

SID



سرویس های ویژه



سرویس ترجمه تخصصی



کارگاه های آموزشی



بلاگ مرکز اطلاعات علمی



سامانه ویراستاری STES



فیلم های آموزشی

کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی جهاد دانشگاهی

کارگاه آنلاین
بررسی مقابله ای متون (مقدماتی)

کارگاه آنلاین
پروپوزال نویسی و پایان نامه نویسی

کارگاه آنلاین آشنایی با پایگاه های اطلاعات علمی بین المللی و ترند های جستجو

اکسایش پار-زایلن به ترفتالیک اسید بوسیله نیتریک اسید در محیط مایع یونی

الهام کریمی^۱، عیسی یآوری، مهدی احتشامی

۱. گروه غیر پلیمری شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، شرکت ملی صنایع پتروشیمی، تهران، ایران
e.karimi@npc-rt.ir

چکیده

تولید صنعتی ترفتالیک اسید از اکسایش پار-زایلن در یک فرآیند هموزن انجام می گیرد. مشکلات فرآیند حاضر شامل: فشار بالا، قیمت بالای کاتالیست استات کبالت، اثر نامطلوب کاتالیست استات منگنز در کیفیت و رنگ محصول ترفتالیک اسید، خوردگی حلال استیک اسید و هیدروژن برمید در دمای بالا و قیمت بالای راکتور و اتصالات تیتانیوم است. در این بررسی تولید ترفتالیک اسید بوسیله اکسایش پار-زایلن در محیط خنثی و دما و فشار نزدیک به محیط در حلال مایع یونی در سیستم O_2/HNO_3 در شرایط اسیدی انجام گرفت و بهره و درصد تبدیل بسیار خوب حاصل گردید. N -هیدروکسی فتالیمید باعث بهبود بهره تولید ترفتالیک اسید می گردد. مکانیسم عملکرد آن عبارتست از جذب رادیکال هیدروژن آن بوسیله نیتریک اسید که منجر به تشکیل رادیکال پراکسی بنزین در حضور اکسیژن می گردد. روش کار شامل مخلوط کردن حلال مایع یونی، N -هیدروکسی فتالیمید و پار-زایلن و افزایش تدریجی نیتریک اسید در یک فلاسک شیشه ای و حرارت دادن مخلوط تا دمای رفلکس است. آنالیز مخلوط واکنش بوسیله کروماتوگرافی گازی انجام شد. سطح زیر پیک ترفتالیک اسید ۹۶٪ در شرایط بهینه حاصل گردید. سایر تکنیکهای شناسایی از قبیل: NMR ، MS و IR تشکیل محصول ترفتالیک اسید را تأیید می کنند. این روش بعنوان روشی نوین و جایگزین مناسبی برای روشهای قدیمی که در آنها از دما و فشار بالا به منظور تولید اکسایشی ترفتالیک اسید استفاده می گردد. بعنوان یک روش نوین، ساده، ارزان و با راندمان بسیار خوب برای تولید دی اسید از دی آلکیل آروماتیک معرفی می گردد. با توجه به راندمان قابل توجه این واکنش که در فشار اتمسفریک و دمای پائینتر از فرآیند صنعتی حاصل می گردد، می توان آینده روشنی به لحاظ اقتصادی برای توسعه این دانش فنی و امکان افزایش مقیاس آن تا شرایط تجاری جهت به کار بردن بعنوان یک فرایند با ارزش صنعتی در نظر گرفت.

