

УДК 66.094.3.097+661.744.1+66.084.8

<https://doi.org/10.15407/kataliz2021.32.063>

Гомогенно-каталітичне окиснення толуену під дією ультразвуку

С.Р. Мельник, В.В. Реутський, Ю.Р. Мельник

Національний університет «Львівська політехніка», вул. Степана Бандери, 12, Львів, 79013, Україна
Stepan.R.Melnyk@lpnu.ua, Victor.V.Reutskiy@lpnu.ua, Yurii.R.Melnyk@lpnu.ua

Наведено результати дослідження закономірностей гомогенно-каталітичного окиснення толуену молекулярним киснем у присутності ацетату кобальту (II) під дією ультразвуку. Встановлено, що на швидкість накопичення, склад продуктів реакції та значення граничної конверсії толуену впливають як температура, так і тиск у реакційній системі. Зокрема з підвищенням температури за постійного тиску співвідношення між швидкістю звукохімічної реакції та швидкістю окиснення толуену без ультразвуку збільшується як на початковій стадії процесу, так і за умови вищих значень конверсії вуглеводню. Водночас збільшення швидкості каталітичного окиснення толуену під дією ультразвуку виявлено лише за температури 430–438 К і тиску 0,4 МПа. За всіх інших умов швидкість звукохімічної реакції є меншою за швидкість окиснення толуену без ультразвуку. Виявлено екстремальну залежність швидкості реакції гомогенно-каталітичного окиснення толуену від тиску за постійної температури. Встановлено, що під дією ультразвуку з підвищенням тиску швидкість реакції зменшується тим суттєвіше, чим вищою є її температура і, загалом, є меншою за швидкість каталітичного окиснення толуену. Показано, що ультразвук впливає на значення концентрацій усіх продуктів реакції. Співвідношення між ними в звукохімічній реакції та в реакції окиснення за відсутності ультразвуку залежить від температури та тиску. Встановлено, що основні зміни кількісного складу продуктів окиснення під дією ультразвуку полягають у збільшенні/зменшенні концентрацій бензойної кислоти і бензилового спирту. Зменшення швидкості звукохімічного каталітичного окиснення толуену на початковій стадії реакції та одночасне її зростання за вищих значень конверсії вуглеводню, а також зміни в селективностях утворення продуктів реакції та вплив ультразвуку на граничну конверсію толуену вказують, що роль кавітації в процесі гомогенно-каталітичного окиснення алкілароматичних вуглеводнів пов'язана зі змінами закономірностей перетворень комплексів каталізатор–інтермедіат.

Ключові слова: окиснення, толуен, бензойна кислота, бензальдегід, бензиловий спирт, каталізатор, ультразвук, кавітація

Вступ

Процеси рідиннофазного окиснення алкілароматичних вуглеводнів киснем повітря лежать в основі багатьох промислових методів одержання цінних кисневмісних сполук – гідропероксидів, спиртів, альдегідів, фенолів, кислот тощо.

На сьогодні пропонують чимало високо активних і селективних каталізаторів рідиннофазного окиснення вуглеводнів. Зокрема наночастинки золота і паладію на вуглеці або TiO_2 є активними в окисненні первинних вуглецьводневих зв'язків у толуені та споріднених молекулах і зумовлюють високу селективність за бензилбензоатом у м'яких умовах без розчинників [1]. Використання функціональної дикатионової кислотної іонної рідини на основі ПЕГ 1000 покращує каталітичну активність N-гідроксифтальміду в окисненні толуену до бензойної кислоти молекулярним киснем за нормального

тиску: при 80 °С за 10 год реакції досягається конверсія толуену 89,82% і селективність 94,63% за бензойною кислотою [2].

Рідиннофазне окиснення *n*-ксилену повітрям як джерелом кисню в присутності металодейтеропорфіринів $[\text{M}(\text{DPDME})]$, де $\text{M} = \text{Fe}(\text{III})\text{Cl}$, $\text{Co}(\text{II})$ або $\text{Mn}(\text{III})\text{Cl}$ за відсутності добавок і розчинників призводить до утворення *n*-метилбензальдегіду, *n*-метилбензилового спирту та *n*-метилбензойної кислоти як основних продуктів [3].

У статті [4] показано, що оксид марганцю Mn_3O_4 виявляє каталітичну активність в процесі рідиннофазного окиснення толуену до бензойної кислоти молекулярним киснем за температури 468 К, тиску 1,0 МПа за відсутності розчинника. Цей каталізатор забезпечує за 3 год реакції конверсію толуену 45% і селективність за бензойною кислотою 91%. Вочевидь, що наведені вище досягнення в каталізі процесу

рідиннофазного окиснення алкілароматичних вуглеводнів не обмежуються цим переліком.

Водночас, незважаючи на такі численні та досить успішні результати досліджень перспективних каталізаторів промисловим процесом одержання ароматичних карбонових кислот на сьогодні залишається окиснення алкілароматичних вуглеводнів у присутності солей металів змінної валентності (МЗВ), найчастіше – солей кобальту та марганцю. Зокрема бензойну кислоту продукують рідиннофазним окисненням толуену з використанням як каталізатора ацетату або інших солей кобальту за температури 165 °С і підвищеного тиску за відсутності або в розчині оцтової кислоти. Конверсію вуглеводню обмежують у 15% для збереження високої селективності за кислотою [5]. Суттєве підвищення температури в процесі каталітичного окиснення толуену зумовлює зростання швидкості не лише основної, але й побічних реакцій, зокрема термічної деструкції вуглеводню, окиснювальної конденсації, дезактивації каталізатора продуктами побічних реакцій.

Зважаючи на те, що окиснення толуену в промислових умовах можна охарактеризувати як повільну реакцію, яка лімітується масообміном [6], інтерес представляє дослідження впливу на цю реакцію такого інтенсифікуючого масообмінні процеси чинника як ультразвук.

Звуко- або сонохімічні реакції ще з минулого століття приваблюють дослідників як ефективний засіб інтенсифікації процесів одержання багатьох речовин. Під впливом ультразвуку спостерігається не лише прискорення хімічного перетворення, але й реакції, які за відсутності дії кавітації, зумовленої ультразвуком, не відбуваються зовсім [7].

Відтак енергію кавітації пропонують застосовувати в процесах рідиннофазного окиснення органічних речовин [8], водоочищення [9, 10], виробництва біодизелю [11], модифікації автомобільних бензинів біостанолом [12] тощо. Вочевидь, що дослідження закономірностей гомогенного каталітичного рідиннофазного окиснення толуену молекулярним киснем під дією ультразвуку становить як науковий, так і практичний інтерес.

Експериментальна частина

Толуен (ч.д.а.) очищали від сульфуровмісних домішок промиванням концентрованою сульфатною кислотою (10% від об'єму вуглеводню) протягом 20 хв, так щоб температура не перевищувала 298–303 К і не відбувалося сульфурвання вуглеводню. Обробку вели, поки кислотний шар після промивання переставав знебарвлюватися, а проба на тіофен і його похідні вказувала на їх відсутність. Надалі, очищений толуен промивали

2–3 рази дистильованою водою, 10%-м розчином гідроксиду натрію, знову водою, і сушили над безводним сульфатом магнію, відтак переганяли його за атмосферного тиску.

