицинских препаратов. Жесткий пенополиуретан, получаемый на основе оксида пропилена, широко используется во всем мире в различных отраслях, таких как строительство, транспорт, обувная и мебельная промышленность [6]. Около 5% оксида пропилена направляется на производство метилпропазола – метилового эфира пропиленгликоля, который используется для создания нетоксичных теплоносителей, хладагентов и органических растворителей. Оставшаяся часть оксида пропилена используется в относительно небольших количествах для производства неионогенных ПАВ, изопропаноламинов, аллилового спирта, пропиленкарбоната и ненасыщенных полиэфирных смол [10]. ОАО «Нижекамскнефтехим» осуществляет «Халкон»-процесс с использованием комплексного катализатора, получаемого в результате взаимодействия металлического молибдена и гидропероксида этилбензола в этиловом спирте. Однако опыт эксплуатации производства выявил наличие недостатков катализатора, а именно низкое содержание молибдена в растворе (от 0,4 до 0,7% мас.), значительный расход гидропероксида этилбензола для перевода металлического молибдена в раствор, а также нестабильность катализатора [11].

Так как молибденовый катализатор имеет перечисленные недостатки, вызывают интерес исследования и поиск других каталитических систем и инициаторов процесса окисления этилбензола. В 2003 году Мелоне с сотрудниками установили, что аэробное окисление этилбензола в уксусной кислоте в присутствии каталитического комплекса I_2/N -ГФИ приводит к количественному выходу метилфенилкарбинола [12]. В то же время окисление ЭБ в ацетонитриле в присутствии N -ГФИ и ацетальдегида в качестве инициатора при 25 °С в течение 6 часов приводит к образованию смеси гидропероксида этилбензола, ацетофенона и метилфенилкарбинола. В зависимости от условий проведения процесса конверсия ЭБ составляет от 15 до 30% [13]. Известны работы по гетерогенно-каталитическому окислению ЭБ до ацетофенона в присутствии нанокатализатора, полученного на основе алюмосиликата, на поверхности которого были адсорбированы кобальт и N -ГФИ [14]. В течение 10 часов на этом катализаторе удается достичь 80% конверсии ЭБ, однако, основными продуктами реакции являются ацетофенон и метилфенилкарбинол. В 2005 году в работе J.L. Fierro с сотрудниками была изучена возможность достижения высокой селективности образования ГП ЭБ (при конверсии ЭБ до 10%) при окислении ЭБ в присутствии соединений бария [15]. В 2009 году при использовании



каталитической системы *N*-ГФИ и следовых количеств гидроксида натрия им удалось повысить конверсию ЭБ до 15% при селективности образования ГП ЭБ около 80% [16].

Подводя итог вышеизложенного можно отметить, что потенциальные возможности интенсификации процессов окисления ЭБ до его ГП с использованием катализаторов (в том числе и фталимидных) далеко не исчерпаны. До настоящего времени не найдено эффективного катализатора, в присутствии которого можно было бы достичь высокой селективности образования ГП ЭБ и конверсии ЭБ при высокой скорости его окисления, приемлемых для промышленной реализации. В данной статье представлены исследования закономерностей влияния различных параметров на процесс окисления ЭБ: температуры, структуры и концентрации катализатора, продолжительности реакции.

Экспериментальная часть

Изучение влияния температуры и времени реакции на процесс окисления этилбензола в присутствии катализатора и инициатора

Изучение влияния температуры на процесс окисления ЭБ проводили как в присутствии стандартного инициатора ГП ИПБ, так и в присутствии *N*-ГФИ в интервале температур 110-130 °С. Как видно (рис. 1, а, б) характер кинетических кривых поглощения кислорода при окислении ЭБ в присутствии *N*-ГФИ и ГП ИПБ аналогичны.