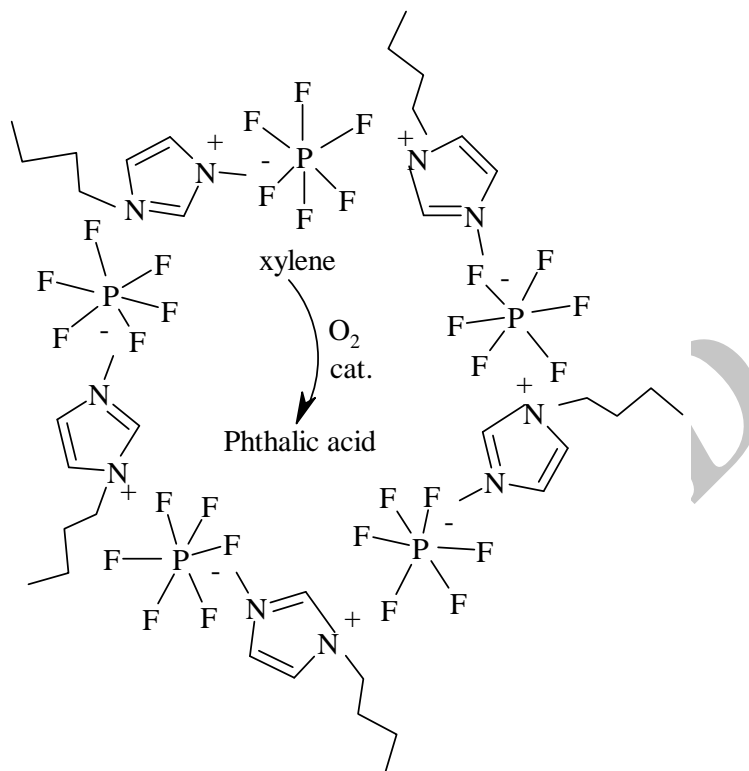
واژه های کلیدی: اکسیداسیون، مایع یونی، ترفتالیک اسید، پار-زایلن، نیتریک اسید

۱- مقدمه

واکنش صنعتی تولید اکسایشی ترفتالیک اسید از پارا-زایلن با فرایند آموکو شامل اکسایش پارا-زایلن با هوا در یک فرآیند هموزن در حلال استیک اسید با استفاده از کاتالیست استات کبالت و منگنز و ترکیبات برم بعنوان آغازگر واکنش رادیکالی اکسایش در یک راکتور مخلوط کننده می باشد. یکی از معضلات استفاده از سیستم دو فاز گاز مایع تحت فشار بالا است که در آن اکسیژن هوا برای اکسایش استفاده می گردد. در چنین سیستمی اعمال فشار در یک راکتور مخلوط کننده پیچیده بوده و در واحدهای تولیدی ایجاد مشکلاتی می نماید. قیمت بالای کاتالیست استات کبالت و اثر نامطلوب استات منگنز در کیفیت و رنگ محصول ترفتالیک اسید از مشکلات این فرایند می باشد. از سوی دیگر مخلوط استیک اسید و هیدروژن برمید در دمای بالا بسیار خورنده بوده و لذا راکتور و کلیه اتصالات و تجهیزات از جنس تیتانیم می باشد که بسیار گران قیمت است.

روشهای متعددی برای اکسایش ترکیبات آلکیل آروماتیک در منابع علمی شامل اکسایش با اکسیژن در حضور نمکهای کبالت (II, III)، [۱-۲] اکسایش با پرآیدات، [۳] هوا، [۴] هیپوکلریت با کاتالیزور ترکیبات روتنیم [۵-۷] و... یافت می شود. اغلب این روشها به مقادیر اکیوالان از ترکیب اکسیدکننده و یا دما و فشار بالا دارند. از سوی دیگر حذف حلال از محیط واکنش در این واکنشها منجر به از دست دادن حلال گردیده که به لحاظ اقتصادی و زیست محیطی نامطلوب است. [۸-۹]

مایعات یونی بعنوان ترکیباتی با فشار بخار بسیار ناچیز و پایداری در دماهای مختلف، قطبیت بسیار بالا (شکل ۱) و قابلیت انحلال بسیاری مواد آلی، معدنی و آلی فلزی. [۱۰-۱۱] امروزه توجه بسیاری از کارشناسان سنتز مواد شیمیایی را به خود معطوف نموده است. این مواد بعنوان حلال بسیاری از واکنشهای شاخص شیمیایی جای خود را باز نموده اند. [۱۲-۲۱]