Бензальдегід (ч.) для приготування калібрувальних сумішей промивали 5–10%-м розчином гідрогенкарбонату натрію й переганяли у вакуумі в присутності невеликої кількості цинкового пилю. Перегнаний альдегід зберігали в атмосфері аргону. Бензиловий спирт (ч.) для приготування калібрувальних сумішей очищали від альдегіду нагріванням до кипіння з концентрованим гідроксидом натрію, відділяли водний шар і переганяли спирт під вакуумом в атмосфері аргону. Ступінь чистоти вищевказаних речовин перевіряли хроматографічно.

Як каталізатор окиснення використовували тетрагідрат кобальт (II) ацетат (ч.). Для окиснення толуену використовували технічний кисень з балону.

Вміст продуктів окиснення толуену, зокрема бензальдегіду (БА), бензилового спирту (БС) і бензойної кислоти (БК), аналізували за допомогою хроматографа ЛХМ-80 з детектором за теплопровідністю розділенням у колонці з нержавіючої сталі завдовжки 1 м діаметром 3 мм, заповненій насадкою, яка містила 10% поліетиленглікольсебацінату, нанесеного на Celite 545 зернистістю 60–100 меш. Для усунення асиметричності піків полярних речовин нерухому фазу промотували ортофосфатною кислотою, кількість якої не перевищувала 0,3–0,5% від маси носія. Як газ-носії використовували гелій, його витрата становила 3 дм³·год⁻¹. Температура: колонки – 353 К, детектора – 513 К, випарника – 533 К. Струм на детекторі становив 140 мА. Об'єм дозованої проби – 2·10⁻⁶ дм³.

Концентрацію продуктів реакції визначали методом абсолютного калібрування. Для гомогенізації проби за високого вмісту БК зразок реакційної суміші додатково розчиняли в ізопропанолі. Відносна похибка хроматографічного аналізу альдегіду і спирту не перевищувала 4%, кислоти – 7%.

Концентрацію БК додатково визначали титриметрично в присутності індикатора – 0,1 %-го спиртового розчину тимолового синього. Відносна похибка аналізу не перевищувала 3 %. Встановлено хороше узгодження результатів хроматографічного і титриметричного аналізів.

Концентрацію пероксидних сполук у перерахунку на толуенгідропероксид визначали йодометричним методом. У присутності кобальт (II) ацетату концентрація пероксидних сполук в продуктах окиснення не перевищувала (4–6)·10⁻³ моль/дм³, відтак для розрахунків її не враховували.

Зворотним титруванням розчином сульфатної кислоти після омилення зразка реакційної суміші також виявлено слідові кількості бензилбензоату, що добре корелює з даними [13], що дало змогу надалі не контролювати його вміст в продуктах окиснення.

Окиснення толуену здійснювали в напів-періодичному реакторі 1, виготовленому зі сталі Х17Н13М2Т і оснащеному термopарою 7, пробо-відбірником 10 та капіляром для подачі кисню 8 (рис. 1). Вмонтований у кришці реактора магніто-стріктор 2 після герметизації реактора занурювався у субстрат. Ультразвукові коливання частотою 22 кГц у реакційному середовищі створювали генератором УЗДН-2Т. Об'єм толуену становив 70 см³. Реакційну суміш перемішували магнітною мішалкою 9 та барботуванням кисню через капіляр. Температурний режим підтримували поданням у кожух реактора силіконової оливи з термостату. Тиск у системі вимірювали манометром 4, а витрату газу – дифманометром 5. Для конденсації пари, насамперед реакційної води і толуену, які могли б виноситися з реактора, використовували кожухотрубний холодильник 3 з водяним охолодженням та сепараційним простором у нижній частині. Сепаратор перед експериментом заповнювали толуеном. Пробу на аналіз відбирали за допомогою шприца 11 через штуцер 10 при закритому вентилі подачі кисню.

Конверсію толуену визначали як відношення суми концентрацій утворених у реакції альдегіду, спирту і кислоти до початкової концентрації толуену і виражали у відсотках:

$$K_T = \frac{\sum C_i}{C_0} 100,$$

де C_i – концентрація i -го продукту реакції, моль·дм⁻³; $C_0 = 9,424$ – початкова концентрація толуену, моль·дм⁻³.

Селективність утворення i -го продукту (y %) на прореагований толуен розраховували за формулою:

$$\Phi_i^T = \frac{C_i}{C_0 K} 100.$$

Вплив ультразвуку на процес окиснення толуену оцінювали за швидкістю процесу, яку розраховували чисельним диференціюванням концентраційної кривої накопичення суми продуктів. Похибка визначення швидкості реакції окиснення толуену, обчислена за трьома паралельними дослідженнями, не перевищувала 7%.

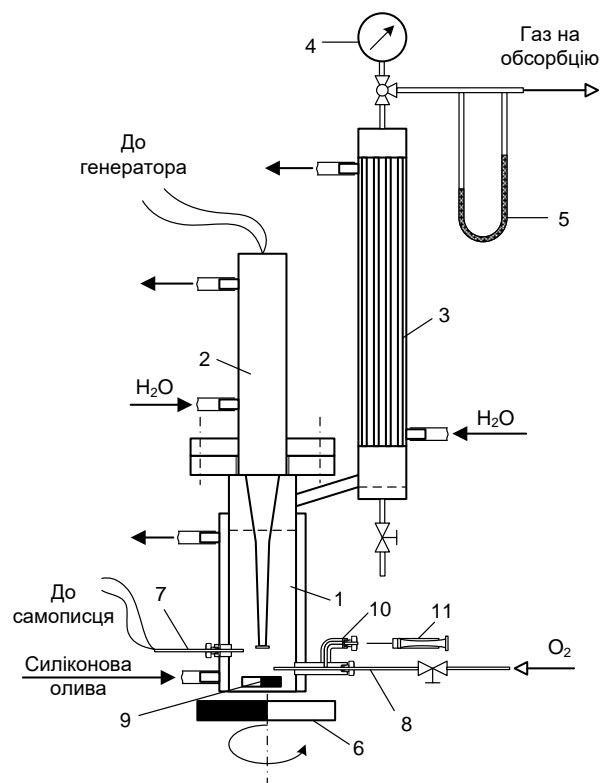


Рис. 1. Схема установки для окиснення толуену молекулярним киснем: 1 – реактор; 2 – магніто-стріктор; 3 – холодильник із сепаратором; 4 – манометр; 5 – дифманометр; 6 – генератор магнітного поля; 7 – термopара; 8 – сталевий капіляр; 9 – магнітна мішалка; 10 – штуцер для подання кисню та відбору проб; 11 – шприц для відбору проб.

Результати окиснення толуену в різних дослідах порівнювали за близьких значень конверсії вуглеводню. Це дало змогу отримати точнішу інформацію про вплив ультразвуку на процес окиснення, в якому відбуваються послідовно-паралельні та спряжені реакції, а також усунути спотворення закономірностей, зумовлених наявністю періоду індукції та різним складом продуктів окиснення на даний момент часу.

