

- методи аналізу і дослідження хім. сост. матеріалів металургії, машиностр., об'єктів окр. среды. - Устинов. - 1985. - С.7.
2. Кос Н.М., Митлошук А.П., Ахметшина А.Г., Ахметшин А.Г., Супрунович В.И. Електрохімічне титрування заліза (II) меддю в присутстві бромідів. // Зав. лаб. - 1993. - №7. - С.16.
  3. Ахметшин А.Г., Ахметшина А.Г., Царьова Н.В. Вплив молібдату при потенціометричному визначенні заліза (II) міддю (II). // Прогр. технол. і облад. в машино- і приладобудуванні. - Тернопіль.- 1992.- С.105.
  4. Ахметшин А.Г., Ахметшина А.Г., Митлошук А.П. Про механізм окиснення заліза (II) бромідними комплексами міді (II) в присутності молібдатів. // Прогр. технол. і облад. в машино- і приладобудуванні. - Тернопіль. - 1993. - С.92.
  5. Ахметшин А.Г., Барановський В.С., Левчук О.М., Супрунович В.І. Вплив молібдатів на рівновагу в системі бромідні комплекси міді-залізо(II) // Тез. доп. XIV Укр. конф. з неорг. хім. - Київ. - 1996. - С.38.
  6. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. М.: Изд. АН СССР, 1962. - 301с.
  7. Краткая хим. энциклопедия. М.:Сов. энцикл.- 1964. Т.3. - С. 299.
  8. Гейровский Я., Кута Я. Основы пирографии. М.:Мир, 1965. - 559 с.

*В.П. Бодров*

УДК 541.128.13

### ДОСЛІДЖЕННЯ ВІДНОСНОЇ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ ІЗОМЕРІВ КСИЛОЛУ З ОКСИДОМ АЗОТУ НА СКЛАДНОМУ ОКИСНОМУ СВИНЦЕВО-ТИТАНОВОМУ КАТАЛІЗАТОРІ

Перші дані про можливість неповного каталітичного окиснення вуглеводів оксидом азоту (II) у відповідні нітрили містяться в американських патентах фірми Ді Ропі у 1952-1965 рр. [1-5].

Реакцію утворення нітрилів у загальному вигляді можна подати наступним рівнянням:



Перетворення вуглеводнів у нітрили проходить з високою вибірковістю. Нітрили утворюються тільки з алкілароматичних та олефінових вуглеводнів. При цьому оксид азоту реагує тільки з метильною або метиленою групою, що знаходиться в  $\alpha$ -положенні до ароматичного ядра або подвійного зв'язку, перетворюючи її в групу CN. На цю особливість вказується в патенті [1]. Так, наприклад, з толуолу утворюється бензонітрил, а з ксилолів - нітрили відповідних фталевих кислот, з пропілену - акрилонітрил.

Якщо в структурі вуглеводню відсутні подвійний зв'язок або ароматичне ядро, або при наявності їх немає метильних чи алкільних замісників, то утворюється CO<sub>2</sub> при дуже малих ступенях перетворення вуглеводнів, що підтверджується дослідями по окисненню бензолу, парафінових та циклопарафінових вуглеводнів. Деструкція вуглецевого скелету вихідного вуглеводню може бути частковою або повною. Так, наприклад, при окисненні ксилолів в продуктах реакції присутні бензонітрил та бензол. Надлишок вуглекислого газу, в порівнянні з кількістю відщеплених метильних або CN-груп при окисненні ксилолів, вказує на повну деструкцію вихідних речовин.

Перші наукові роботи, присвячені вивченню каталітичного окиснення оксидом азоту проведені в 1966-1970 рр. Е. Фішером [6], В.М. Белоусовим та І.Я. Муликом [7,8] та японськими дослідниками [9]. В останній роботі було показано, що титанат свинцю ак-

тивний в реакції синтезу акрилонітрилу з пропілену. Автори зробили висновок, що активним компонентом свинцево-титанових каталізаторів є свинець.

В роботі [10] показано, що оксид свинцю менш активний, ніж діоксид, але значно більш селективний каталізатор для синтезу акрилонітрилу з пропілену. Було зроблено припущення, що селективними каталізаторами можуть бути складні оксиди, що містять катіон свинцю в конфігурації близькій до  $Pb^{2+}$ .

