

*Зинченко В.В.*

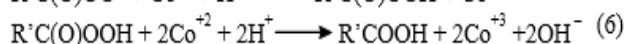
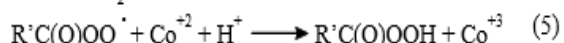
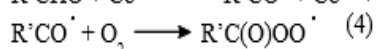
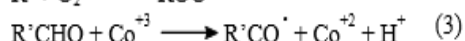
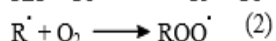
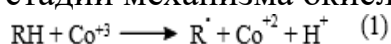
<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Россия, г. Москва, e-mail: [maruna90@bk.ru](mailto:maruna90@bk.ru)

## КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ТОЛУОЛА В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ В ПРИСУТСТВИИ КОБАЛЬТ-БРОМИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Как показывает практика, изучение механизмов жидкофазного окисления алкилбензолов кислородом воздуха крайне важно для дальнейшего применения полученных закономерностей в промышленных процессах. В связи с этим создание системы дифференциальных уравнений кинетического описания процесса жидкофазного окисления толуола (Т) на основе его механизма выступает первоочередной задачей.

Эксперименты проводились в условиях, оптимальных для окисления Т до кислоты: температура проведения процесса – 80°C растворитель – уксусная кислота (УК) CH<sub>3</sub>COOH, окислитель – кислород воздуха, катализатор – ацетат кобальта (II) Co(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, промотор – бромид калия KBr.

Как известно, на сегодняшний день нет единого представления о механизме окисления углеводородов в присутствии кобальт-бромидного катализатора. Основываясь на сведениях, известных из литературных источников [1, 2], и результатах экспериментов, проводимых в описанных выше условиях, представлен один из возможных наборов элементарных стадий механизма окисления углеводородов (рис. 1).



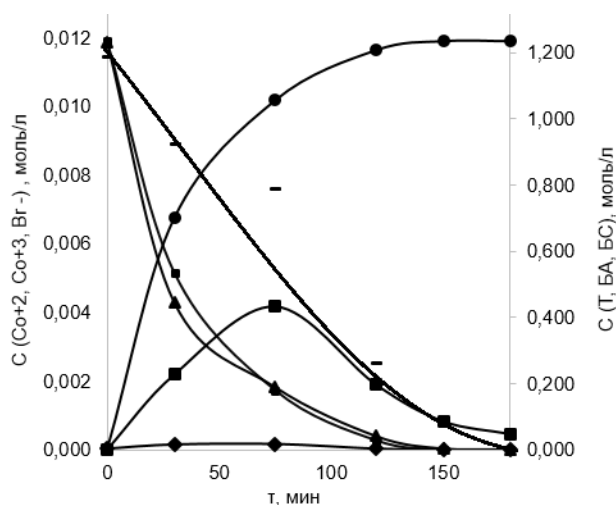
**Рис. 1.** Механизм каталитического окисления углеводородов

вовлекается в окисление ионом Co<sup>3+</sup> по стадии (3). Как видно, окисление альдегидов сопровождается накоплением трёхвалентной формы металла-катализатора независимо от типа обрыва и образованием конечного продукта – бензойной кислоты (БК).

Результаты эксперимента (рис. 2) показывают, что с расходом двухвалентной формы металла-катализатора и бромид-ионов происходит накопление трёхвалентной формы. Накопление продуктов процесса

В среде полярных растворителей, например, УК следует отметить лимитирование общей скорости процесса скоростью стадии (1). Стадия (2) приводит к образованию пероксидного радикала, который далее образует альдегид. Исходный альдегид

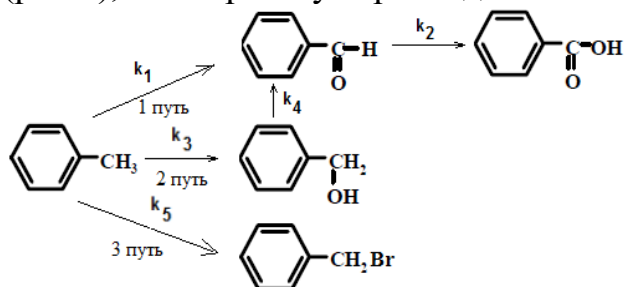
отвечает общим закономерностям подобных реакций, накопление  $Co^{+3}$



**Рис. 2.** Кинетические кривые процесса жидкофазного окисления толуола.

■  $Co^{+2}$ ; ●  $Co^{+3}$ ; ▴  $Br^-$ ; ◆ Т;  
■ БА; ◆ БС

(рис.2), то второй путь расщедования маловероятен, третий путь возможен



**Рис. 3.** Схема процесса жидкофазного окисления толуола.

$$\frac{d[T]}{dt} = -k_1 \frac{[T][Co^{3+}][Br^-]}{[Co^{2+}]}$$

$$\frac{d[BA]}{dt} = k_1[T][Br^-] \frac{[Co^{3+}]}{[Co^{2+}]} - k_2 \frac{[Co^{3+}]}{[Co^{2+}]} [BA]^2, \quad \frac{d[BK]}{dt} = k_2 \frac{[Co^{3+}]}{[Co^{2+}]} [BA]^2$$

$$\frac{d[Co^{3+}]}{dt} = k_3([Co_{кон}^{3+}] - [Co^{3+}]), \quad \frac{d[Co^{2+}]}{dt} = -\frac{d[Co^{3+}]}{dt}, \quad \frac{d[Br^-]}{dt} = k_4[Br^-]$$

Литература:

[1] Красников С.В. Синтез и свойства циклоалкил-N-,O-,S-функционализированных арен- и циклогексанкарбоновых кислот: дисс. на

идёт с той же скоростью, что и расщедование  $Co^{+2}$ . Количество бензилового спирта (БС) мало по сравнению с концентрациями других органических веществ.

При сопоставлении первичных кинетических кривых и возможных стадий механизма процесса составлена схема жидкофазного окисления Т [1] (рис. 3). Как следует из схемы, возможны три пути протекания процесса: образование БК через БА и БС и побочный путь расщедования углеводорода. Поскольку в ходе процесса образуется малое количество БС

на основании литературных данных [1], хотя в реакционной массе бензилбромид обнаружен не был. Основываясь на выбранном пути расщедования Т в БК через БА, была предложена система дифференциальных уравнений, которая адекватно описывает эксперимент:

соиск. учен. степ. доктора хим. наук. Ярославский государственный технический университет, Ярославль, 2011.

[2] Вержичинская С. В., Зинченко В. В. Кобальт-бромидная каталитическая система в ходе реакции жидкофазного окисления алкилбензолов в уксусной кислоте. Успехи в химии и химической технологии. сб. научн. трудов. М.: РХТУ им.Д.И.Менделеева // Успехи в химии и химической технологии. — Т. 12 из XXXI. — РХТУ им. Д. И. Менделеева Москва, 2017. — С. 48–50.