

З. Г. Піх, Р. В. Небесний, С. І. Винницька
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології органічних продуктів

СУМІСНЕ ОКИСНЕННЯ НЕНАСИЧЕНОГО АЛЬДЕГІДУ ТА ОЛЕФІНУ

© Піх З. Г., Небесний Р. В., Винницька С. І., 2017

Досліджено закономірності сумісного окиснення ненасиченого альдегіду та олефіну молекулярним киснем та перкислотами і показана можливість сумісного одержання насиченої кислоти та оксиду алкану. Встановлений вплив співвідношення реагентів, температури та каталізатора на ступінь конверсії реагентів і селективність утворення ненасиченої кислоти та оксиду алкану під час окиснення суміші субстратів киснем. Проведено порівняння результатів окиснення суміші ненасиченого альдегіду та олефіну киснем та перкислотою. Показано, що за сумісного окиснення ненасиченого альдегіду та олефіну киснем та перкислотою зростає селективність утворення ненасиченої кислоти.

Ключові слова: окиснення, ненасичений альдегід, олефін, перкислота, кисень.

Z. G. Pikh, R. V. Nebesnyi, S. I. Vynnytska

COMBINED OXIDATION OF UNSATURATED ALDEHYDE AND OLEFIN

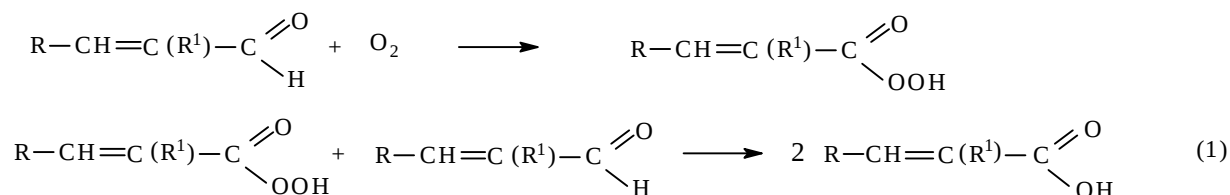
© Pikh Z. G., Nebesnyi R. V., Vynnytska S. I., 2017

Regularities of the compatible oxidation of unsaturated aldehyde and olefin by molecular oxygen and peracids were studied. The influence of the ratio of reagent, temperature and catalysts on conversion of reagent and selectivity of the unsaturated acid and alkane oxide formation are determined. Comparison of the results combined oxidation of unsaturated aldehyde and olefin by oxygen and and peracids. It is show that in condition of combined oxidation of unsaturated aldehyde and olefin by molecular oxygen and peracid increase selectivity of formation of unsaturated acid.

Key words: oxidation, unsaturated aldehyde, olefin, peracid, oxygen

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. За рідиннофазного окиснення ненасичених альдегідів акролеїнового ряду молекулярним киснем селективність утворення ненасиченої кислоти становить 35–42 % за конверсії альдегіду 40 %. Робота встановлює причини низької селективності утворення ненасиченої кислоти за рідиннофазного окиснення ненасичених альдегідів молекулярним киснем та пошуку шляхів її покращення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Утворення ненасиченої кислоти під час окиснення ненасичених альдегідів киснем відбувається за взаємодії альдегіду з відповідною перкислотою, яка є первинним проміжним молекулярним продуктом [1]:



Утворення побічних продуктів під час окиснення ненасичених альдегідів молекулярним киснем відбувається на радикальних стадіях реакції [2, 3], а реакція (1) приймається як така, що відбувається без побічних продуктів. Таке твердження справедливе для окиснення насичених альдегідів, для яких реакція (1) справді відбувається з високою селективністю. Однак ми модельно досліджували реакцію ненасичених альдегідів з перкислотами і переконливо показано, що селективність утворення ненасиченої кислоти не перевищує 85 % [4]. Це наштовхнуло на думку шукати шляхи покращення селективності, впливаючи саме на цю стадію. Сумісне окиснення ненасиченого альдегіду і олефіну перкислотами раніше не вивчалось, а сумісне окиснення альдегіду і ненасиченої сполуки киснем вивчалось на прикладі сумісного окиснення ацетальдегіду і стиrolу [5] як шлях інтенсифікації епоксидування олефіну.

Мета роботи – вивчити закономірності окиснення окремо ненасиченого альдегіду киснем, ненасиченого альдегіду перкислотами та сумісного окиснення ненасиченого альдегіду та олефіну киснем і перкислотою. Виявити взаємний вплив реакцій альдегід : перкислота (реакція Байєра-Віллігера) та олефін : перкислота (реакція Прилежаєва) і пошук умов покращення селективності утворення ненасиченої кислоти за сумісного окиснення.