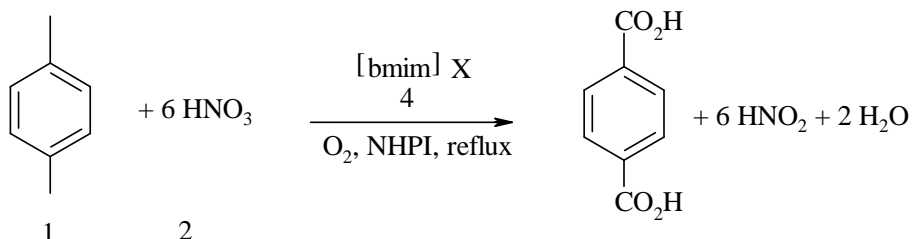


Pressurized Molecular reactor

شکل ۱- مکانیسم عمل حلال واکنش اکسایش زایلن به فتالیک اسید با اکسیژن

۲- بحث و نتیجه گیری

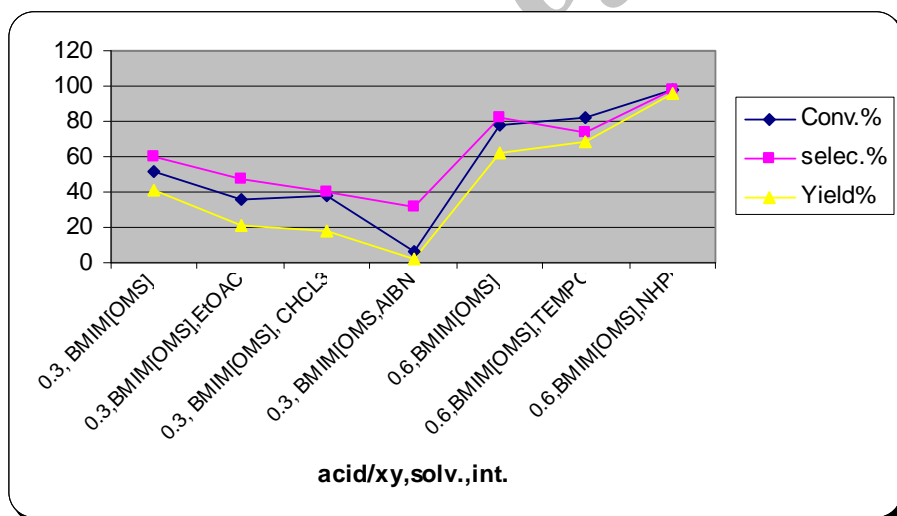
اکسایش در سیستم نیتریک اسید/اکسیژن/N-هیدروکسی فتالیمید ($O_2/NHPI/HNO_3$) در حلال مایع یونی مشتمل بر اکسایش زنجیر آلکیلی پار-زایلن در حضور نیتریک اسید با درصد تبدیل مناسب می باشد. اکسایش پار-زایلن در شرایط اسید برونستد که در آن پار-زایلن با نیتریک اسید، N-هیدروکسی فتالیمید ($NHPI$) بعنوان آغازگر و مایع یونی بیوتیل متیل ایمیدازولیم متیل سولفونات ($bmim[OMS]$) مخلوط می گردد. نیتروژن گونه (V) گروه آلکیل را اکسید کرده و خود به نیتروژن با ظرفیت کمتر احیا می گردد که در شرایط اسیدی واکنش ناپایدار بوده و به بوسیله اکسیژن به عنوان دومین عامل اکسید کننده به نیتروژن نوع بالاتر اکسید میگردد. بهره این واکنش در مایع یونی $bmim[OMS]$ مناسب میباشد. ولی در سایر مایعات یونی مشتقات ایمیدازول بررسی شده، واکنش بخوبی پیش نمی رود. (شکل ۲)