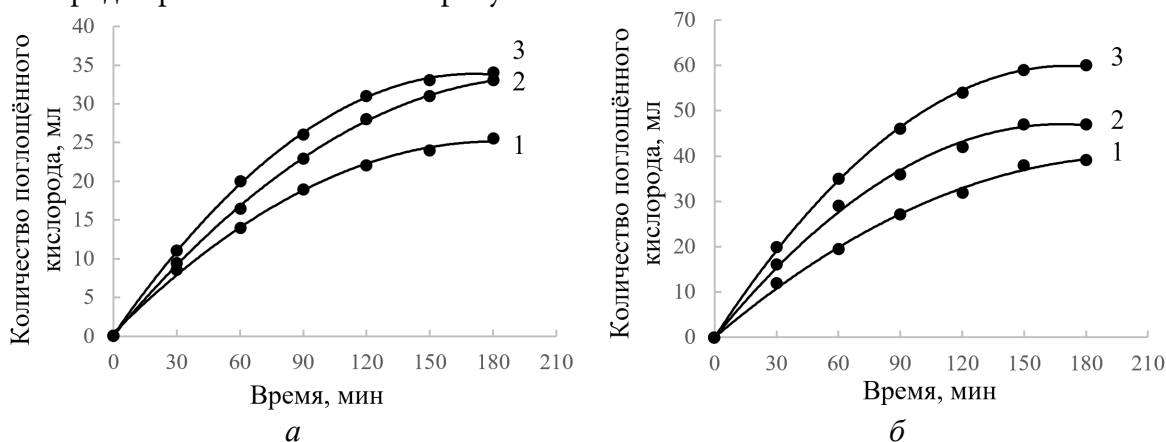


Рис. 1. Влияние температуры на реакцию жидкофазного окисления ЭБ в присутствии: а – ГП ИПБ, б – *N*-ГФИ. Температура, °С: 1 – 110; 2 – 120; 3 – 130; содержание ГП ИПБ 2,5% мас.; содержание *N*-ГФИ 3,0% мас.

И в том, и в другом случае при повышении температуры со 110 до 130 °С (табл. 1) наблюдалось увеличение содержания ГП ЭБ примерно в 2 раза. Так, например, в присутствии ГП ИПБ содержание ГП ИПБ увеличилось с 5,7 до 10,3% мас., а в присутствии *N*-ГФИ – с 7,6 до 15,1%, при этом селективность образования ГП ЭБ оставалась около 90%.

Проведение исследований в присутствии инициатора ГП ИПБ позволило установить, что наилучших результатов удастся добиться при температуре 130 °С, конверсия углеводорода в этом случае составляет 11,6% при селективности образования гидропероксида 89,0%. В случае окисления ЭБ с *N*-ГФИ конверсия ЭБ и селективность образования его ГП составили 16,5 и 91,5% соответственно. Таким образом, при использовании вместо ГП ИПБ *N*-ГФИ наблюдается повышение скорости окисления и конверсии ЭБ в 1,5-2 раза при сохранении достаточно высокой селективности процесса.



Таблица 1. Влияние температуры и времени реакции на конверсию ЭБ и селективность образования его ГП в процессе окисления. Содержание ГП ИПБ 2,5% мас., *N*-ГФИ 3,0% мас.

Инициатор / катализатор	Температура, °С	Время реакции, ч	Содержание ГП ЭБ в продуктах окисления, % мас.	Селективность образования ГП ЭБ, %	Конверсия ЭБ, %
ГП ИПБ	110	3	5,7	88,0	6,5
	120		8,0	88,5	9,0
	130		10,3	89,0	11,6
<i>N</i> -ГФИ	110	3	7,6	89,3	8,6
	120		14,4	93,0	15,5
	130	1	10,0	93,3	10,7
		2	13,2	92,5	14,3
		3	15,1	91,5	16,5

Исходя из характера кривых «количество поглощенного кислорода – время» (см. рис. 1) можно заметить, что углеводород в начальный промежуток времени более активно взаимодействует с кислородом, а следовательно, скорость окисления ЭБ во времени изменяется, о чем свидетельствуют результаты исследований. При этом, как видно из таблицы 1, средняя скорость накопления ГП ЭБ уменьшается примерно в 2 раза с 10,0 до 5,0% мас. в час, в то же время наблюдается небольшое снижение селективности образования ГП ЭБ с 93,3 до 91,5%.

