



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК
C07C 29/50 (2006.01)
C07C 31/08 (2006.01)
C07C 31/04 (2006.01)
C07C 31/125 (2006.01)
C07C 39/04 (2006.01)
C07C 27/12 (2006.01)
C07C 49/04 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007110734/04, 23.03.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.03.2007

(45) Опубликовано: 20.08.2008 Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2210562 C2, 20.08.2003. RU 2208605
C1, 20.07.2003. WO 00/50371 A2, 31.08.2000.
GB 1340874 A, 19.12.1973.

Адрес для переписки:

119991, Москва, Ленинский пр., 65, РГУ нефти
и газа им. И.М. Губкина, отдел защиты
интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Вишнецкая Марина Викторовна (RU),
Сидоренкова Инна Анатольевна (RU),
Якимова Ирина Юрьевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Российский государственный университет нефти
и газа им. И.М. Губкина (RU),
ООО "НЭОТЕХ" (RU)

(54) СПОСОБ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу окисления углеводородов с помощью кислорода в трифторуксусной кислоте и может быть использовано, в частности, для окисления алканов, циклоалканов, алкилароматических углеводородов, алкенов, циклоалкенов. Способ включает предварительное насыщение трифторуксусной кислоты кислородом, после чего в полученную реакционную среду вводят исходный углеводород

и выдерживают до исчерпания связанного кислорода с получением соответствующего кислородсодержащего соединения. Изобретение позволяет осуществлять процесс селективного парциального каталитического окисления углеводородов с получением различных кислородсодержащих органических соединений без использования высоких температур и традиционных для этой области каталитических систем на основе переходных металлов. 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C07C 29/50 (2006.01)*C07C 31/08* (2006.01)*C07C 31/04* (2006.01)*C07C 31/125* (2006.01)*C07C 39/04* (2006.01)*C07C 27/12* (2006.01)*C07C 49/04* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2007110734/04, 23.03.2007**(24) Effective date for property rights: **23.03.2007**(45) Date of publication: **20.08.2008 Bull. 23**

Mail address:

**119991, Moskva, Leninskij pr., 65, RGU nefti
i gaza im. I.M. Gubkina, otdel zashchity
intelektual'noj sobstvennosti**

(72) Inventor(s):

**Vishnetskaja Marina Viktorovna (RU),
Sidorenkova Inna Anatol'evna (RU),
Jakimova Irina Jur'evna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija
Rossijskij gosudarstvennyj universitet nefti
i gaza im. I.M. Gubkina (RU),
OOO "NEHOTEkH" (RU)**

(54) **METHOD OF OXIDATION OF HYDROCARBONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention pertains to the method of oxidation of hydrocarbons using oxygen in trifluoroacetic acid and can be used particularly for oxidation of alkanes, cycloalkanes, alkylaromatic hydrocarbons, alkenes, cycloalkenes. The method involves saturation of trifluoroacetic acid with oxygen, after which, the initial hydrocarbon is added to the obtained

reaction medium and is kept until depletion of bound oxygen with obtaining the corresponding oxygen containing compound.

EFFECT: invention allows carrying out a process of selective partial catalytic oxidation of hydrocarbons with obtaining different oxygen containing organic compounds without use of high temperature and traditional catalyst systems based on transition metals.

1 tbl, 5 ex

Изобретение относится к области каталитического окисления углеводородов и может быть использовано, в частности, для окисления алканов, циклоалканов, алкилароматических углеводородов, алкенов, циклоалкенов до соответствующих кислородсодержащих органических соединений с помощью кислорода или

5 кислородсодержащего газа.

Исследования в области парциального окисления органических соединений, в том числе углеводородов, проводятся уже в течение нескольких десятилетий, в большей степени они посвящены окислению циклоалифатических углеводородов, в частности циклогексана, до соответственно спиртов, кетонов, моно- и/или дикарбоновых кислот, например адипиновой

10 кислоты, и/или ϵ -капролактама (примерами таких разработок являются «способы», защищенные патентами US: 2223493, 2617835, 2828337, 3231608, 4032569, 415873, 4263453, 4902827, 5321157; GB: 415172, 942415, 1086951, 1250192; FR: 2722783, 2746671; EP: 0694333, 0870751.