Результати та обговорення

Толуен окиснювали за умов, близьких до промислових, зокрема за температури 413–438 К і тиску 0,3–0,8 МПа, необхідного для уникнення випаровування вуглеводню.

Для визначення режиму перебігу гомогенно-каталітичного окиснення толуену попередньо досліджували вплив інтенсивності перемішування реакційної суміші та об'ємної витрати кисню на швидкість реакції. Встановлено, що в робочому діапазоні інтенсивності роботи магнітної мішалки (300 ± 50 об·хв⁻¹) і за витрати кисню 2–20 дм³·год⁻¹ швидкість каталітичного окиснення толуену не залежить від вищевказаних параметрів, що свідчить про перебіг реакції в

кінетичній області. Відтак витрату кисню встановлювали в межах $12\text{--}18\text{ дм}^3\cdot\text{год}^{-1}$.

Також встановлено, що зміна концентрації ацетату кобальту в межах $(2\text{--}4)\cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³ практично не впливає на максимальну швидкість реакції (рис. 2).

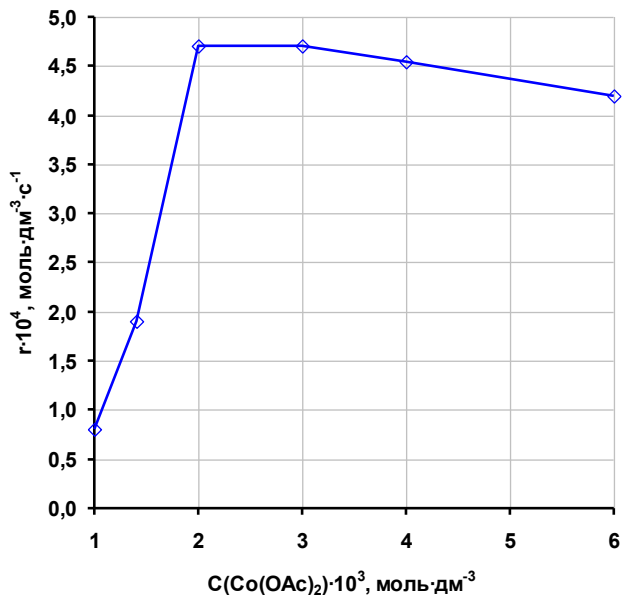


Рис. 2. Залежність максимальної швидкості окиснення толуену від концентрації ацетату кобальту. Температура – 423 К. Тиск – 0,4 МПа. Конверсія толуену – ~7%.

За нижчої концентрації каталізатора відбувається передчасне гальмування реакції, вочевидь зумовлене дезактивацією частини каталізатора продуктами окиснення. Високий вміст

ацетату кобальту в реакційній суміші веде до зменшення частки пероксидних і перацильних радикалів внаслідок витрати частини їх за реакцією з іонами металу змінної валентності з утворенням молекулярних продуктів, а отже – до незначного зменшення швидкості окиснення. Відтак, закономірності окиснення толуену досліджували за концентрації каталізатора, яка становила $3,0 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³.

Результати визначення впливу ультразвуку на каталітичне окиснення толуену вказують, що закономірності реакції, як і автоокиснення алкіларену [15], залежать від температури і тиску в реакційній системі.

Зокрема встановлено, що з підвищенням температури реакції за постійного тиску співвідношення між швидкістю звукохімічної реакції та швидкістю окиснення толуену без ультразвуку збільшується як на початковій стадії процесу (конверсія толуену ~2%), так і за умови вищих значень конверсії вуглеводню ~6–7% (рис. 3). Водночас збільшення швидкості каталітичного окиснення толуену під дією ультразвуку за тиску 0,4 МПа виявлено лише за температури 430–438 К (рис. 3). За цих умов використання енергії ультразвукових коливань дає змогу збільшити максимальну швидкість окиснення толуену в 1,35–1,95 рази (рис. 3, б). За температури, нижчої за 430 К і тиску 0,4 МПа швидкість звукохімічного каталітичного окиснення толуену під дією ультразвуку є нижчою за швидкість його окиснення без ультразвуку.