Виклад основного матеріалу і обговорення результатів. При окисненні ненасиченого альдегіду киснем поряд з ненасиченою кислотою утворюється ряд побічних продуктів (рис. 1). Порівняння цих результатів з даними про окиснення ненасичених альдегідів перкислотами показує, що частина з цих продуктів є аналогічною (форміат ненасиченого спирту, епоксид форміату, насичені кислоти). Це вказує на те, що при окисненні ненасичених альдегідів киснем утворення побічних продуктів відбувається на радикальних та молекулярних стадіях (за реакцією ненасиченого альдегіду з перкислотою).

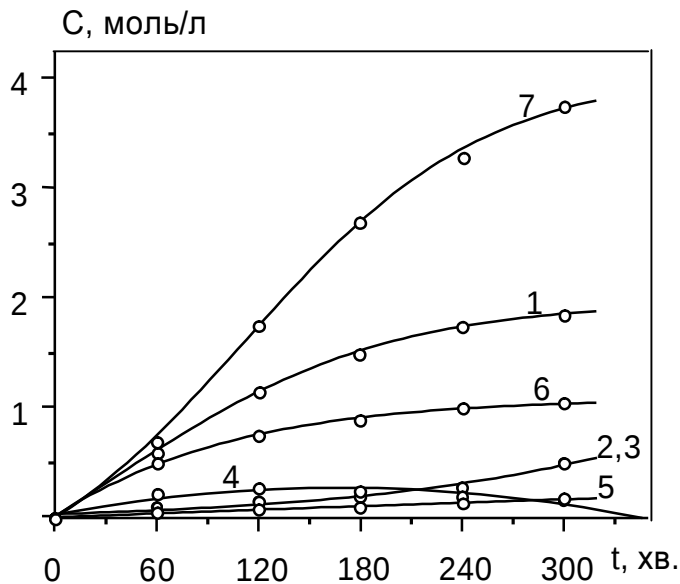


Рис. 1. Кінетичні криві нагромадження продуктів за окиснення 2-етилпропеналю киснем:

1 – 2-етилпропенова кислота; 2 – пропіонова кислота;
3 – мурашина кислота; 4 – 1-етеніл-1-форміат; 5 – 1-етил-1,2-епоксиетилформіат;
6 – пероксиди; 7 – загальна кислотність. Температура – 303 К

Частина перкислоти, яка утворюється на проміжних стадіях окиснення альдегіду киснем, витрачається неселективно – на реакції утворення форміату, його епоксидування та утворення

насичених кислот. Селективність утворення ненасиченої кислоти за конверсії альдегіду 43 % становить 42 %.

Вивчено сумісне окиснення ненасиченого альдегіду та олефіну перкислотою. Криві витрати реагентів та нагромадження ненасиченої кислоти та оксиду октану за сумісного окиснення 2-етилпропеналю та октену-1 пероцтовою кислотою показано на рис. 2, а числові дані про витрату реагентів та нагромадження продуктів наведені у табл. 1. З цих даних бачимо, що селективність утворення оксиду на прореагований октен становить 94,2 %, а селективність утворення ненасиченої кислоти на прореагований альдегід – 92,1 %, сумарна селективність для обох продуктів на прореаговану перкислоту (відношення суми кількості утворених ненасиченої кислоти та оксиду октену до кількості витраченої перкислоти) – 91 %. Отже, за сумісного окиснення олефіну та ненасиченого альдегіду перкислотою зростає селективність утворення ненасиченої кислоти порівняно з окремим окисненням ненасиченого альдегіду перкислотою, де селективність не перевищує 85 % [4].