Симбатність між каталітичною активністю змішаних оксидних каталізаторів та сумарною концентрацією фаз, що містять катіони свинцю в двовалентному стані, дозволяє стверджувати, що каталітичні властивості змішаних оксидних свинцевих каталізаторів визначаються присутністю в них двовалентного катіону свинцю. Останній є компонентом всієї групи складних свинцевих каталізаторів. Роль другого компонента в змішаних каталізаторах на основі оксиду свинцю зводиться до стабілізації катіону свинцю в двохвалентному стані завдяки утворенню хімічних сполук [11-13]. Ці каталізатори виявили активність в реакції синтезу бензонітрилу з толуолу [14].

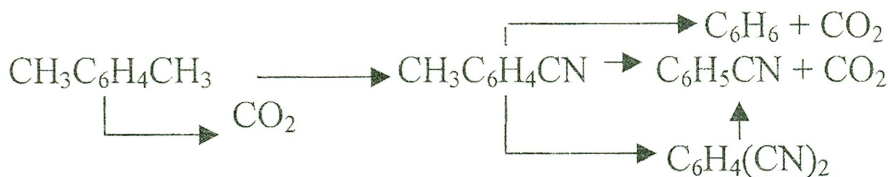
В роботі [15] були проведені дослідження по вивченню відносної реакційної здатності ароматичних вуглеводнів по відношенню до оксиду азоту. Виявилось, що будова вихідного вуглеводню впливає не тільки на реакційну здатність, а і на склад продуктів окиснення. Так, наприклад, взаємне розміщення двох метильних груп в ізомерах ксилолу впливає на розподіл продуктів реакції. Найбільша відносна кількість бензонітрилу утворюється з о-ксилолу, найменша - з м-ксилолу, і навпаки, найбільша відносна кількість толунітрилу утворюється з м-ксилолу.

При вивченні кінетики взаємодії з оксидом азоту толуолу [16], п-ксилолу [17] та о-ксилолу [18] було встановлено, що окиснення толуолу відбувається по послідовній схемі, а окиснення о- та п-ксилолів - по послідовно-паралельній.

#### СХЕМА ОКИСНЕННЯ ТОЛУОЛУ



#### СХЕМА ОКИСНЕННЯ О-КСИЛОЛУ



Вуглекислий газ утворюється головним чином не з вихідних вуглеводнів, а з нітрів. Оксид азоту в реакції відновлюється до азоту по паралельно-послідовній схемі:



При підвищенні температури роль стадії 2 зростає, а стадії 3 зменшується.

Як свідчать літературні дані [17,18] по здатності утворювати динітрили ізомери ксилолу утворюють ряд: пара- > мета- > орто-.

В такому ж порядку вуглеводні розміщуються по загальному ступеню перетворення.

Для виявлення причин відмінності у селективності утворення продуктів реакції при окисненні різних ізомерів ксилолу в даній роботі було проведено окиснення о-, м- та п-ізомерів толунітрилу. В таблиці 1 наведені дані по окисненню о-толунітрилу оксидом азоту а присутності каталізатора  $2PbO:TiO_2$ .



Вплив температури на ступінь перетворення (X, %) та селективність утворення продуктів окиснення о-толуїтрилу оксидом азоту (S, мол. %).

Вихідна суміш:  $P(C_8H_7)=0.05$  бар;  $P(NO)=0.45$  бар; час контакту 6.7 сек.

Умовні позначення: ДН—Фталодинітрил; БН—бензонітрил; Б—бензол;  $CO_2$ —кількість вуглекислого газу, утвореного при повній деструкції о-толуїтрилу.

