

УДК 547.568.1+547.533 : 66.094.373

А. ЧЕПЕЛЕВИЧ, А. ААРНА

## ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ТОЛУОЛА ДО БЕНЗИЛОВОГО СПИРТА

(Представил О. Куррет)

Бензиловый спирт используется в химической, текстильной, парфюмерной, фармацевтической, лакокрасочной промышленности [1, 2].

Основным методом получения бензилового спирта является омыление хлористого бензила водным раствором соды или щелочи [3]. Продукт, полученный таким образом, содержит примеси хлорсодержащих соединений и имеет высокую себестоимость.

Более прогрессивными являются разрабатываемые в ряде стран методы получения бензилового спирта прямым окислением толуола. При этом наряду с целевым продуктом образуется целый ряд соединений, в том числе бензойная кислота и бензальдегид. Основное затруднение всех способов, использующих прямое окисление толуола, состоит в том, что бензиловый спирт, образующийся на начальной стадии окисления и являющийся промежуточным продуктом, окисляется значительно легче, чем толуол, а применяемые катализаторы ускоряют все стадии процесса. Поиск путей увеличения выхода бензилового спирта направлен на подбор селективных катализаторов и соответствующих технологических параметров.

Процесс получения бензилового спирта окислением толуола защищен множеством патентов. Продукт получается высокого качества, но выход его на загруженный толуол обычно не превышает 2%.

Согласно [4, 5], металлы постоянной валентности иницируют образование гидроперекиси, а также служат катализатором ее разложения при окислении алкилароматических углеводородов, в частности изопропилбензола. Сообщается [6], что гетерогенные катализаторы при окислении органических соединений ускоряют только распад перекиси и не участвуют в реакциях продолжения цепи.

В настоящей работе исследована каталитическая активность ряда нерастворимых в углеводородах неорганических солей щелочноземельных металлов и их же в смеси со стеаратом марганца в процессе окисления толуола до бензилового спирта.

Марганец известен как один из наиболее активных катализаторов жидкофазного окисления, применяемый и для получения бензилового спирта. Предполагалось, что с использованием гетерогенных катализаторов на базе солей щелочноземельных металлов будет получен более высокий выход бензилового спирта и повышена селективность его образования.

Толуол ч. д. а. подвергали окислению воздухом при 180 °С и давлении 0,65 МПа. В качестве катализаторов использовали безводные соли ч. д. а. в виде порошка. Для определения влияния механической обработки гетерогенного катализатора на его активность соли щелочноземельных металлов пропускали через лабораторный дезинтегратор с четырехряд-



ными роторами при частоте вращения 167 и 300 с<sup>-1</sup> в течение 10 с. Стеарат марганца не обрабатывали.

Опыты по окислению толуола проводили на лабораторной установке периодического действия (рис. 1). В колонный барботажный реактор (4), снабженный электрообогревом, загружали 3,0 моля толуола,  $1,26 \cdot 10^{-2}$  моля соли щелочноземельного металла и  $6,4 \cdot 10^{-4}$  моля стеарата марганца. Из баллона (1) через редуктор (2) и ротаметр (3) в нижнюю часть реактора окисления непрерывно подавали воздух. Парогазовую смесь из реактора охлаждали в холодильнике (6), снабженном водяной рубашкой. Конденсат стекал в сепаратор (5), где происходило расслаивание. Органический слой возвращали в реактор, а реакционную воду выводили из процесса. Несконденсированные газы сбрасывали в атмосферу. Постоянный расход воздуха и давление в системе регулировали при помощи игольчатых вентиляей. Температуру в реакторе поддерживали постоянной с помощью автоматического регулятора (7), а контроль над ней осуществляли потенциометром (8) с термопарой. Отбор проб и выпуск реакционной смеси (оксидата) производили через вентиль в нижней части реактора. За начало опыта принимали время, когда температура в реакторе достигала заданного значения.

По ходу процесса через каждые 5 мин отбирали пробы для определения состава оксидата. Количество перекиси определяли иодометрически, кислот (бензойной) — титрованием едким натром. Содержание нейтральных соединений определяли на хроматографе ЛХМ-8МД с пламенно-ионизационными детекторами (рис. 2). Кинетика накопления бензилового спирта носит экстремальный характер. В каждом опыте брали максимальные концентрации бензилового спирта и рассчитывали селективность его образования.