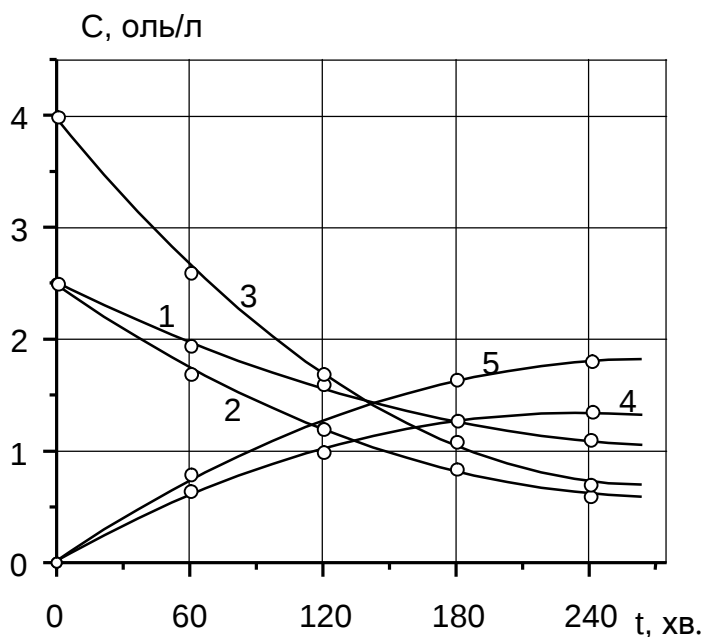


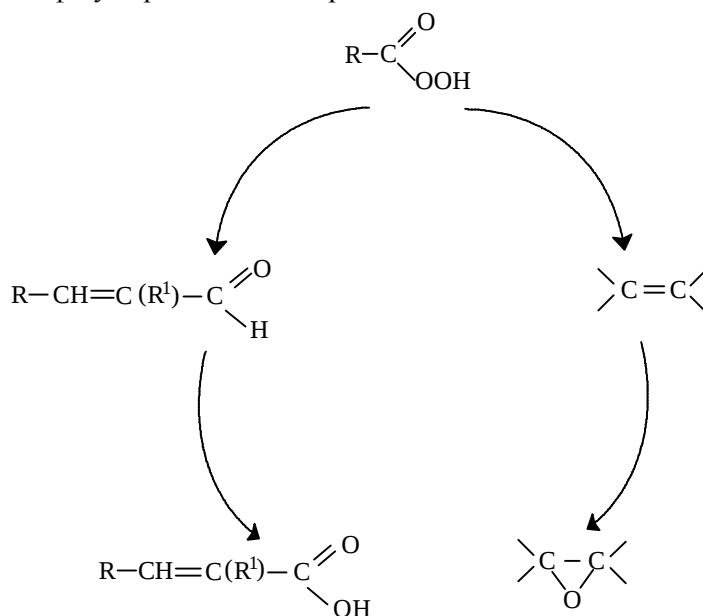
Рис. 2. Кінетичні криві витрати 2-етилпропеналю (1), октену-1 (2), перкислоти (3) та нагромадження 2-етилпропенової кислоти (4) і оксиду октену (5) за сумісного окиснення альдегіду і олефіну пероцтовою кислотою в оцтовій кислоті. $t = 303\text{ K}$

Таблиця 1

Результати сумісної взаємодії 2-етилпропеналю і октену-1 з пероцтовою кислотою (з умови рис. 2)

Учасники реакції	Початкова концентрація, моль/л	Концентрація за 240 хв, моль/л	Зміна концентрації, моль/л	Ступінь конверсії	Селективність на витрачений реагент, %
Надкислота	4.0	0.61	3.39	0,85	-
Октен	2.5	0.59	1.91	0,77	-
Етилакролеїн	2.5	1.10	1.40	0.56	-
Оксид октену	—	1.80	1.80	-	94,2
Етилакрилова к-та	—	1.29	1.29	-	92,1

Це пояснюється тим, що в умовах конкуренції за молекулу перкислоти з боку олефіну та ненасиченого альдегіду зменшується кількість побічних продуктів окиснення альдегіду. Сумісне окиснення альдегіду і олефіну перкислотою зображено на схемі:



Таблиця 2

Результати експериментів з сумісного окислення 2-етилпропеналю та октену-1 киснем

№ з/п	Реагенти/ каталізатор	Початкова концентрація, (моль/л)	Температура, К	Конверсія альдегіду X_A	Конверсія олефіну $X_{ол}$	Селективність $S^A_{ЕАК}$, %
1	ЕА	10.1	303	0.33		65
2	ЕА, октен	6.74 2.13	303	0.34	0.16	77
3	ЕА, октен	5.05 3.19	303	0.30	0.20	77
4	ЕА, октен	5.05 3.19	313	0.49	0.24	73.5
5	ЕА, октен	5.05 3.19	318	0.53	0.41	71
6	ЕА, октен, $Co(Ac)_2$	5.05 3.19	303	0.49	0.25	66
7	ЕА, октен, $Mn(Ac)_2$	5.05 3.19	303	0.46	0.20	69
8	ЕА, октен, Li_2HPO_4	5.05 3.19	303	0.47	0.22	67.5