Исследование влияния структуры катализатора или(и) инициатора на процесс окисления этилбензола

Изучение влияния различных катализаторов и инициаторов на процесс окисления ЭБ осуществляли при температуре 120-130 °С, в качестве инициаторов использовали ГП ИПБ, АИБН и ГП ЭБ, в качестве катализаторов – *N*-ГФИ и 4-метил-*N*-ГФИ, а также исследовали совместное действие *N*-ГФИ с ГП ЭБ и *N*-ГФИ с АИБН (рис. 2).

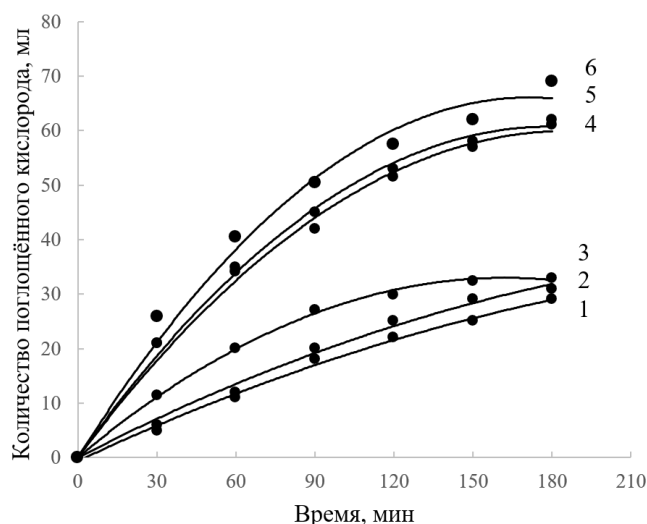


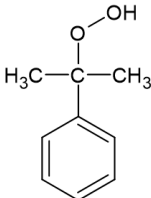
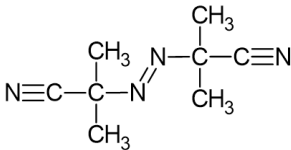
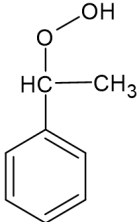
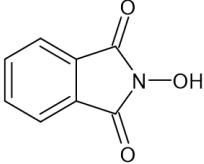
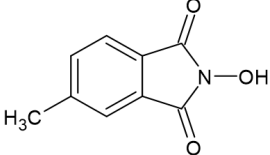
Рис. 2. Зависимость скорости окисления ЭБ от структуры катализатора или(и) инициатора.

Температура 130 °С; содержание: инициаторов (ГП ИПБ, ГП ЭБ, АИБН) 2,5% мас., катализатора (*N*-ГФИ) 3,0% мас. Инициатор/катализатор: 1 – ГП ЭБ; 2 – АИБН; 3 – ГП ИПБ; 4 – *N*-ГФИ + АИБН; 5 – *N*-ГФИ; 6 – *N*-ГФИ + ГП ЭБ



Из данных таблицы 2 видно, что окисление ЭБ с инициатором ГП ЭБ протекает с меньшей скоростью по сравнению с использованием ГП ИПБ, но при этом наблюдается незначительное увеличение селективности образования ГП ЭБ. Наибольшее содержание ГП ЭБ (15,1%) достигается при окислении ЭБ при температуре 130 °С в присутствии *N*-ГФИ. Совместное действие *N*-ГФИ с ГП ЭБ позволяет получить оксидат с содержанием ГП 15,8%, однако при этом наблюдается снижение селективности образования ГП с 91,5 до 89,0%.