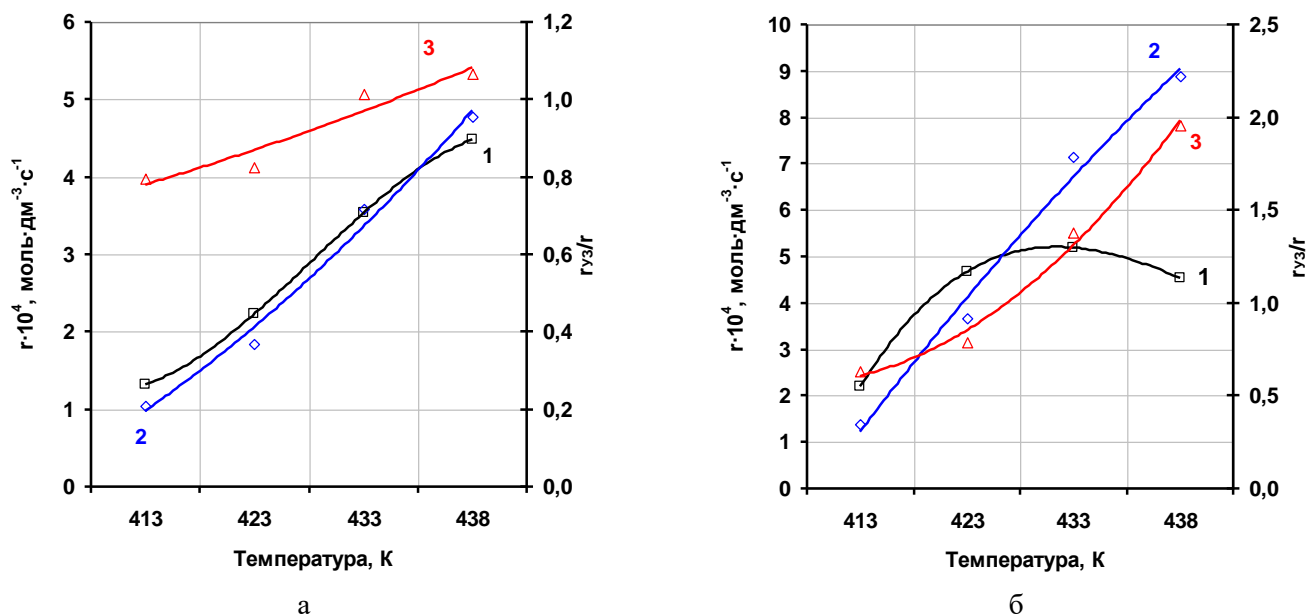


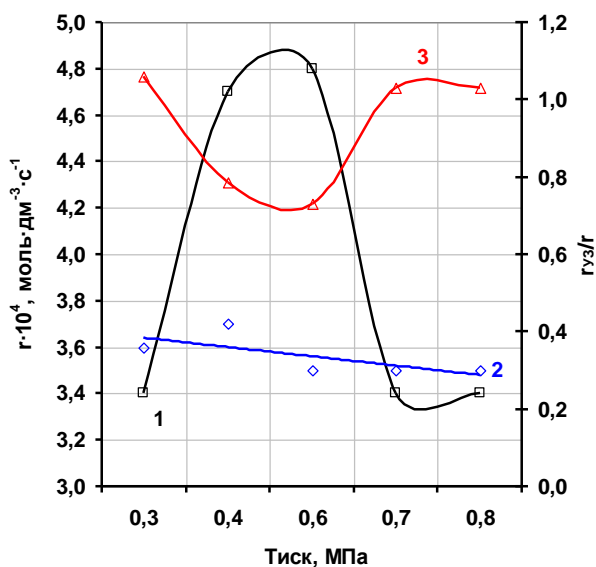
Рис. 3. Залежність швидкості реакції каталітичного окиснення толуену від температури: 1 – без ультразвуку; 2 – під дією ультразвуку; 3 – відношення швидкості звукохімічного окиснення до швидкості окиснення толуену без ультразвуку. Тиск – 0,4 МПа. Конверсія толуену: а – ~2%; б – ~7%.

Збільшення швидкості каталітичного окиснення толуену під дією ультразвуку відбувається насамперед за рахунок підвищення швидкості накопичення бензойної кислоти, яка при 438 К збільшується з $4,7 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³·с⁻¹ до $1,09 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³·с⁻¹, а за температури 433 К – з $5,9 \cdot 10^{-4}$ до $7,4 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³·с⁻¹, відповідно.

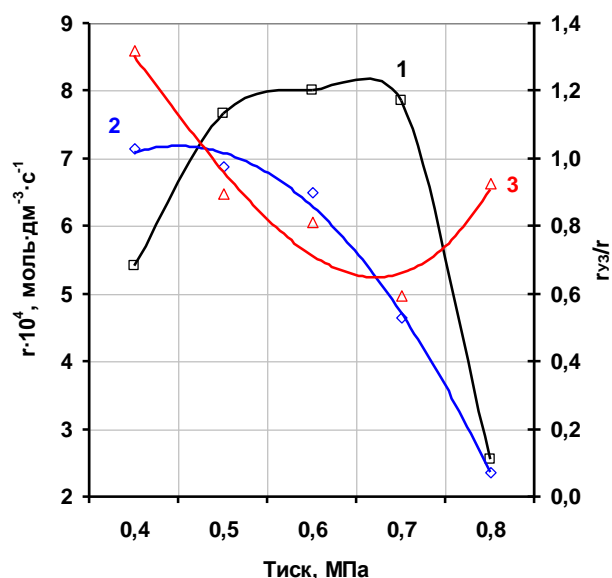
Як видно з рис. 4, існує певний інтервал тиску (зокрема, за температури 423 К – 0,4–0,6 МПа, а за 433 К – 0,5–0,7 МПа), в якому каталітичне окиснення толуену відбувається з максимальною швидкістю (крива 1). Зміна тиску в бік його підвищення або зниження веде до зменшення швидкості окиснення толуену. Зокрема за температури 433 К значення тиску, за якого спостерігається це зменшення, є вищим. За низького тиску в реакційній системі температура реакції є близькою до температури кипіння толуену, що може зміщати процес в дифузійну область і зумовлювати зниження швидкості

реакції. Різке зменшення швидкості окиснення і максимальної конверсії толуену за незмінних температури та концентрації каталізатора в зв'язку з підвищенням тиску понад певну величину, можна пояснити порушенням режиму відведення з реакційного об'єму води, яка утворюється під час реакції і при взаємодії з каталізатором, дезактивує його. Підвищення температури дає змогу усунути цей дезактивуючий вплив, який зі збільшенням тиску відновлюється.

Під час каталітичного окиснення толуену під дією ультразвуку з підвищенням тиску від 0,3–0,4 до 0,8 МПа швидкість реакції зменшується: мінімально – за температури 423 К, і значною мірою – при 433 К (рис. 4, крива 2). Відповідно співвідношення швидкостей звукохімічного каталітичного окиснення толуену та його окиснення без ультразвуку має складний характер і характеризується мінімумом при 423 К і тиску 0,6 МПа та при 433 К і 0,7 МПа, відповідно (рис. 4 і 5).



а



б

Рис. 4. Залежність швидкості реакції каталітичного окиснення толуену від тиску: 1 – без ультразвуку; 2 – під дією ультразвуку; 3 – відношення швидкості окиснення під дією ультразвуку до швидкості окиснення без ультразвуку. Температура: а – 423 К; б – 433 К. Конверсія толуену – ~7%.

Для каталітичного окиснення толуену характерне досягнення максимальної концентрації бензальдегіду у $\sim 0,35$ моль·дм⁻³, а максимальна концентрація бензилового спирту становить $\sim 0,17$ моль·дм⁻³. Концентрація бензойної кислоти, яка є цільовим продуктом реакції, переважно зростає з часом, але при досягненні граничної конверсії толуену «виходить на плато». Нижча на один-два порядки концентрація пероксидних сполук зумовлена прискоренням реакції їх розпаду під впливом іонів кобальту. Типові кінетичні криві накопичення продуктів окиснення толуену

наведено на рис. 5 і 6. Вочевидь, що за низького тиску (0,4 МПа) і достатньо високої температури реакції (433 К) ефективність дії ультразвуку є вищою, що виявляється в стрімкішому накопиченні бензойної кислоти та вищих максимальних концентраціях проміжних продуктів окиснення – альдегіду і спирту (рис. 5). Водночас, процес окиснення толуену за цих умов під дією ультразвуку характеризується дещо більшим періодом індукції.