3	X	Yield %
a	OMS	90
b	PF ₆	30
c	BF ₄	9

شکل ۲- واکنش کلی اکسایش پارا-زایلین به فتالیک اسید توسط سیستم مایع یونی $\text{HNO}_3\text{-O}_2\text{-[bmim]OMS}$

بازیابی و استفاده مجدد از مایع یونی بوسیله استخراج با حلال و تقطیر با موفقیت صورت گرفت. در شرایط رفلکس واکنش بعد از ۶ ساعت کامل می گردد. درصد تبدیل، انتخاب پذیری و راندمان واکنش در شرایط مختلف در جدول ۱ آورده شده است. همچنین این نتایج در شکل ۳ مقایسه گردیده اند.



شکل ۳- مقایسه بهره، انتخاب پذیری و درصد تبدیل واکنش اکسیداسیون پارا-زایلین در سیستم $\text{HNO}_3\text{-O}_2\text{-[bmim]OMS}$ اثرنسبت اسید، مایع یونی و آغازگر

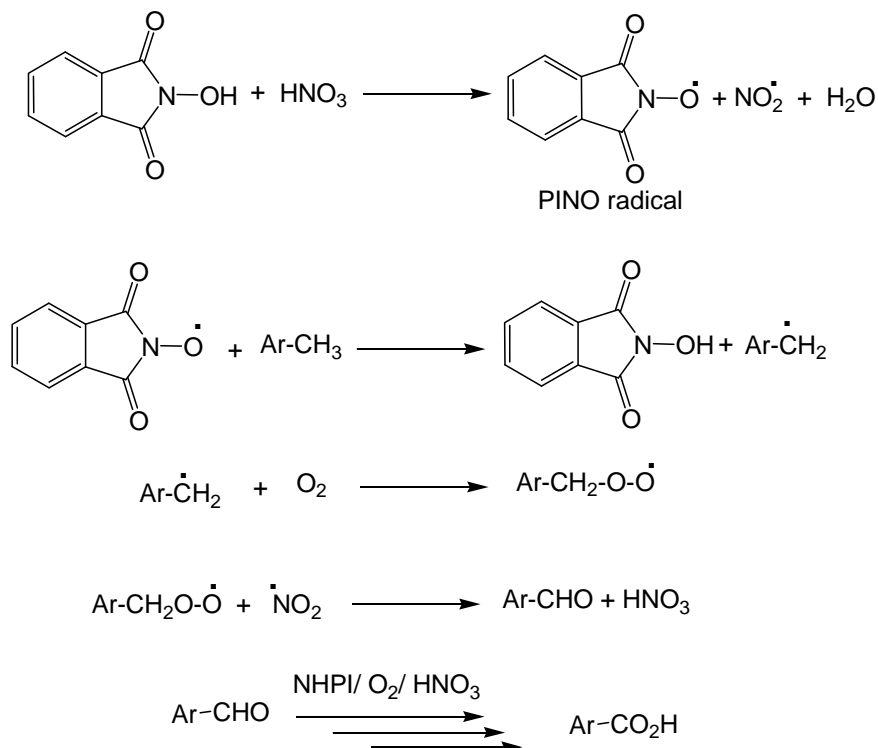
جدول ۱- بهینه سازی شرایط واکنش اکسایش پارا-زایلن