Т, °С	X, мол. %	Селективність утворення S, мол. %			
		ДН	БН	Б	$CO_2$
392	2.0	1.5	28.0	28.5	42.0
410	4.8	0.6	41.5	22.0	36.0
427	8.6	2.0	51.5	21.5	25.0
451	20.4	3.8	53.8	32.2	10.2
475	60.0	2.1	67.0	27.3	3.6

Ступінь перетворення о-толуїтрилу зростає від 2 до 60% при збільшенні температури від 392 до 475°С. Основним продуктом є бензонітрил. Кількість динітрилу мала навіть при високих температурах. Селективність по бензонітрилу при підвищенні температури збільшується, а по динітрилу фталевої кислоти та бензолу практично лишається постійною. Кількість повністю деструктованого о-толуїтрилу мало залежить від температури, тому селективність повного окиснення при підвищенні температури зменшується. При температурі 475°С о-толуїтрил перетворюється у бензонітрил з виходом 40%, бензол - 16%, фталодинітрил - 1.3%, повністю згоряє 3%.

При окисненні бензонітрилу в продуктах реакції були знайдені бензол та вуглекислий газ. В інтервалі температур 380-495°С ступінь перетворення бензонітрилу змінювалась від 0.5 до 4%.

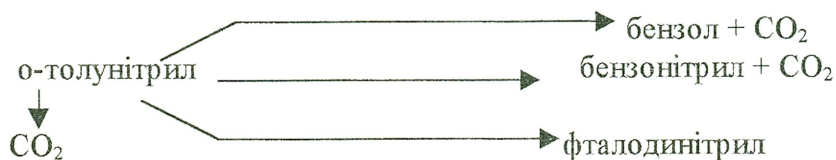
Окремо проведені дослідження показали, що продуктом окиснення бензолу є вуглекислий газ з незначним ступенем перетворення.

За реакційною здатністю вуглеводні утворюють наступний ряд:

о-толуїтрил > о-ксилол > бензонітрил > бензол.

Реакційна здатність о-толуїтрилу в 4 рази більша ніж у о-ксилолу та в 20 раз перевищує реакційну здатність бензонітрилу.

При окисненні о-толуїтрилу утворюється значна кількість бензолу. Оскільки бензонітрил в умовах експерименту є досить стійкий продукт, то можна зробити висновок, що основна кількість бензолу утворюється з о-толуїтрилу при одночасному відщепленні метильної та ціанідної груп. Це свідчить, що о-толуїтрил окиснюється за паралельною схемою:



В таблиці 2 наведені дані окиснення п-толуїтрилу оксидом азоту на каталізаторі  $2PbO \cdot TiO_2$ . Склад вихідної суміші, час контакту, а також умовні позначення такі ж самі, що і в таблиці 1.

В продуктах реакції знайдені терефталодинітрил, бензонітрил та вуглекислий газ. Бензол при окисненні п-толуїтрилу не утворюється.

**Вплив температури на ступінь перетворення X% та селективність утворення продуктів окиснення п-толуїтрилу оксидом азоту S мол. %**

Т, °С	Х, мол. %	Селективність утворення S, мол. %			
		ДН	БН	СО <sub>2</sub>	Б
387	11.2	90.5	—	9.5	—
414	18.0	83.2	9.3	7.5	—
428	38.2	80.0	14.5	5.5	—
450	56.5	65.0	30.8	4.2	—

Головним продуктом реакції при низьких температурах є терефталодинітрил. До температури 400<sup>0</sup>С бензонітрил відсутній у продуктах реакції, але з підвищенням температури він з'являється і при 450<sup>0</sup>С селективність його утворення різко зростає. При температурі 450<sup>0</sup>С п-толуїтрил перетворюється у терефталодинітрил з виходом 60%, бензонітрил - 33%, повністю деструктується - 7%.

Схема окиснення п-толуїтрилу така:



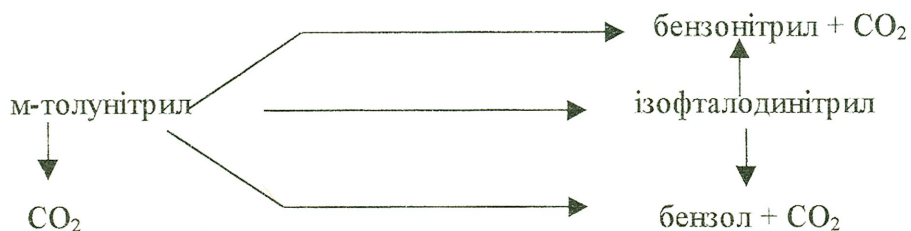
В таблиці 3 наведені дані окиснення м-толуїтрилу оксидом азоту на каталізаторі 2РbО:ТiО<sub>2</sub>. Склад вихідної суміші, час контакту а також умовні позначення такі ж, як і в таблиці 1.