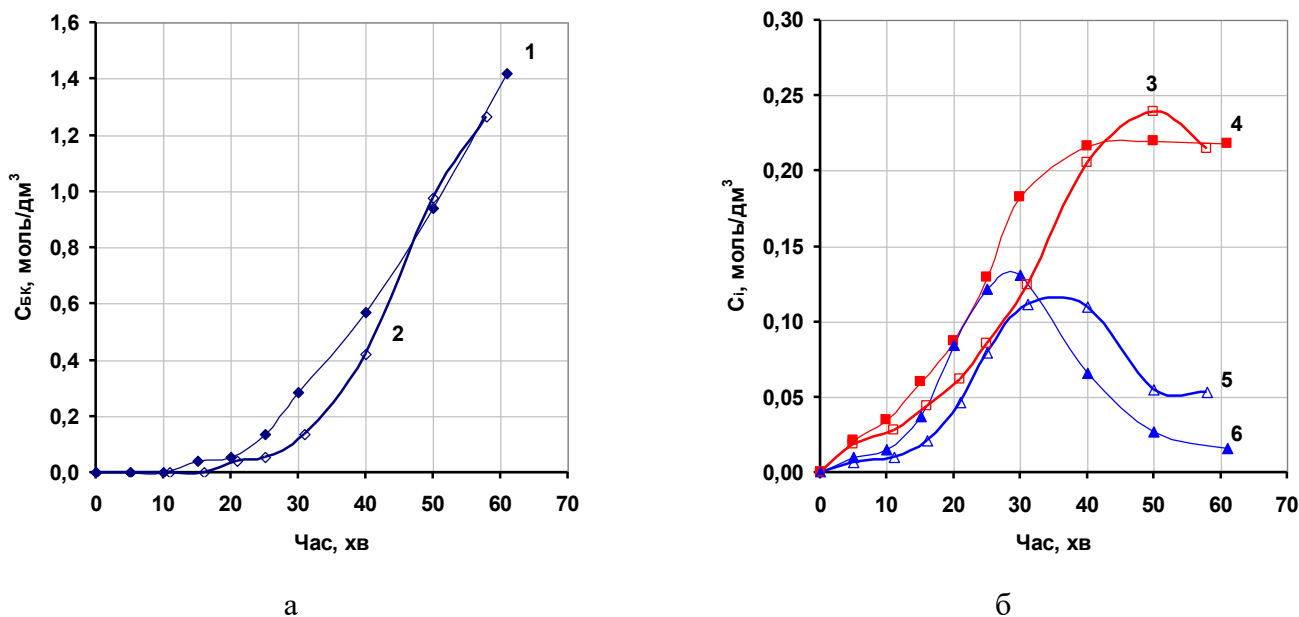


Рис. 5. Залежність концентрації продуктів окиснення від часу: 1, 2 – бензойна кислота; 3, 4 – бензальдегід, 5, 6 – бензиловий спирт; 1, 3, 5 – без ультразвуку; 2, 4, 6 – під дією ультразвуку. Температура – 433 К. Тиск – 0,4 МПа.

Підвищення тиску в реакторі до 0,7 МПа суттєво впливає на перебіг звукохімічної реакції окиснення. Зокрема під дією ультразвуку значно

знижується максимальна концентрація бензальдегіду і, насамперед, вміст бензойної кислоти, який перестає збільшуватися з 55 хв (рис. 6).

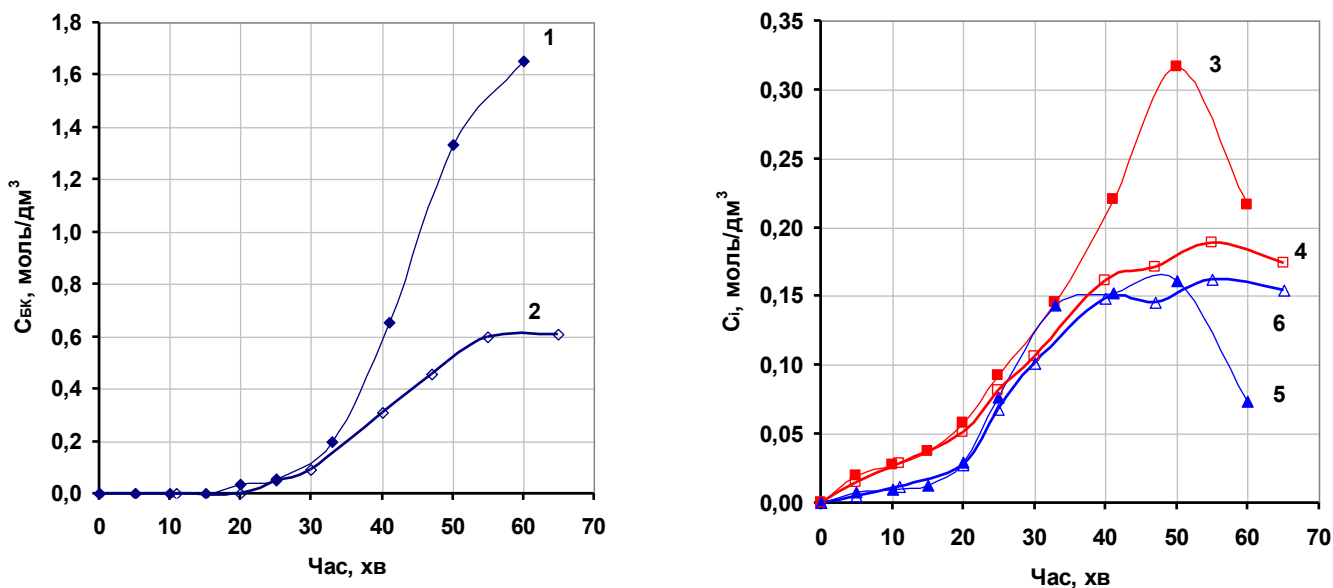


Рис. 6. Залежність концентрації продуктів окиснення від часу: 1, 2 – бензойна кислота; 3, 4 – бензальдегід, 5, 6 – бензиловий спирт; 1, 3, 5 – без ультразвуку; 2, 4, 6 – під дією ультразвуку (433 К, 0,7 МПа).

Залежність конверсії толуєну від часу за різних температури та тиску добре корелює з відповідною залежністю швидкості реакції окиснення від цих параметрів (рис. 7). Зокрема різниця між конверсією толуєну в процесі його каталітичного окиснення без ультразвуку та під дією кавітації зі зниженням температури від 433 до 413 К за тиску 0,4 МПа збільшується (рис. 7, а). За високого тиску (0,7 МПа) з підвищенням тем-

ператури інтенсивність перетворення толуєну під дією ультразвуку також знижується (рис. 7, б), що узгоджується із встановленою залежністю швидкості реакції від тиску і температури.

Застосування ультразвуку в процесі каталітичного окиснення толуєну лише в окремих випадках дає змогу підвищити більш ніж на 4% абсолютне значення конверсії вуглеводню без збільшення концентрації каталізатора. Як видно з

рис. 7, за температури 423 К, тиску 0,7 МПа та відсутності дії ультразвуку каталітичне окиснення толуену гальмується при досягненні конверсії

вуглеводню приблизно 11%, а в полі акустичних коливань рівень його граничної конверсії перевищує 15%.