ردیف	$HNO_3/p\text{-xylene}$	حلال	آغازگر/کمک اکسنده	Conv./Sel.(%)	بهره (%)
۱	۰/۳	<i>bmim</i> [OMS]	----	۵۲/۶۰	۴۱
۲	۰/۳	<i>bmim</i> [OMS]/EtO Ac		۳۶/۴۷	۲۱
۳	۰/۳	<i>bmim</i> [OMS]/CH Cl ₃		۳۸/۴۰	۱۸
۴	۰/۳	<i>bmim</i> [OMS]	AIBN	۶/۳۲	trace
۵	۰/۱۶	<i>bmim</i> [OMS]	----	۷۸/۸۲	۶۲
۶	۰/۱۶	<i>bmim</i> [OMS]	TEMPO	۸۲/۷۴	۶۸
۷	۰/۱۶	<i>bmim</i> [OMS]	NHPI	۹۸/۹۸	۹۶
^a ۸	۰/۱۶	<i>bmim</i> [OMS]	NHPI	۹۸/۹۰	۸۸
^a ۹	۰/۱۶	<i>bmim</i> [OMS]	NHPI	۹۶/۸۹	۸۵
^a ۱۰	۰/۱۶	<i>bmim</i> [OMS]	NHPI	۹۵/۸۶	۸۲
^a ۱۱	۰/۱۶	<i>bmim</i> [OMS]	NHPI	۸۸/۸۵	۷۴

(a) مایع یونی باز یافت شده

تترا متیل پیبیریدین ۱-اکسید (TEMPO)^۱ بعنوان آغازکننده واکنش رادیکالی مورد استفاده قرار گرفته است. مخلوط واکنش بوسیله GC آنالیز گردیده و مقدار دی اسید در زمان ماند ۱/۲۴ دقیقه معادل ۰/۹۶٪ در شرایط بهینه حاصل گردیده است (ضمائم). سایر روشهای آنالیز از جمله IR, NMR و Mass ساختمان دی اسید و مونو اسید حاصله را تأیید میکند NHPI باعث بهبود بهره تولید ترفتالیک اسید می گردد. اگرچه نقش NHPI در اکسیداسیون زایلنها بوسیله نیتریک اسید در مایع یونی *bmim*[OMS] به روشنی مشخص نشده است، مکانیسم محتمل در شکل ۴ نشان داده شده است.

¹ Tetra Methyl Piperidine 1-oxyl



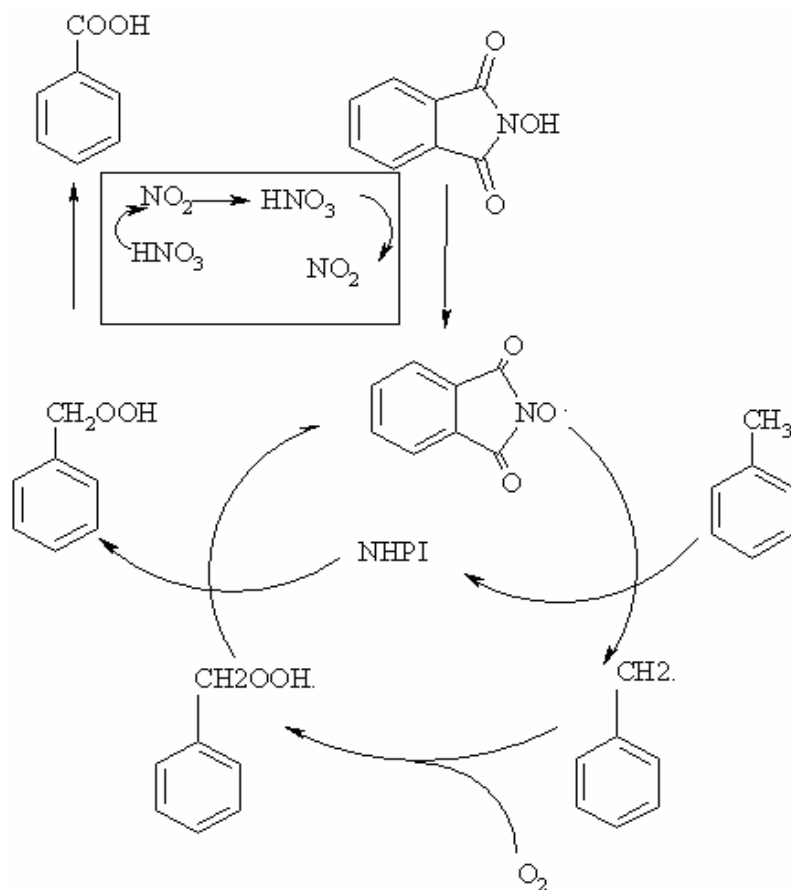
شکل ۴- مکانیسم محتمل اکسایش پارا زایلن به ترفتالیک اسید بوسیله سیستم اکسایشی $\text{NHPI/O}_2/\text{HNO}_3$

