

ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ НАФТАЛИНА И 2-МЕТИЛНАФТАЛИНА

Е.И. Шиманская, С.А. Голосова, О.В. Харламова, В.Ю. Долуда, Э.М. Сульман

Возрастающие потребности в продукции химико-фармацевтической и пищевой промышленности требуют создания новых путей получения биологически активных соединений. В основе ряда существующих в настоящее время синтезов лежат реакции селективного каталитического окисления. Селективное окисление ароматических соединений открывает доступ к большому числу полезных продуктов. Хиноны с различными функциональными группами являются важными интермедиатами в тонком органическом синтезе, поскольку хиноновые фрагменты часто присутствуют в сложных молекулах веществ, используемых в производстве витаминов и лекарственных препаратов. Например, одним из продуктов окисления нафталина является 1,2-нафтохинон, который после бромирования образует 6-бром-1,2-нафтохинон, обладающий противовирусной активностью, а окисление 2-метилнафталина приводит к образованию 2-метил-1,4-нафтохинона – предшественника витамина К₃ (рис. 1).

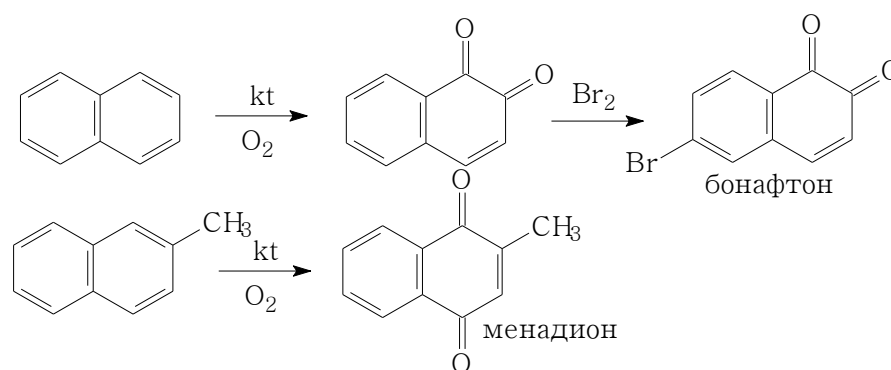


Рис. 1. Продукты каталитического окисления нафталина и 2-метилнафталина

Все описанные в литературных источниках методы окисления нафталина и 2-метилнафталина дают довольно низкий выход целевого продукта, однако имеют ряд недостатков, главным из которых является трудность отделения катализатора от реакционной смеси (при гомогенном катализе), также все предложенные способы имеют низкую селективность по целевому продукту и являются экологически небезопасными.

Одним из перспективных направлений развития современной науки является всестороннее изучение и применение сверхкритических (СК) флюидных технологий. Сочетая в себе свойства газа и жидкости при высоких давлениях сверхкритические флюиды значительно интенсифицируют процессы массо- и теплопереноса, что соответственно приводит к увеличению скорости химических превращений, кроме того проведение процессов в сверхкритических условиях позволяет изменять направление химических реакций, а также получать новые продукты. Для промышленности исключительно важно то, что резкое ускорение реакций в СК-средах, обусловленное высокими концентрациями реагентов, низкой вязкостью и высокой диффузионной способностью СК-растворителей, позволяет соответственно сократить время контакта реагентов.

Данная статья посвящена сравнению каталитических методик окисления нафталина и 2-метилнафталина в традиционном растворителе и в сверхкритическом CO₂.

Окисление 2-метилнафталина проводилось в обычной стеклянной ячейке по следующей методике: в реактор (рис. 2) загружается 20 мл уксусной кислоты, 0.5 г 2-метилнафталина и 0.1 г катализатора. Реактор термостатируется до температуры 95°C. По истечении этого времени реактор продувается кислородом со скоростью 10 мл/мин, герметизируется, запускается электродвигатель и проводится процесс окисления в течение четырех часов. При проведении эксперимента периодически отбирались пробы и проводился их анализ методом газовой хроматографии на хроматографе «Яуза-100» и на хроматомасс-спектрометре «Shimadzu-2010 MS». $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CeO}_2$ был синтезирован следующим образом: в колбу помещают 3.26 г хлорида церия и 1.048 г хлорида хрома. Приливают воду. Смесь нагревают поддерживая кипение в течение двух часов. После кипячения раствор охлаждают, добавляют раствор 1н NaOH. Смесь фильтруют. Выделенный осадок помещают в муфельную печь на 700°C. По истечении времени осадок отмывают и сушат в сушильном шкафу при температуре 80 – 100°C. Для данного процесса характерна низкая селективность – 35% и конверсия – 80%.