Таблиця 3

**Вплив температури на ступінь перетворення X% та селективність утворення продуктів окиснення м-толуїтрилу оксидом азоту.**

Т, °С	Х, мол. %	Селективність утворення S, мол. %			
		ДН	БН	Б	СО <sub>2</sub>
386	6.25	61.5	9.6	3.6	25.3
436	19.7	56.0	24.8	5.7	13.5
446	26.8	52.0	26.0	7.7	14.3
460	38.0	40.0	40.5	9.0	10.5

Головними продуктами перетворення м-толуїтрилу є ізофталодинітрил та бензонітрил. Селективність перетворення у бензонітрил та бензол при збільшенні температури збільшується, а по ізофталодинітрилу – зменшується. Схема окиснення м-толуїтрилу є середньою між схемами окиснення орто- та пара-ізомерів, тобто паралельно-послідовна.





Порівнюючи реакційну здатність ізомерів толуїтрилу та відносні кількості продуктів, які з них утворюються, можна зробити деякі висновки про схему утворення динітрилів та інших продуктів при окисненні ізомерів ксилолу.

По реакційній здатності толуїтрили утворюють наступний ряд:

пара- > мета- > орто-

Цей ряд відображає здатність до окиснення взагалі, а також здатність до перетворення у динітрил. Найбільша кількість динітрилу утворюється з п-толуїтрилу. При цьому бензонітрилу утворюється менше, ніж з інших ізомерів, а утворення бензолу взагалі не відбувається.

Різде зростання кількості бензонітрилу та бензолу в продуктах реакції (речовин, які утворюються внаслідок часкової деструкції вихідних молекул) відбувається при температурі 440-450<sup>0</sup>С, тобто також як і при окисненні ксилолів [17, 18].

Аналогія в селективностях утворення продуктів при окисненні ксилолів та толуїтрилів обумовлена тим, що при високих температурах головним фактором, що впливає на характер взаємодії ксилолів з оксидом азоту, є доокиснення утворених спочатку толуїтрилів. Найбільш стійким у присутності відповідного ксилолу є м-толуїтрил, найменш стійким - п-толуїтрил. З динітрилів найбільш стійким в умовах проведення реакції є терфталодинітрил, а найменш стійким - фталодинітрил.

Отримані результати дозволяють зробити висновок про те, що первинним продуктом взаємодії з оксидом азоту будь-якого ізомеру ксилолу є відповідний толуїтрил, а це означає, що метильні групи вступають в реакцію почергово.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Патент США. 1736739. 05.08.1952
2. Патент США. Process for the preparation of acrylonitrile from propylene and nitric oxide. 3023226. 27.02.1962
3. Патент США. Process for preparing acrylic acid and acrylonitrile from propylene. 3118927. 21.01.1964
4. Патент США. Catalytic process for the preparation of nitriles. 3157688. 16.03.1966
5. Патент США. Process for preparation of acrylonitrile. 3141902. 17.03.1964
6. Fisher E. New reaction in vapour phase for production aromatic nitriles. // Chem. Ing. Techn.-1966.-38, N1.-P.35-37
7. Белоусов В.М., Мулик И.Я., Рубаник М.Я. Адсорбционная и реакционная способность низших углеводородов при окислении их на серебряном катализаторе окисью азота. // Кинетика и катализ.- 1969.-Т.10.- Вып. 4.- С. 841-848.
8. Мулик И.Я., Белоусов В.М. и др. Исследование взаимодействия пропилена с окисью азота на сложных окисно-свинцовых катализаторах. // Катализ и катализаторы. - 1969.- Вып. 5.- С. 46-51.
9. Тайэсаки К., Хидэтаки О., Хиромити А., Хироси М. Экспресс инф. пром. орг. синтез.-М.,1969.-Вып. 26. - Реф. 229.
10. Белоусов В.М., Коровина В.В., Рубаник М.Я. Каталитическая активность окислов металлов при окислении пропилена окисью азота. // Катализ и катализаторы.-1970.- Вып.6.- С. 89-96.
11. Белоусов В.М., Дулин Д.А., Гельбштейн А.И. и др. Исследование каталитических свойств и физико-химических характеристик свинцово-титановых катализаторов синтеза акрилонитрила из пропилена и окиси азота. // Катализ и катализаторы.- 1973.- Вып.10.-С. 37-43.
12. Плачинда А.С., Белоусов В.М. Исследование смешанных окисно-свинцовых катализаторов методами нестационарного катализа и массбауэровских спектров. // Укр. хим. журнал.-1973.-Т. 39.-Вып.10.-С. 975-978.