۳- بخش آزمایشگاهی

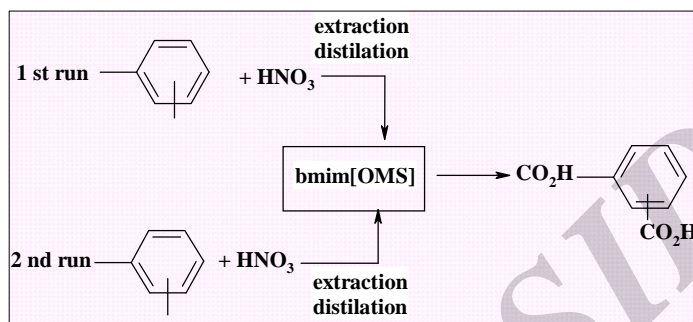
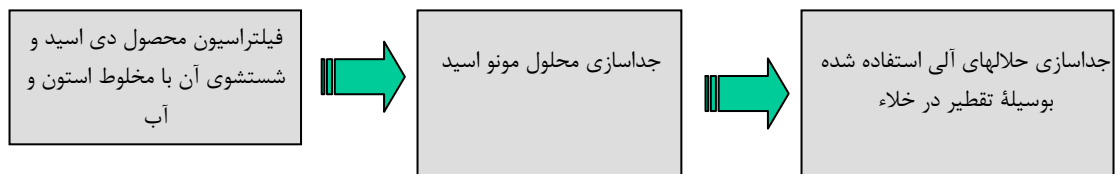
روش تهیه ترفتالیک اسید در سیستم $\text{NHPI/O}_2/\text{HNO}_3$ در حلال $\text{bmim}[\text{OMS}]$

در یک فلاسک شیشه ای ۱۰۰ میلی لیتر مجهز به مگنت مغناطیسی و کندانسور رفلاکس، تحت جو اکسیژن، پارا-زایلن (۲/۱۴) گرم، ۲۰ میلی مول)، $\text{bmim}[\text{OMS}]$ (۱/۴۸ گرم، ۶/۴ میلی مول) و NHPI (۰/۱۸ گرم، ۰/۶ میلی مول)، نیتریک اسید ۶۷٪ (۱/۰۸ گرم، ۱۲ میلی مول) به آرامی اضافه گردید. مخلوط تا دمای رفلاکس به مدت ۶ ساعت حرارت داده شد و سپس خنک گردید. آنالیز مخلوط واکنش بوسیله کروماتوگرافی گازی انجام شد. سطح زیر پیک ترفتالیک اسید ۹۶٪ و سطح زیر پیک پارا-متیل بنزوئیک اسید ۳٪ در شرایط بهینه حاصل گردید. سپس رسوب حاصله (۳/۱۸ گرم) جدا گردید و با اتانول شستشو شد. فیلترات حاصله به مدت ۸ ساعت در دما 5°C قرار داده شد و پارا-متیل بنزوئیک اسید بصورت کریستالهای سفید رنگ حاصل گردید. این ماده فیلتر گردیده و مایع حاصل از فیلتراسیون که شامل مایع یونی می باشد در روتاری (80°C ، 0.8 atm) تغلیظ گردیده و حلالهای آلی آن حذف گردید و بعنوان محیط اکسایش پس از افزودن پارا-زایلن و نیتریک اسید مجدداً مورد استفاده قرار گرفت. محصول واکنش اولین مرحله اکسایش شامل دو نوع کریستال جامد ۴-متیل بنزوئیک اسید (۰/۱۸ گرم، ۰/۳٪) و بنزن ۱ و ۴ دی اسید

(ترفتالیک اسید) (۱/۳۸گرم/۰.۹۶٪) بوده و با استفاده مجدد از حلال واکنش بهره واکنش اندکی کاهش می یابد (جدول ۱ ردیف ۸-۱۱). شکل ۶ طرح شماتیک روش بازیابی مایع یونی را نشان می دهد.