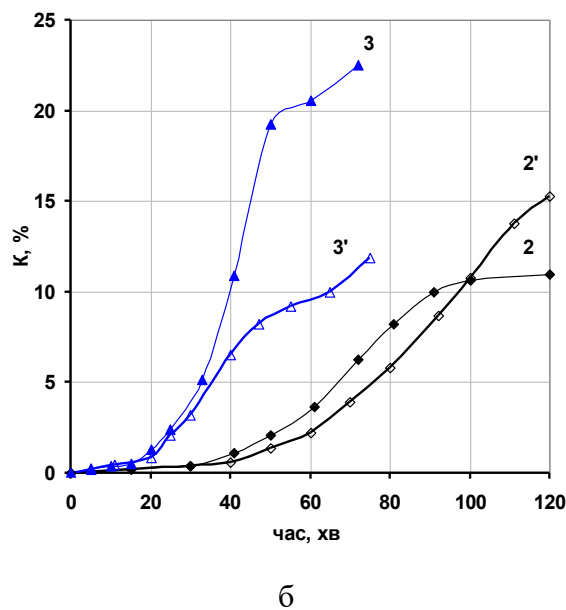
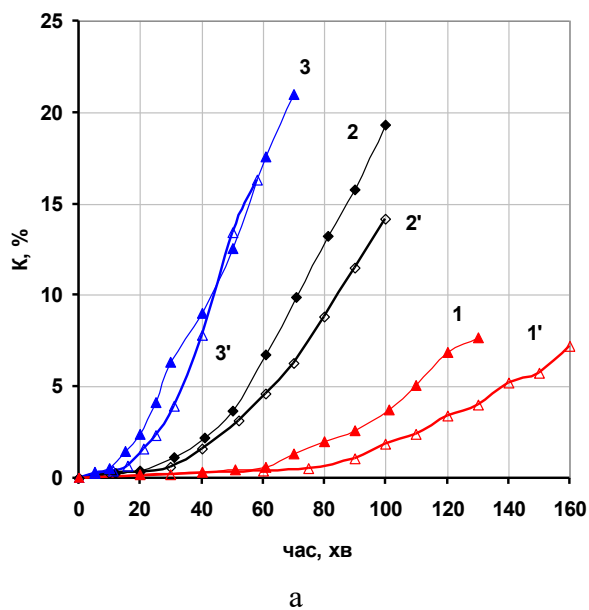


Рис. 7. Залежність конверсії толуену від часу за різної температури реакції окиснення: 1, 1' – 413 К; 2, 2' – 423 К; 3, 3' – 433 К; 1, 2, 3 – без ультразвуку; 1', 2', 3' – під дією ультразвуку. Тиск: а – 0,4 МПа; б – 0,7 МПа.

Як видно з табл. 1–3, ультразвук впливає на значення концентрацій усіх продуктів реакції. Співвідношення між ними в звукохімічній реакції

та в реакції окиснення за відсутності ультразвуку залежить від температури та тиску.

Таблиця 1. Залежність складу продуктів і швидкості каталітичного окиснення толуену від температури*

Т, К	УЗ	Час, хв	Конверсія, %	Концентрація продуктів, моль·дм ⁻³			Селективність, %		
				БК	БА	БС	БК	БА	БС
413	–	80	2,03	0,052	0,078	0,062	27,3	40,6	32,1
	УЗ	100	1,86	0,048	0,073	0,054	27,6	41,4	31,0
423	–	41	2,04	0,053	0,071	0,068	27,6	36,9	35,5
	УЗ	45	2,00	0,051	0,072	0,066	27,0	38,2	34,8
433	–	20	2,00	0,048	0,073	0,067	25,8	38,6	35,6
	УЗ	20	1,85	0,045	0,069	0,061	25,6	39,6	34,8
438	–	10	2,08	0,048	0,076	0,072	24,7	38,8	36,5
	УЗ	10	1,54	0,041	0,073	0,044	28,1	41,5	30,4
413	–	120	6,90	0,357	0,176	0,107	53,5	28,9	17,6
	УЗ	160	7,25	0,434	0,172	0,077	63,6	25,2	11,2
423	–	61	6,50	0,325	0,176	0,107	53,5	28,9	17,6
	УЗ	70	6,73	0,375	0,183	0,075	59,2	28,9	11,9
433	–	30	6,34	0,284	0,182	0,131	47,6	30,5	21,9
	УЗ	35	5,90	0,259	0,173	0,124	46,6	31,1	22,3
438	–	20	5,61	0,234	0,186	0,108	44,3	35,2	20,5
	УЗ	35	5,24	0,203	0,162	0,129	41,1	32,8	26,3

*Тиск 0,4 МПа, $[\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 3,0 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³

Зокрема за тиску 0,4 МПа і конверсії толуену ~2% концентрації продуктів звукохімічного окиснення є нижчими, ніж відповідні концентрації продуктів, досягнуті за відсутності дії ультразвуку (табл. 1). Водночас, за вищої конверсії вуглеводню (~6–7%) при 413 К для звукохімічного окиснення толуену спостерігається суттєво вища концентрація бензойної кислоти і, відповідно, нижча концентрація бензилового спирту. Концентрація бензальдегіду в обох випадках однакова. З підвищенням температури до 438 К концентрація бензойної кислоти в продуктах окиснення толуену під дією ультразвуку, навпаки, є нижчою, як і концентрація бензальдегіду, а концентрація бензилового спирту – вищою. Це також корелює зі значеннями селективностей продуктів окиснення, розрахованих на конверсію толуену ~6–7%: за температури 413–423 К селективність за бензойною кислотою в

звукохімічній реакції є на 6–10 % вищою, а селективність за бензиловим спиртом, навпаки, на 7–8% нижчою (табл. 1).

З підвищенням тиску вплив ультразвуку також змінюється залежно від глибини перебігу та температури процесу на реакцію гомогенно-каталітичного окиснення толуену і більш помітно виявляється за вищих значень конверсії вуглеводню за температури 423 К, порівняно з 433 К (табл. 2 і 3). Загалом при 423 К і нижчих значень тиску, концентрація бензойної кислоти в продуктах реакції та селективність її утворення є вищою для звукохімічної реакції та, відповідно, обернені закономірності спостерігаються для бензилового спирту. На різницю між концентрацією і селективністю утворення бензальдегіду в звукохімічній реакції та за умови окиснення толуену без ультразвуку зміна тиску практично не впливає.

Таблиця 2. Залежність складу продуктів та швидкості каталітичного окиснення толуену від тиску*

Тиск, МПа	УЗ	Час, хв	Конверсія, %	Концентрація продуктів, моль·дм ⁻³			Селективність, %		
				БК	БА	БС	БК	БА	БС
0,3	–	40	1,95	0,048	0,073	0,063	26,3	39,4	34,3
	УЗ	40	1,78	0,045	0,067	0,056	26,6	40,1	33,3
0,4	–	41	2,04	0,053	0,071	0,068	27,6	36,9	35,5
	УЗ	45	2,00	0,051	0,072	0,066	27,0	38,2	34,8
0,6	–	40	1,69	0,045	0,066	0,044	28,9	42,4	28,7
	УЗ	50	1,66	0,041	0,069	0,047	26,0	44,1	29,9
0,7	–	50	2,08	0,056	0,078	0,062	28,7	39,8	31,4
	УЗ	60	2,22	0,064	0,081	0,064	30,6	38,9	30,5
0,8	–	50	2,12	0,056	0,080	0,064	28,1	39,9	32,0
	УЗ	50	2,18	0,060	0,081	0,064	29,3	39,7	31,1
0,3	–	60	5,91	0,276	0,175	0,105	49,6	31,5	18,9
	УЗ	65	5,94	0,298	0,171	0,101	52,3	30,0	17,6
0,4	–	61	6,50	0,325	0,176	0,107	53,5	28,9	17,6
	УЗ	70	6,73	0,375	0,183	0,075	59,2	28,9	11,9
0,6	–	60	5,97	0,261	0,158	0,144	46,4	28,0	25,6
	УЗ	80	6,69	0,354	0,173	0,103	56,1	27,4	16,4
0,7	–	72	6,25	0,310	0,149	0,131	52,6	25,2	22,2
	УЗ	80	6,78	0,284	0,149	0,112	52,2	27,2	20,5
0,8	–	70	6,52	0,320	0,157	0,137	52,1	25,6	22,3
	УЗ	70	5,94	0,296	0,152	0,112	52,8	27,3	20,0