В данных патентах приведены способы парциального окисления органических соединений молекулярным кислородом или кислородсодержащим газом, осуществляемые в жидкой среде, растворитель подбирают инертным к осуществляемому процессу (чаще всего рекомендована в качестве растворителя уксусная кислота), в присутствии

15 определенных количеств катализаторов (гомогенных или гетерогенных), представляющих собой соли переходных металлов и органических кислот, при повышенных температурах, вплоть до 200°C.

Возможно введение в реакционную среду инициаторов, например перекисей, в ряде патентов в этом качестве используют альдегиды и кетоны.

Большой интерес к таким разработкам вызван возможностью осуществления прямого окисления углеводородов до заданной степени окисления, более высокой селективностью

25 процесса и, соответственно, получением целевых продуктов с достаточно высоким выходом.

Однако данным способам присущи такие серьезные недостатки, как необходимость проведения процесса в присутствии дорогостоящих катализаторов на основе переходных металлов и целевых, в частности, иницирующих процесс окисления, добавок,

30 использование высоких температур, сложность выделения катализатора и промежуточных продуктов окисления из реакционной среды, сложны и дорогостоящи операции по регенерации не только катализатора, но и растворителя. Следует также отметить недостаточную селективность используемых каталитических систем.

Повышение селективности реакции окисления, осуществляемой в жидкой среде с использованием молекулярного кислорода в присутствии катализатора, достигается в

35 следующих патентах.

В патенте RU 2274633 в качестве одного из компонентов жидкой среды, в которой ведут процесс окисления, рекомендуют использовать органическое (ароматическое) кислотное соединение, в том числе перфторированное, в сочетании с другими соединениями

40 (приведен широкий их перечень), а наряду с уже известными катализаторами называют в качестве катализатора и соединения марганца.

Согласно описанию данного патента представленный в нем способ парциального окисления углеводородов дает возможность не только повысить производительность и/или селективность реакции окисления, но и выделять образующиеся целевые продукты и

45 осуществлять рецикл катализатора при помощи простых операций.

В патенте RU 2208605 улучшают селективность реакции окисления за счет того, что в качестве катализатора используют растворимую в реакционной среде каталитическую систему, включающую в свой состав, по меньшей мере, одно растворимое соединение марганца (органическое или неорганическое) и, по меньшей мере, одно растворимое

50 соединение хрома (органическое или неорганическое), целесообразно также использование в данном способе различных перекисных соединений, а также кетонов или альдегидов, иницирующих реакцию окисления, при условии, что реакцию осуществляют при температурах ниже 120°C. Следует отметить, что в качестве растворителя наряду с

растворителями, имеющими самую разную природу (как протонные, так и апротонные) и не окисляющимися значительно в условиях реакции, процесс окисления предлагают проводить, например, в присутствии перфторкарбоновой кислоты, например трифторуксусной.

5 Однако и данным способам присущи такие недостатки, как проведение процесса в присутствии дорогостоящих катализаторов на основе переходных металлов и целевых добавок, использование высоких температур, сложность выделения катализатора и промежуточных продуктов окисления из предлагаемых органических растворителей, сложны и дорогостоящи операции по регенерации не только катализатора, но и
10 растворителя.

Наиболее близким к заявленному изобретению является изобретение «Способ окисления углеводородов» по патенту RU 2210562, согласно которому исходные субстраты представляют собой алканы, циклоалканы, алкилароматические углеводороды, алкены и циклоалкены, процесс окисления проводят при помощи кислорода или
15 кислородсодержащего газа в жидкой фазе в растворителе, выбранном из полярных протонных и апротонных растворителей (в довольно широком перечне возможных растворителей приведена и трифторуксусная кислота), в присутствии катализатора, растворимого в реакционной среде, при этом катализатор содержит, по меньшей мере, одно растворимое соединение кобальта и, по меньшей мере, одно растворимое
20 соединение хрома, при определенных их соотношениях. Катализатор согласно данному патенту может содержать дополнительно, по меньшей мере, одно растворимое соединение циркония и/или гафния (приведен широкий перечень как органических, так и неорганических соединений этих металлов). Кроме того, в реакционную среду вводят инициатор реакции окисления, в качестве которого предложен ряд гидроперекисей, а
25 также альдегиды и кетоны. Температура, при которой осуществляют реакцию окисления, изменяется в зависимости от используемого субстрата и составляет обычно между 50° и 200°С, предпочтительно между 80 и 120°С. Давление обычно составляет между 0,1 МПа и 20 МПа, однако отмечается, что давление не является критическим параметром способа и может быть ниже, равно или выше атмосферного.