Таблица 2. Влияние различных катализаторов и инициаторов на процесс окисления ЭБ. Время реакции 3 ч; температура 130 °С

Инициатор/катализатор	Содержание ГП ЭБ в продуктах окисления, % мас.	Селективность образования ГП ЭБ, %	Средняя скорость образования ГП ЭБ, % мас./ч
ГП ИПБ 	10,3	89,0	3,4
АИБН 	10,0	90,0	3,3
ГП ЭБ 	8,7	90,1	2,9
<i>N</i> -ГФИ 	15,1	91,5	5,0
ГП ЭБ и <i>N</i> -ГФИ	15,8	89,0	5,2
АИБН и <i>N</i> -ГФИ	14,9	90,0	5,0
<i>N</i> -ГФИ*	14,4	93,0	4,8
4-метил- <i>N</i> -ГФИ* 	14,2	92,0	4,7

* – температура 120 °С



Изучение процесса окисления этилбензола в присутствии 4-метил-N-гидроксифталимида

Исследования по изучению влияния концентрации 4-метил-N-ГФИ проводили при температуре 120 °С в течение 1,5 ч. Из таблицы 3 видно, что с увеличением содержания катализатора от 1,7 до 3,3% мас. наблюдается увеличение скорости окисления ЭБ. 4-Метил-N-ГФИ по сравнению с инициатором – изопропилбензолом – проявил более высокую каталитическую активность в процессе жидкофазного окисления ЭБ до ГП.

Таблица 3. Влияние температуры и концентрации 4-метил-N-ГФИ на окисление ЭБ. Содержание катализатора 4-метил-N-ГФИ 3,3% мас; время реакции 1,5 ч

Температура, °С	Содержание катализатора в % мас. от загрузки углеводорода	Содержание ГП ЭБ в продуктах окисления, % мас.	Селективность образования ГП ЭБ, %
110	3,3	9,1	91,0
120	1,7	11,3	90,0
	2,5	11,9	91,5
	3,3	13,6	92,3
130	3,3	15,2	89,8

Были проведены исследования по изучению жидкофазного окисления ЭБ в присутствии 4-метил-N-ГФИ. При изучении влияния температуры было установлено, что при её повышении со 110 до 130 °С наблюдается повышение содержания ГП ЭБ с 9 до 15% мас., при сохранении селективности его образования около 90% (табл. 3, рис. 3). Изучение влияния концентрации катализатора проводили при 120 °С, так как при 130 °С наблюдается уменьшение селективности, увеличение концентрации катализатора с 1,7 до 3,3% мас. приводит к повышению содержания ГП ЭБ с 11 до 13%.

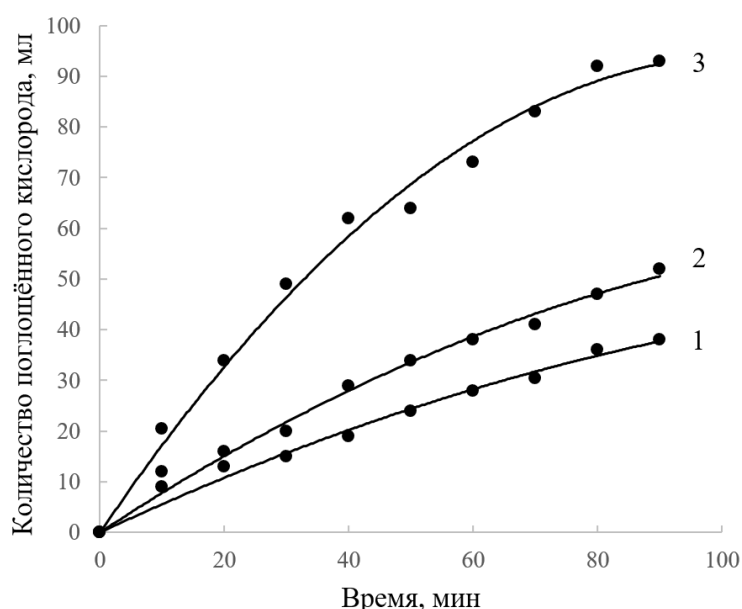


Рис. 3. Влияние температуры на реакцию жидкофазного окисления ЭБ в присутствии 4-метил-N-ГФИ. Содержание 4-метил-N-ГФИ 3,3% мас.; температура, °С: 1 – 110; 2 – 120; 3 – 130