Расчеты показали, что соли щелочноземельных металлов в чистом виде проявляют слабую каталитическую активность, которая существенно не изменяется после их механической обработки в дезинтеграторе (таблица). Замена катиона щелочноземельного металла в хлоридах, а

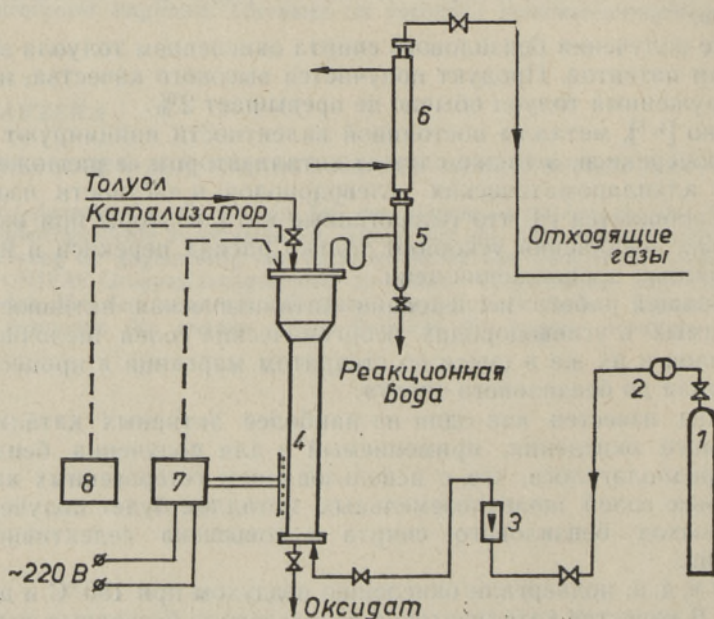


Рис. 1. Схема лабораторной установки окисления толуола: 1 — баллон со сжатым воздухом, 2 — редуктор, 3 — ротаметр, 4 — реактор окисления, 5 — сепаратор, 6 — холодильник, 7 — регулятор температуры, 8 — потенциометр.



Сопоставление эффективности солей щелочноземельных металлов и их же в смеси со стеаратом марганца при окислении толуола до бензилового спирта

Соль щелочноземельного металла	Частота вращения ротора дезинтегратора при обработке катализатора, с <sup>-1</sup>	Без стеарата марганца		Со стеаратом марганца	
		Образование бензилового спирта			
		содержание в оксидате, %	селективность, %	содержание в оксидате, %	селективность, %
Хлорид магния	—	0,23	10,1	1,67	29,3
	167	0,20	11,7	1,76	27,7
	300	0,24	9,8	1,67	28,9
Хлорид бария	—	0,13	10,5	1,76	25,8
	167	0,19	8,8	1,80	26,0
	300	0,11	11,6	1,69	28,5
Хлорид кальция	—	0,19	13,1	1,73	27,5
	167	0,17	10,7	1,67	29,1
	300	0,21	12,5	1,85	26,6
Фторид кальция	—	0,15	7,3	1,68	28,7
	167	0,12	11,4	1,70	27,4
	300	0,14	10,4	1,85	26,3
Сульфат кальция	—	0,17	9,8	1,65	28,1
	167	0,18	11,0	—	—
	300	0,13	10,2	1,72	25,9

также аниона в солях кальция не влияет на активность катализатора. Селективность образования бензилового спирта составляет 7,3—13,1% при концентрации его в оксидате 0,11—0,24%.

В опытах с применением чистого стеарата марганца получена концентрация бензилового спирта в оксидате 1,4% при селективности его образования 20,6%.

При использовании в качестве катализаторов смесей солей щелочноземельных металлов со стеаратом марганца селективность образования бензилового спирта возрастает до 25,8—29,3%, а его концентрация в оксидате достигает 1,65—1,85%. Как и в случае чистых неорганических солей щелочноземельных металлов, не отмечено влияния механической обработки этих солей на их каталитическую активность.