Вивчено сумісне окиснення ненасиченого альдегіду та олефіну молекулярним киснем. Досліджувався вплив температури, співвідношення реагентів та каталізаторів на швидкість та селективність реакції. Криві нагромадження продуктів під час окиснення 2-етилпропаналя та октену-1 показано на рис. 3. Дані рисунка показують, що за сумісного окиснення альдегіду та олефіну відбуваються позитивні зміни у складі продуктів окиснення: поряд з ненасиченою кислотою утворюється оксид октану, зменшується кількість пероксидів, насичених кислот та епоксиду формиату ненасиченого спирту, вихід ненасиченої кислоти на прореагований альдегід зростає. Кількісні дані про результати сумісного окиснення ненасиченого альдегіду та олефіну у різних умовах наведено у табл. 2 (дані наведені за часу реакції 300 хв). З даних цієї таблиці бачимо, що зміна співвідношення альдегід : октен (досліди 2, 3) мало впливає на селективність утворення ненасиченої кислоти та ступінь конверсії альдегіду та олефіну. Селективність утворення в обох дослідках становить 77 %.

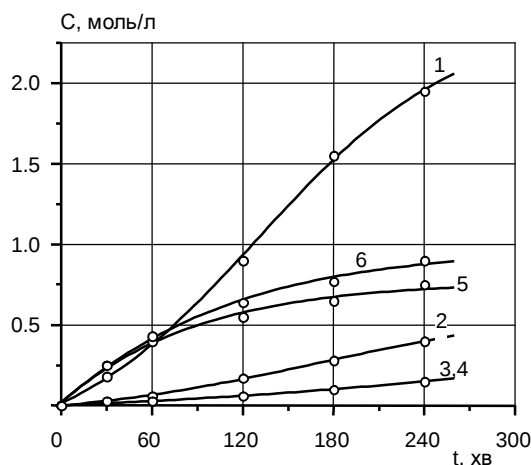
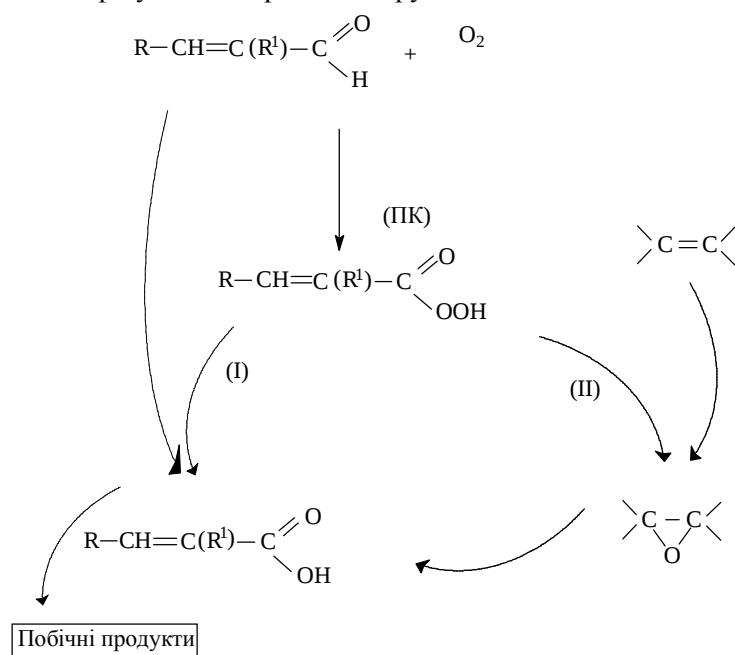


Рис. 3. Кінетичні криві нагромадження продуктів під час окислення 2-етилпропеналю киснем у присутності октену-1: 1–2-етилпропенова кислота; 2– 1-етил-етеніл-1-форміат; 3 – пропіонова кислота; 4 – мурашина кислота; 5 – пероксиди; 6 – оксид октену. Температура – 303 К

За збільшення температури (досліди 3–5) зростає ступінь конверсії альдегіду (до 53 %) та олефіну (до 41 %), однак при цьому спостерігається зменшення селективності утворення ненасиченої кислоти (71 % за 318 К). Присутність каталізатора $\text{Co}(\text{Ac})_2$ – дослід 6, $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ – дослід 7, Li_2HPO_4 – дослід 8) приводить до збільшення конверсії альдегіду за незмінної конверсії олефіну, однак при цьому збільшується кількість побічних продуктів та зменшується селективність утворення ненасиченої кислоти (до 66 %).