30 Следует подчеркнуть, что в данном документе трифторуксусная кислота названа растворителем в перечислении прочих растворителей, представленных весьма широко, без указания каких бы то ни было особенностей этого растворителя перед другими.

Недостатками данного способа является технологическая сложность проведения процесса окисления, протекающего в течение довольно длительного времени, требующего
35 присутствия катализатора на основе переходных металлов, иницирующих добавок, высоких температур. Сложность способа по данному патенту заключается и в разделении продуктов реакции, выделении отработанного катализатора и его регенерации, а также - в регенерации растворителя.

Кроме того, в названии изобретения присутствует обобщение «способ окисления
40 углеводородов», в контексте описания указывается, что углеводороды, используемые в качестве исходных субстратов, - алканы, циклоалканы, алкилароматические углеводороды, алкены и циклоалкены, но ни в формуле изобретения, ни в описании не представлены ни описание, ни результаты осуществления процесса парциального окисления названных углеводородов, кроме циклогексана.

45 Задачей изобретения является создание способа селективного парциального каталитического окисления углеводородов, таких как алканы, циклоалканы, алкилароматические углеводороды, алкены, циклоалкены, не требующего использования каталитических систем на основе переходных металлов, дополнительного введения инициаторов окисления, высоких температур, с получением различных
50 кислородсодержащих органических соединений.

Поставленная задача решается тем, что в способе окисления углеводородов с помощью кислорода в трифторуксусной кислоте согласно изобретению предварительно осуществляют насыщение трифторуксусной кислоты кислородом, после чего в

реакционную среду вводят исходный углеводород и выдерживают до исчерпания связанного кислорода с получением соответствующего кислородсодержащего соединения.

Сущность изобретения заключается в следующем.

Парциальное каталитическое окисление углеводородов осуществляют в жидкой среде, которую представляет трифторуксусная кислота (далее - ТФК), молекулярным кислородом, которым предварительно, перед подачей в реакционную среду субстрата, насыщают трифторуксусную кислоту. В данном процессе ТФК выступает не только как среда, в которой протекает процесс окисления, но и как катализатор окислительного процесса.

Насыщение кислородом ТФК протекает при любых приемлемых технологией температурах и давлении, которые, как правило, находятся в интервале соответственно (-10)-(+65)°С и $P \leq 10$ атм.

Эти же условия используют и для осуществления самого процесса окисления, но обычно процесс ведут при комнатной температуре (20°С) и атмосферном давлении.

В качестве источника кислорода могут быть использованы любые кислородсодержащие газы, например воздух, а также газообразный кислород, которые либо прокачивают через объем ТФК, либо ТФК выдерживают в их атмосфере.

Время прокачки кислородсодержащего газа или кислорода через объем ТФК или выдержки ТФК в его атмосфере и температура, при которой осуществляют насыщение ТФК кислородом, определяют концентрацию связанного кислорода, а соответственно, и концентрацию окислителя.

Молярные соотношения ТФК и связанного кислорода согласно изобретению находятся в интервале $\text{ТФК}:\text{O}_2=1:0,2-1:10$.

Допустимо присутствие воды в исходной ТФК, вплоть до 50 мас.%, но, как правило, используют безводную ТФК.

Исходные углеводороды представляют собой алифатические и алкилароматические углеводороды, алкены, циклоалканы, а также циклоалкены.

Продуктами реакции окисления по способу изобретения являются спирты, альдегиды, кетоны, кислоты.

Причем количество атомов углерода в молекулах получаемого продукта может быть таким же, как и в исходном углеводороде, или меньшим (окисление этилена или пропилена), но может быть и большим, как, например, при окислении алкилароматических углеводородов.

Интерес в данном способе окисления представляют алкены и алкилароматические углеводороды, в частности пропилен, селективность которого по этанолу в данном способе окисления близка к 100%, и толуол или п-ксилол, окисление которых осуществляется с высокой селективностью по таким продуктам, как фенолы и крезолы.

Для контроля процесса окисления и качества образующихся продуктов окисления используют обычные в органическом синтезе приемы, методы и оборудование, например газожидкостную хроматографию, хромато-масс-спектроскопию, потенциометрическое титрование.