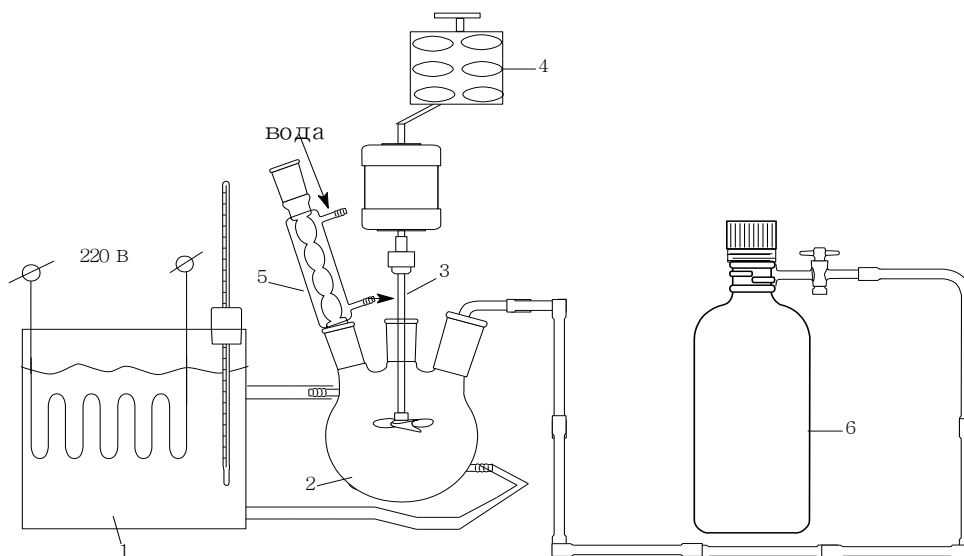


Рис. 2. Установка для проведения процесса окисления
 Установка для проведения процесса окисления 2-метилнафталина $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CeO}_2$ в токе кислорода
 1 – термостат; 2 – стеклянный реактор; 3 – мешалка; 4 – ЛАТР; 5 – холодильник; 6 – баллон с кислородом.

Окисление нафталина проводилось в реакторе высокого давления Parr Instrument CO по методике: в реактор загружается 1.0491 г нафталина, 100 мл уксусной кислоты и 0.3 г катализатора. Реактор термостатируется до температуры 120°C. По истечении этого времени в реактор в течение 4 часов приливается по 6 мл 30%-ного пероксида водорода каждый час. При проведении эксперимента периодически отбирались пробы и проводился их анализ на хроматомасс-спектрометре «Shimadzu-2010 MS».

В процессе окисления нафталина использовались следующие каталитические системы: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CeO}_2$, $\text{Ru} \cdot \text{Ce}_2\text{O}_3$, $\text{Cr} \cdot \text{C}$ (акт) и $\text{Cr} \cdot \text{СПС}$. По результатам исследований было выявлено, что эффективным катализатором окисления нафталина является церий-рутениевый катализатор. При использовании данного катализатора наблюдается максимальная селективность 35% при 97.1% конверсии.

Эксперименты по окислению нафталина и 2-метилнафталина с использованием в качестве растворителя сверхкритического CO_2 проводился в Parr Instrument CO следующим образом: в реактор загружается 1 г субстрата, 0.1 г катализатора $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CeO}_2$ и 36 мл 30% H_2O_2 , затем подается с помощью насоса 100 мл CO_2 . Реактор термостатируется

до температуры 150°C, при этом давление поднимается до 150 атм. Критической точкой для CO₂ является температура 31°C и давление 73 атм. Окисление проводилось в течение 4 часов. В ходе эксперимента каждый час отбирались пробы и анализировались на хроматомасс-спектрометре «Shimadzu-2010 MS». Селективность окисления нафталина достигала 68% при 98% конверсии. Селективность окисления 2-метилнафталина достигала 60% при 80% конверсии.

По результатам проведенных экспериментов было выявлено, что окисление в условиях сверхкритического CO₂ является более эффективным для обоих субстратов, а также следует отметить простоту отделения продукта от растворителя за счет уменьшения температуры и давления ниже критической точки, вследствие чего CO₂ переходит в газообразное состояние.

Библиографический список

1. Kowalski, J. Iron (III)- induced activation of hydrogen peroxide for oxidation of 2-methyl-naphthalene in glacial acetic acid [Текст] / J. Kowalski, J. Ploszynska, A. Sobkowiak. // Catal. Commun. 2003. P. 603.
2. Леменовский, Д.А. Сверхкритические среды. Новые химические реакции и технологии [Текст] / Д.А. Леменовский, В.Н. Баграташвили // Химия. 1999. С. 78.