Узагальнюючи результати про сумісне окиснення ненасиченого альдегіду та олефіну киснем, можна зробити висновок про те, що в усіх випадках досягається вища селективність утворення ненасиченої кислоти та вищий ступінь конверсії альдегіду порівняно з окисненням чистого альдегіду. Безумовною перевагою сумісного окиснення ненасиченого альдегіду та олефіну є одночасне одержання двох цінних мономерів – ненасиченої кислоти та оксиду алкану.

Ефект підвищення селективності для ненасиченої кислоти в умовах окиснення ненасиченого альдегіду в присутності олефіну можна продемонструвати такою схемою:



На радикальних стадіях окиснення утворюється ненасичена перкислота (ПК), за участі якої далі утворюються кінцеві продукти. За окиснення чистого альдегіду реалізується лише маршрут I реакції: утворена перкислота реагує з молекулою альдегіду з утворенням ненасиченої кислоти та побічних продуктів (при цьому перкислота витрачається як на утворення ненасиченої кислоти, так і на утворення побічних продуктів – форміатів ненасичених спиртів, їх епоксидів, ненасичених кислот). В умовах сумісного окиснення ненасиченого альдегіду та олефіну утворена перкислота витрачається за двома напрямками: напрямок I – взаємодія з альдегідом, та напрямок II – взаємодія з олефіном, яка веде до утворення цільової ненасиченої кислоти та оксиду октену. Причому маршрут II витрати перкислоти є значно селективнішим (це бачимо з попередньо наведених результатів сумісного окиснення ненасиченого альдегіду та олефіну перкислотою). Підвищення селективності утворення ненасиченої кислоти пояснюється тим, що частина проміжної перкислоти бере участь у маршруті II та селективно переходить у ненасичену кислоту, крім того, в умовах конкуренції за молекулу перкислоти з боку олефіну та форміату ненасиченого спирту меншою є витрата перкислоти на утворення епоксиду форміату. У підсумку селективність для ненасиченої кислоти визначатиметься співвідношенням швидкостей витрати перкислоти за маршрутами I та II. За низьких концентрацій олефіну та низької його реакційної здатності перкислота витрачатиметься переважно за маршрутом I і селективність утворення ненасиченої кислоти наблизиться до селективності при окисненні чистого альдегіду. І навпаки, в умовах реалізації обох маршрутів витрати перкислоти селективність для ненасиченої кислоти підвищуватиметься.

Висновок. Порівняння результатів окиснення суміші ненасиченого альдегіду та олефіну киснем та перкислотою показано, що за сумісного окиснення ненасиченого альдегіду та олефіну киснем та перкислотою селективність утворення ненасиченої кислоти зростає:

- за сумісного окиснення ненасиченого альдегіду і олефіну перкислотою селективність утворення оксиду на прореагований октен становить 94.2 %, а селективність утворення ненасиченої кислоти на прореагований альдегід – 92.1 %, а сумарна селективність для обох продуктів на прореаговану перкислоту становить 91 %;

- за сумісного окиснення ненасиченого альдегіду і олефіну киснем селективність утворення оксиду на прореагований октен становить 95 %, а селективність утворення ненасиченої кислоти на прореагований альдегід – 73.5 %.

1. Піх З. Г. Механізм окиснення ненасичених альдегідів киснем / З. Г. Піх, В. Я. Самарик, О. Я. Купцевич // ДАН УССР. – 1991. – Сер. Б, № 6. – С. 121–127. 2. Pikh Z. / . Pikh Z // *Oxidation of unsaturated aldehydes by different oxidants. Chemistry and Chemical Technology.* – 2007. – Vol. 1. – No. 2. – P. 61–69. 3. Alan H. Haines / Alan H. Haines// *Method for Oxidation of Organic Compounds. Vol. 2. Alcohols, Alcohols Derivates, Alkyl Halides, Nitroalkanes, Alkyl Azides, Carbonyl Compounds, Hydroxyarenes and Aminoarenes* // Academic Press. – London, San Diego, New York, Berkly, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto, 1988. – 448 p. 4. Піх З. Г., Самарик В. Я. / Піх З. Г., Самарик В. Я. // *Окисление ненасыщенных альдегидов пероксикислотами* // ЖОрХ, 1993. – Т.29, №. 8. – С. 1553–1568. 5. Маслов С. А. Жидкофазное окисление альдегидов. *Успехи химии* / С. А. Маслов, Є. А. Блумберг. – 1976. – Т.45, Вып. 2. – С. 303–328.