В таблице 4 представлен материальный баланс окисления ЭБ в наиболее приемлемых условиях.



Таблица 4. Материальный баланс жидкофазного окисления ЭБ. Температура 130 °С; содержание катализатора *N*-ГФИ 3,0% мас.; продолжительность реакции 3 ч

Компоненты	Молекулярная масса, г/моль	Загружено		Получено	
		г	моль	г	моль
ЭБ	106	43,35	0,409	36,20	0,341
Кислород	32	0,09	0,003	-	-
<i>N</i> -ГФИ	163	1,30	0,008	1,30	0,008
ГП ЭБ	124	-	-	6,76	0,055
Потери	-	-	-	0,50	0,016
Всего	-	44,74	0,420	44,74	0,420

Выводы

В ходе работы были изучены закономерности окисления этилбензола в присутствии инициатора – изопропилбензола и фталимидных катализаторов, а также влияние различных параметров: температуры, времени реакции, концентрации катализатора/инициатора. Таким образом, исходя из проведённых исследований, можно рекомендовать следующие условия проведения реакции окисления ЭБ: содержание фталимидного катализатора 3% мас. от взятого на окисление углеводорода, температура 130 °С, время реакции 3 ч. Содержание образующегося ГП ЭБ составляет 15,1% мас., селективность образования ГП ЭБ – 91,5%, что почти в 2 раза превышает показатели процесса окисления ЭБ на Нижнекамском химическом комбинате. Установлено, что присутствие *N*-ГФИ в процессе жидкофазного окисления этилбензола позволяет примерно в 1,5-2 раза повысить скорость окисления углеводорода при сохранении высокой (более 90%) селективности образования гидропероксида. Доказано, что применение 4-метил-*N*-ГФИ в реакции окисления этилбензола позволяет достигать тех же качественных показателей селективности, конверсии углеводорода, что и при применении *N*-ГФИ, с сокращением времени реакции в 2 раза. Был проведен балансовый опыт и составлен материальный баланс, который важен для промышленного осуществления данного процесса, так как он позволяет отслеживать материальные потоки сырья, полупродуктов, планировать затраты на реагенты и формировать представление о себестоимости конечной продукции и количества отходов.

На основании изложенного выше можно сделать вывод о том, что применение фталимидных катализаторов позволяет повысить эффективность получения гидропероксида этилбензола, что в свою очередь может быть использовано для усовершенствования технологии производства оксида пропилена и стирола – ценных продуктов основного химического и нефтехимического синтеза.

Список источников

1. Бударина В.И. Нефтехимия. Экологически чистое получение оксида пропилена. НРРО-процесс // *XI Всероссийский фестиваль науки: сб. докл.* Нижний Новгород: НГАСУ, 2021. С. 41-44. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47328061>
2. Воронов Н.А. Анализ современных технологий производства оксида пропилена // *НефтеГазоХимия.* 2022. № 3. С. 22-26. DOI: 10.24412/2310-8266-2022-3-22-26