*Температура 423 К. $[\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 3.0 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³

Таблиця 3. Залежність складу продуктів та швидкості каталітичного окиснення толуену від тиску*

Тиск, МПа	УЗ	Час, хв	Конверсія, %	Концентрація продуктів, моль·дм ⁻³			Селективність, %		
				БК	БА	БС	БК	БА	БС
0,4	–	20	2,00	0,048	0,073	0,067	25,8	38,6	35,6
	УЗ	20	1,85	0,045	0,069	0,061	25,6	39,6	34,8
0,5	–	20	2,05	0,051	0,074	0,068	26,2	38,5	35,3
	УЗ	25	2,01	0,052	0,071	0,066	27,6	37,7	34,7
0,6	–	20	2,18	0,052	0,080	0,074	25,4	38,7	35,9
	УЗ	25	1,50	0,041	0,057	0,044	28,9	40,2	30,9
0,7	–	25	2,39	0,056	0,092	0,077	25,0	40,9	34,1
	УЗ	25	2,10	0,048	0,081	0,068	24,5	41,2	34,3
0,8	–	25	2,64	0,072	0,092	0,086	28,7	36,9	34,3
	УЗ	31	2,35	0,060	0,085	0,076	27,1	38,4	34,5
0,4	–	30	6,34	0,284	0,182	0,131	47,6	30,5	21,9
	УЗ	35	5,90	0,259	0,173	0,124	46,6	31,1	22,3
0,5	–	30	6,60	0,305	0,175	0,142	49,0	28,2	22,8
	УЗ	40	6,39	0,304	0,169	0,130	50,5	28,0	21,5
0,6	–	30	6,75	0,325	0,167	0,144	51,1	26,3	22,6
	УЗ	40	6,60	0,319	0,172	0,131	51,3	27,6	21,1
0,7	–	35	7,14	0,320	0,189	0,164	47,6	28,1	24,3
	УЗ	40	6,56	0,308	0,162	0,148	49,8	26,2	24,0
0,8	–	40	6,87	0,335	0,165	0,147	51,7	25,5	22,8
	УЗ	45	6,81	0,342	0,159	0,1404	53,3	24,8	21,9

*Температура 433 К, $[\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 3,0 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³

Одержані результати дають змогу зробити припущення, що нижча швидкість гомогенно-каталітичного окиснення толуену під дією ультразвуку на початковій стадії процесу та різний вплив ультразвуку на швидкість окиснення на глибших стадіях процесу і на селективності утворення продуктів реакції вказують, що його роль пов'язана, насамперед, зі змінами закономірностей перетворень комплексів каталізатор–інтермедіат.

Висновки

Встановлено, що залежність закономірностей рідиннофазного гомогенно-каталітичного окиснення толуену як за відсутності, так і під дією ультразвуку від умов процесу має складний характер. Встановлено, що між температурою процесу і тиском існує тісний взаємозв'язок, який визначає швидкість накопичення та склад продуктів реакції і значення граничної конверсії толуену.

Показано, що збільшення швидкості каталітичного окиснення толуену під дією акустичних коливань, порівняно з його окисненням без ультразвуку, відбувається за тиску, близького до критичного в реакційній системі, зокрема – за 0,3 МПа (температура 423 К) та 0,4 МПа (433 К). Підвищення тиску понад певну величину веде до

гальмування окиснення вуглеводню та до зменшення його граничної конверсії, внаслідок дезактивації каталізатора побічними продуктами реакції.

Література

1. Kesavan L., Tiruvalam R., Ab Rahim M. H., bin Saiman M. I., Enache D. I., Jenkins R. L., Dimitratos N., Lopez-Sanchez J. A., Taylor S. H., Knight D. W., Kiely C. J., Hutchings G. J. Solvent-Free Oxidation of Primary Carbon-Hydrogen Bonds in Toluene Using Au-Pd Alloy Nanoparticles. *Science*. 2011. **331**(6014). 195-199.
2. Ding H. L., Zeng L. P. Highly Efficient Oxidation of Toluene to Benzoic Acid Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide and Oxime in PEG-1000-based dicationic ionic liquid. *Adv. Mater. Res.* 2013. **709**. 74-79.
3. Zhou W., Sun C., Xu S., Hu B. Metallo-deuteroporphyrin as a novel catalyst for p-xylene oxidation using molecular oxygen. *Inorg. Chim. Acta*. 2012. **382**. 167-170.
4. Li X., Yang L. Liquid-phase oxidation of toluene to benzoic acid over manganese oxide catalyst. *Adv. Mater. Res.* 2013. **750-752**. 1822-1825.