13. Белоусов В.М., Дулин Д.А., Гельбштейн А.И. Каталитические и физико-химические свойства Pb-Sn-окисных катализаторов синтеза акрилонитрила из пропилена и окиси азота. // Катализ и катализаторы.-1974.- Вып.11. - С. 123-128.
14. Белоусов В.М., Гриненко С.Б., Рубаник М.Я. Способ получения бензонитрила. - А.с. 423492 (СССР).-Опубл. в Б.И.-1973.-№14.
15. Гриненко С.Б., Белоусов В.М., Рубаник М.Я. Каталитическое окисление ароматических углеводородов окисью азота. // Катализ и катализаторы.-1970.- Вып.6.- С. 96-100
16. Гриненко С.Б., Белоусов В.М. Каталитическое окисление толуола и бензонитрила окисью азота. // Кинетика и катализ.-1974.- Т.15.- Вып.2.- С. 301-305
17. Гриненко С.Б., Белоусов В.М. Каталитичне окислення п-ксилолу окисом азоту. // ДАН УРСР.-Серія Б. - 1973. -№11.- С. 1028-1031.
18. Бодров В.П., Белоусов В.М., Гриненко С.Б. Каталитическое окисление о-ксилола окисью азота. // ДАН УССР.-Серия Б.-1975.-№4.-С. 317-320.

*Р.М. Шандрюк, О.О. Москальчук, П.М. Горбовий*

УДК 543.51:614.7

### ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКСТРАКТУ ПОЛИНУ, ЗБРАНОГО В ЧОРТКІВСЬКОМУ І ЛАНІВЕЦЬКОМУ РАЙОНАХ МЕТОДОМ ГАЗОРІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

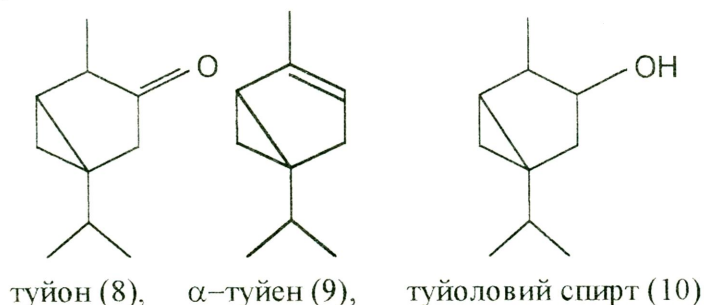
Ефірні олії широко розповсюджені у природі і знайшли широке застосування у фармацевтичній, харчовій, парфумерній, лакофарбовій і інших галузях промисловості. Основними складовими компонентами ефірних олій є терпени. Терпени відносяться до розповсюджених компонентів різних ефірних олій, дослідження складу яких представляє значний інтерес [1].

Відомо [2], що склад ефірних олій залежить не тільки від способу їх одержання, але від місцевості на якій вирощують ефіроносні рослини.

Метою нашої роботи було одержання і ідентифікація ефірних олій полину гіркого, вирощеного у Ланівецькому і Чортківському районах Тернопільської області.

На городних дослідних ділянках вказаних районів було вирощено полин гіркий. Потім рослини були висушені в темному місці при температурі 25<sup>0</sup>С. З висушених рослин методом відгонки з водяною парою були отримані ефірні олії, які і піддавали хроматографічному аналізу.

В результаті проведеного хроматографічного аналізу одержаних ефірних олій було встановлено, що до їх складу входить 13 різних органічних речовин, серед яких ми ідентифікували три, а саме:



Хроматограми ефірних олій представлені на малюнках 1 і 2.