3. **Kawabata T., Yamamoto J., Koike H., Yoshida S.** Trends and Views in the Development of Technologies for Propylene Oxide Production // *R&D Report, "SUMITOMO KAGAKU"*, 2019. Vol. 2019, no. 1. P. 8
4. **Kurganova E.A., Frolov A.S., Korshunova A.I., Koshel G.N., Yarkina E.M.** Hydroperoxide method for the synthesis of p-tert-butylphenol // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. 2021. Vol. 70, no. 10. P. 1951-1956. DOI: 10.1007/s11172-021-3302-4
5. **Курганова Е.А., Фролов А.С., Кошель Г.Н., Кабанова В.С.** Изучение реакции окисления циклогексилбензола в присутствии растворителей // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, вып. 1. С. 21-27. DOI: 10.52957/27821900_2022_01_21. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no1>
6. **Гумерова Э.Р., Ефанова Э.А., Муртазин Н.Ф.** Совершенствование процесса окисления этилбензола до гидропероксида этилбензола // *Вестник Казанского технологического университета*. 2015. № 18. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovershenstvovanie-protsesssa-okisleniya-etilbenzola-do-gidroperoksida-etilbenzola>
7. **Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г.** Газоперерабатывающие предприятия России – источники сырья для нефтегазохимии. Проблемы и пути решения // *Материалы III Междунар. науч.-техн. форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке «Нефтехимия – 2020»*. Минск: БГТУ, 2020. С. 9-13. URL: <https://elib.belstu.by/handle/123456789/36965>
8. **Huafeng Shao, Xiaoxue Chen, Aihua He.** Strategy for isoprene-styrene multi-block copolymers obtained by stereospecific copolymerization through TiCl₄/MgCl₂ catalyst // *Materials Today Communications*. 2022. Vol. 30. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.103044>
9. **Anname L., Anzel F., Daniel O., Rehana M.-E.** Magnetic styrene polymers obtained via coordination polymerization of styrene by Ni and Cu nanoparticles // *Inorganic Chemistry Communications*. 2022. Vol. 142. URL: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109586>
10. **Данов С.М., Сулимов А.В., Рябова Т.А., Овчаров А.А.** Основные тенденции развития производства оксида пропилена // *Труды Нижегородского государственного технического университета им. П.Е. Алексеева*. 2011. № 3(90). С. 267-273
11. **Смолин Р.А., Елиманова Г.Г., Батыршин Н.Н., Харлампили Х.Э.** Гидропероксидное эпоксицирование модельного октена-1 в присутствии молибденовой сини // *Вестник Казанского технологического университета*. 2011. № 18. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/gidroperoksidnoe-epoksidirovanie-modelnogo-oktena-1-v-prisutstvii-molibdenovoy-sini>
12. **Minisci F. et al.** Selective functionalisation of hydrocarbons by nitric acid and aerobic oxidation catalysed by N-hydroxyphthalimide and iodine under mild conditions // *Tetrahedron Letters*. 2003. Vol. 44, no. 36. P. 6919-6922. DOI: 10.1002/chin.200349050
13. **Melone L. et al.** Selective catalytic aerobic oxidation of substituted ethylbenzenes under mild conditions // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2012. Vol. 355. P. 155-160. DOI:10.1016/j.molcata.2011.12.009.
14. **Habibi D. et al.** Efficient catalytic systems based on cobalt for oxidation of ethylbenzene, cyclohexene and oximes in the presence of N-hydroxyphthalimide // *Applied Catalysis A: General*. 2013. Vol. 466. P. 282-299. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.06.045.
15. **Toribio P.P., Campos-Martin J.M., Fierro J.L., Toribio P.P.** Liquid-phase ethylbenzene oxidation to hydroperoxide with barium catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005. Vol. 227, no. 1-2. P. 101-105. DOI: 10.1016/j.molcata.2004.10.003.
16. **Krylov I.B., Terent'ev A.O., Krylov I.B., Vil V.A.** Cross-dehydrogenative coupling for the intermolecular C–O bond formation // *Beilstein journal of organic chemistry*. 2015. Vol. 11, no. 1. P. 92-146. DOI: 10.3762/bjoc.11.13

Поступила в редакцию 03.05.2023

Одобрена после рецензирования 12.05.2023

Принята к опубликованию 15.06.2023