5. Назимок В. Ф., Овчинников В. И., Потехин В.М. *Жидкофазное окисление алкилароматических углеводородов*. Химия. Москва. 1984. 240 с.
6. Hoorn, J. A. A., van Soolingen, J., Versteeg, G. F. Modelling toluene oxidation: Incorporation of mass transfer phenomena. *Chem. Eng. Res. Des.* 2005. **83**(2). 187-195.
7. Шевчук Л. І., Старчевський В. Л. *Кавітація. Фізичні, хімічні, біологічні та технологічні аспекти: монографія*. Видавництво Львівської політехніки. Львів. 2014. 376 с.
8. Reutsky V. V., Hrynychuk Yu. M., Olijnyk L. P. Improvement Of Homogeneous Catalytic Process of Oxidation of Alkylaromatic Compounds by Combination of Binary Catalytic Systems and Ultrasound Treatment, *Chemistry, technology and application of substances*. 2018, **1**(1). 54-58.
9. Sukhatskiy Yu.V., Znak Z.O., Zin O.I. Cavitation and its Combinations with other Advanced Oxidation Processes in Phenol Wastewater Treatment: A Review. *Vopr. Khim. Khim. Tekhnol.* 2020. **4**. 16-30.
10. Falyk T., Shevchuk L., Nykulyshyn I., Melnyk S. Research of the effects of various gases on cavitation-based removal of organic pollutants from distillery wastewater. *East.-Eur. J. Enterp. Technol.* 2017. **3/10**(87). 56-62.
11. Fallah A., Kamran-Pirzaman A., Gholipour Zanjani N. The Sono-Physical Effect of Cavitation Bubbles on Homogeneous Catalyzed Biodiesel Production. *Biomass Convers. Biorefin.* 2021.
12. Бойченко С. В., Яковлева А. В., Целіщев О. Б., Ланецький В. Г., Кудрявцев С.О., Лорія М. Г., Семенюк А. А., Lejda Kazimierz. Модифікація автомобільних бензинів біоетанолом у кавітаційному полі. *Каталіз та нафтохімія*, 2020. №30. 56-65.
13. Li X., Xu J., Wang F., Gao J., Zhou L., Yang G. Direct Oxidation of Toluene to Benzoic Acid with Molecular Oxygen over Manganese Oxides. *Catal. Lett.* 2006. **108**(3-4). 137-140.
14. Прокофьев К. В., Калинина Л. Д., Суворов Б. В., Кириченко Г. С. О реакционной способности ди- и триметилбензолов при жидкофазном окислении молекулярным кислородом. *Нефтехимия*. 1978. **18**(4). 628-633.
15. Мокрый, Е. Н., Мельник С. Р., Реутский В. В. Окисление метилбензолов в поле ультразвуковых волн. *Теоретическая и экспериментальная химия*. 1998. **34**(2). 26-129.
2. Ding H. L., Zeng L. P. Highly Efficient Oxidation of Toluene to Benzoic Acid Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide and Oxime in PEG-1000-based dicationic ionic liquid. *Adv. Mater. Res.* 2013. **709**. 74-79.
3. Zhou W., Sun C., Xu S., Hu B. Metallo-deuteroporphyrin as a novel catalyst for p-xylene oxidation using molecular oxygen. *Inorg. Chim. Acta.* 2012. **382**. 167-170.
4. Li X., Yang L. Liquid-phase oxidation of toluene to benzoic acid over manganese oxide catalyst. *Adv. Mater. Res.* 2013. **750-752**. 1822-1825.
5. Nazimok V., Ovchinnikov V. and Potehin V.: *Zhidkofaznoe Okislenie Alkilaromateskikh Uglevodorodov*. Khimiya. Moscow. 1984. 240. [in Russian].
6. Hoorn, J. A. A., van Soolingen, J., Versteeg, G. F. Modelling toluene oxidation: Incorporation of mass transfer phenomena. *Chem. Eng. Res. Des.* 2005. **83**(2). 187-195.
7. Shevchuk L. I., Starchevskiy V. L. *Kavitatsiia. Fizychni, khimichni, biolohichni ta tekhnolohichni aspekty: monohrafiia*. Vydavnytstvo Lvivskoi politekhniki. Lviv. 2014. 376. [in Ukrainian].
8. Reutsky V. V., Hrynychuk Yu. M., Olijnyk L. P. Improvement Of Homogeneous Catalytic Process of Oxidation of Alkylaromatic Compounds by Combination of Binary Catalytic Systems and Ultrasound Treatment. *Chemistry, technology and application of substances*. 2018. **1**(1). 54-58.
9. Sukhatskiy Yu.V., Znak Z.O., Zin O.I. Cavitation and its Combinations with other Advanced Oxidation Processes in Phenol Wastewater Treatment: A Review. *Vopr. Khim. Khim. Tekhnol.* 2020. **4**. 16-30.
10. Falyk T., Shevchuk L., Nykulyshyn I., Melnyk S. Research of the effects of various gases on cavitation-based removal of organic pollutants from distillery wastewater. *East.-Eur. J. Enterp. Technol.* 2017. **3/10**(87). 56-62.
11. Fallah A., Kamran-Pirzaman A., Gholipour Zanjani N. The Sono-Physical Effect of Cavitation Bubbles on Homogeneous Catalyzed Biodiesel Production. *Biomass Convers. Biorefin.* 2021.
12. Boichenko S. V., Yakovlieva A. V., Tselishchev O. B., Lanetskiy V. H., Kudriavtsev S.O., Loria M. H., Semeniuk A. A., Lejda Kazimierz. Modyfikatsiia avtomobilnykh benzyniv bioetanolom u kavitatsiinomu poli. *Kataliz ta naftokhimiia*. 2020. **30**. 56-65. [in Ukrainian].
13. Li X., Xu J., Wang F., Gao J., Zhou L., Yang G. Direct Oxidation of Toluene to Benzoic Acid

References

1. Kesavan L., Tiruvalam R., Ab Rahim M. H., bin Saiman M. I., Enache D. I., Jenkins R. L., Dimitratos N., Lopez-Sanchez J. A., Taylor S. H., Knight D. W., Kiely C. J., Hutchings G. J.

- with Molecular Oxygen over Manganese Oxides. *Catal. Lett.* 2006. **108**(3-4). 137-140.
14. Prokof'ev K. V., Kalinina L. D., Suvorov B. V., Kirichenko G. S. O reakcionnoj sposobnosti di-i trimetilbenzolov pri zhidkofaznom okisnenii molekulyarnym kislom. *Neftekhimiya*. 1978. **18**(4). 628-633. [in Russian].
15. Mokryj, E. N., Mel'nik S. R., Reutskij V. V. Okislenie metilbenzolov v pole ul'trazvukovyh voln. *Teor. Eksp. Khim.* 1998. **34**(2). 26-129. [in Russian].

Надійшла до редакції 01.11.2021 р.

Homogeneous catalytic oxidation of toluene under the ultrasonic action

S.R. Melnyk, V.V. Reutskyi, Yu.R. Melnyk

*Lviv Polytechnic National University, str. S. Bandery 13, Lviv, 79013, Ukraine
Stepan.R.Melnyk@lpnu.ua, Victor.V.Reutskyi@lpnu.ua, Yurii.R.Melnyk@lpnu.ua*

The regularities of toluene catalytic oxidation with molecular oxygen catalyzed by cobalt (II) acetate in a liquid phase under the ultrasonic action have been researched. It was found a close relationship between the temperature and pressure of the oxidation process. The relationship determines the reaction rate, the reaction products composition, and the toluene limiting conversion value. It was found that the ratio between a sonochemical reaction rate and a toluene oxidation reaction rate without ultrasonic action increases with increasing the reaction temperature both at the process initial stage and higher values of hydrocarbon conversion. Simultaneously, an increase in the rate of toluene oxidation reaction under the ultrasonic action was detected only at a temperature of 430–438 K and a pressure of 0.4 MPa. Under all other conditions the rate of sonochemical reaction is lower than the toluene oxidation rate without ultrasonic action. An extreme reaction rate dependence of the homogeneous catalytic toluene oxidation on pressure at constant temperature was revealed. It is established that the reaction rate decreases with pressure increasing under the ultrasonic action more significantly the higher the reaction temperature is. In general the sonochemical reaction rate is lower than the rate of catalytic toluene oxidation. It was shown that ultrasound affects the concentrations of all reaction products. The relationship between the product concentrations obtained in the sonochemical reaction and in the toluene oxidation reaction without ultrasonic treatment depends on temperature and pressure. It is established that the main changes in the quantitative composition of oxidation products are to increase/decrease the benzoic acid and benzyl alcohol concentrations under the ultrasonic action. The decrease in the sonochemistry reaction rate of toluene catalytic oxidation at the reaction initial stage and its simultaneous increase at higher values of hydrocarbon conversion, as well as changes in the reaction products selectivities, and the ultrasonic effect on the toluene limiting conversion indicate that the cavitation affects on the changes in the regularities of catalyst-intermediate complexes transformations.

Keywords: oxidation, toluene, benzoic acid, benzaldehyde, benzyl alcohol, catalyst, ultrasound, cavitation