Реакция окисления протекает до полного исчерпания кислорода, связанного ТФК. Окончание реакции окисления газообразных субстратов фиксируют, например, по прекращению его расхода, при использовании же жидких субстратов - по отсутствию изменений в составе реакционной среды.

Разделение продуктов реакции и ТФК осуществляют, как правило, разгонкой, вакуумной и/или в атмосфере инертного газа. Возможно использование любых традиционных методов разделения органических соединений, выбор которых будет определяться, исходя из качества исходного субстрата, степени его окисления и, соответственно, состава конечной реакционной смеси.

Следующие примеры только иллюстрируют изобретение, не ограничивая его объем. Пример 1.

В стеклянный барботер с отверстиями для входа и выхода газа загружали 30 мл 99,9% ТФК, предварительно насыщенной кислородом воздуха до соотношения $\text{ТФК}:\text{O}_2=5:1$.

Подачу этилена осуществляли со скоростью 60 мл/мин в течение 20 мин при 20°C и атмосферном давлении.

Продукты окисления этилена: этанол (41 мол.%) и метанол (59 мол.%).

Пример 2.

5 В стеклянный барботер с отверстиями для входа и выхода газа загружали 30 мл 99,9% ТФК, предварительно насыщенную кислородом воздуха до соотношения ТФК:O₂=5:1. Подачу пропилена осуществляли со скоростью 25 мл/мин в течение 20 мин при 20°C и атмосферном давлении. Хромато-масс-спектрометрический анализ конечной реакционной смеси показал присутствие только этанола и следовых количеств ацетона. Анализы

10 промежуточной реакционной смеси показывали присутствие муравьиной кислоты.

Пример 3.

В стеклянный реактор, снабженный магнитной мешалкой, помещали 20 мл 99,9% ТФК и 20 мл толуола. ТФК предварительно насыщали кислородом воздуха до соотношения ТФК:O₂=5:1. Реакционную смесь при постоянном перемешивании выдерживали в течение

15 10 мин при 20°C и атмосферном давлении. Дальнейшее выдерживание реакционной смеси в течение недели не привело к качественным и количественным изменениям в продуктах окисления, что свидетельствует об исчерпании в течение указанного времени всего кислорода, связанного ТФК.

20 Отделение трифторуксусной кислоты от продуктов реакции осуществляли с помощью перегонки в атмосфере инертного газа и экстракции водой.

Состав продуктов окисления толуола, по данным хроматографического анализа, приведен в таблице:

25

Таблица	
Продукты	моль/100 молей прореагировавшего толуола
Крезолы	39,4
Фенолы	42,8
Ксиленолы	16,7
Триметилфенолы	1,1

30 Аналогичные продукты и в тех же соотношениях были получены в реакции окисления п-ксилола.

Пример 4.

В стеклянный реактор, снабженный магнитной мешалкой, помещали 20 мл 99,9% TFA и 20 мл н-гептана. ТФК предварительно насыщали кислородом воздуха до соотношения TFA: O₂=5:1. Реакционную смесь при постоянном перемешивании выдерживали в течение

35 25 мин при комнатной температуре и атмосферном давлении. Конверсия составила 10%.

Продукты окисления гептана представляли собой 13% гептанолов и 87% гептанонов.

Контрольный пример с CH₃COOH

40 В стеклянный реактор, снабженный магнитной мешалкой, помещали 20 мл ледяной уксусной кислоты и 20 мл толуола. CH₃COOH предварительно насыщали кислородом воздуха в течение времени, необходимого для насыщения ТФК кислородом до соотношения ТФК:O₂=5:1. Полученную смесь при постоянном перемешивании выдерживали при 20°C и атмосферном давлении в течение 10 мин. Хроматографический анализ реакционной смеси показал отсутствие продуктов окисления. Дальнейшее

45 выдерживание реакционной смеси в течение недели в указанных условиях не привело к изменению ее состава.

Не наблюдалось протекание реакции окисления в описанных условиях и при использовании в качестве исходных субстратов этилена и пропилена.

Формула изобретения

50 Способ окисления углеводородов с помощью кислорода в трифторуксусной кислоте, отличающийся тем, что предварительно осуществляют насыщение трифторуксусной кислоты кислородом, после чего в реакционную среду вводят исходный углеводород и выдерживают до исчерпания связанного кислорода с получением соответствующего

кислородсодержащего соединения.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50