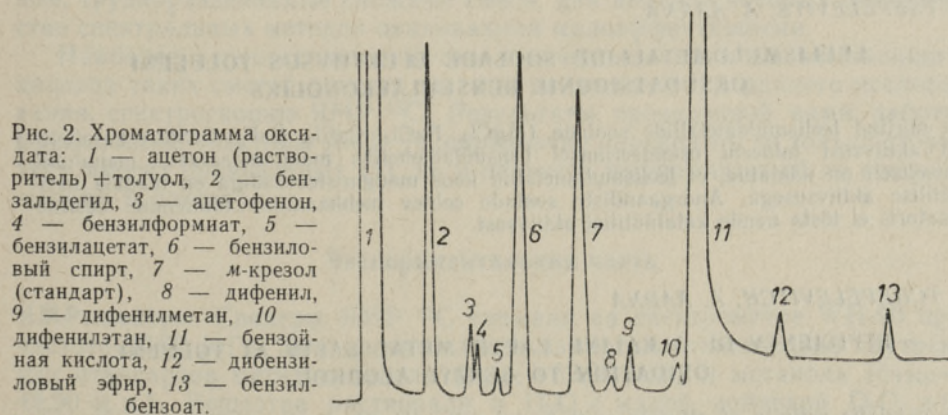


Рис. 2. Хроматограмма оксидата: 1 — ацетон (растворитель) + толуол, 2 — бензальдегид, 3 — ацетофенон, 4 — бензилформиат, 5 — бензилацетат, 6 — бензиловый спирт, 7 — м-крезол (стандарт), 8 — дифенил, 9 — дифенилметан, 10 — дифенилэтан, 11 — бензойная кислота, 12 — дибензиловый эфир, 13 — бензилбензоат.

Условия хроматографирования: колонка 1 м × 3 мм, неподвижная фаза — хроматон N-AW (0,25—0,40 мм) + полиэтиленгликольадипинат, апиезон L и фосфорная кислота в количестве 15,5 и 2% соответственно; температура испарителя — 280 °С; скорость газа-носителя (азота) — 35 мл/мин; программирование температуры от 110 до 190° со скоростью 3 °/мин; внутренний стандарт — м-крезол.



Достигнутая концентрация бензилового спирта в случае применения смеси катализаторов превышает суммарную концентрацию спирта при использовании отдельно взятых солей. Отсюда следует, что смесь соли марганца и щелочноземельных металлов проявляет слабо выраженный синергизм при катализе окисления толуола до бензилового спирта.

### Выводы

1. Неорганические соли щелочноземельных металлов обладают низкой каталитической активностью в реакции окисления толуола до бензилового спирта.
2. Механическая обработка неорганических солей щелочноземельных металлов не изменяет их каталитической активности.
3. Смесь солей марганца и щелочноземельных металлов проявляет слабо выраженный синергизм при катализе окисления толуола до бензилового спирта.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Watanabe, M., Namikawa, K.* Benzyl alcohol — its manufacturing processes and uses. — *Chem. Econ. and Eng. Rev.*, 1970, 2, N 3, 50—52.
2. *Перазич Д. И., Соколова А. И., Акимов С. А.* Применение бензилового спирта и методы его получения. М., 1979.
3. *Шулов Л. М., Лецинер А. С.* Справочник по душистым веществам и другим синтетическим продуктам парфюмерно-косметической промышленности. М., 1972.
4. *Цысковский В. К., Москович Ю. Л.* Особенности реакции окисления углеводов в гидроперекиси, катализированной солями металлов постоянной валентности. — *Кинетика и катализ*, 1974, XV, вып. 6, 1466—1469.
5. *Цысковская И. В., Овчинников В. И., Потехин В. М., Хачатуров А. С.* О механизме каталитического разложения моногидроперекиси *para*-диизопропилбензола. — *Ж. прикл. хим.*, 1980, LIII, № 4, 783—787.
6. *Blažek, V., Subčík, L., Setinek, K.* Decomposition of hydrogen peroxide by heterogenized cobalt acetate complexes. — *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1982, 47, N 8, 2227—2234.

НИИ сланцев

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
2/IX 1985

A. TSEPELEVITS, A. AARNA

### LEELISMULDMETALLIDE SOOLADE EFEKTIIVSUS TOLUEENI OKSÜDATSIIOONIL BENSÜÜLALKOHOLIKS

On uuritud leelismuldmetallide soolade ( $MgCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $CaF_2$ ,  $CaSO_4$ ) katalüütilist aktiivsust tolueni osküdeerimisel bensüülalkoholiks manganstearaadi manulusel. Katseliselt on näidatud, et leelismuldmetallid koos manganstearaadiga on madala katalüütilise aktiivsusega. Anorgaaniliste soolade eelnev mehhaaniline töötlemine desintegratoris ei tõsta nende katalüütilist aktiivsust.

A. TSCHEPELEVITCH, A. AARNA

### EFFICIENCY OF ALKALINE EARTH METAL SALTS AT TOLUENE OXIDATION TO BENZYL ALCOHOL

The catalytic activity of alkaline earth metal salts ( $MgCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $CaF_2$ ,  $CaSO_4$ ) at toluene oxidation to benzyl alcohol was studied in the presence of manganese stearate. Experiments showed that alkaline earth metals together with manganese stearate have a low catalytic activity. The mechanical pretreatment of inorganic salts in a desintegrator does not increase their catalytic activity, either.