شکل ۵- طرح شماتیک اکسایش پارازایلن به ترفتالیک اسید بوسیله سیستم اکسایشی NHPI/O₂/HNO₃



شکل ۶- روش مورد استفاده در بازیابی مایع یونی

۴- نتیجه گیری

در این بررسی به سیستم اکسایشی جدید $\text{NHPI}/\text{O}_2/\text{HNO}_3$ در حلال $[\text{bmim}]\text{OMS}$ برای اکسایش پار-زایلن به ترفتالیک اسید معرفی گردید. این روش بعنوان روشی نوین و جایگزین مناسبی برای روشهای قدیمی که در آنها از دما و فشار بالا به منظور تولید اکسایشی ترفتالیک اسید استفاده می گردد بعنوان یک روش ساده، ارزان و با راندمان بسیار خوب برای تولید دی اسید از دی آلکیل آروماتیک بعنوان یک روش نوین قابل استفاده می باشد. بدلیل قدرت انحلال بالای مایعات یونی نسبت به گازها از جمله گاز اکسیژن نیازی به ورود اکسیژن در داخل مخلوط واکنش نبوده و واکنش تنها تحت جو اکسیژن انجام می گیرد. با توجه به راندمان قابل توجه این واکنش که در فشار اتمسفریک حاصل می گردد می توان این واکنش را بعنوان یک فرایند با ارزش صنعتی در نظر گرفت.

مراجع

- 1- Saha, B.; Koshino, N.; Espenson, J., (2004). N-Hydroxyphthalimides and Metal Cocatalysts for the Autoxidation of P-Xylene to Terphthalic Acid, *Journal of Physical Chemistry A.*, 108, 425-431.
- 2- Ishii Y., (1997). A novel catalysis of N-hydroxyphthalimide (NHPI) combined with $\text{Co}(\text{acac})_n$ ($n=2$ or 3) in the oxidation of organic substrate with molecular oxygen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 117, 123-137.

- 3- Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Basak, A. K.; Venkat Narsaiah, A., (2004). Recyclable 2nd generation ionic liquids as green solvents for the oxidation of alcohols with the hypervalent iodine reagents, *Tetrahedron*, 60, 2131-2135.
- 4- Amorati, R.; Lucarini, M.; Mugnaini, V.; Pedulli, F. G., (2003). Hydroxylamines as Oxidation Catalysts: Thermochemical and Kinetic Studies, *Journal of Organic Chemistry*, 68, 1747-1754.
- 5- Xue, X.; Lu, T.; Liu, C.; Xu, W., (2005). Novel preparation method of Pt-Ru/C catalyst using imidazolium ionic liquid as solvents, *Electrochimica Acta*, 50, 3470-3478.
- 6- Shen, P. K.; Chen, K. Y. Tseung, A. C. C., (1995). Performance of Co-electrodeposited Pt-Ru/ WO₃ electrodes for the electrooxidation of formic acid at room temperature, *Journal Electroanalytical Chemistry*, 389, 223-225.
- 7- Pan, C.; Dassenoy, F.; Cassanove, M. J.; Philippot, K.; Amiens, C.; Lecante, P.; Mosset, A. Chaudret B., (1999). A New Synthetic Method toward Bimetallic Ruthenium Platinum Nanoparticles; Composition Induced Structural Changes, *Journal Physical Chemistry B*, 103, 10098-10101.
- 8- Shaabani, A.; Mirzaei, P.; Naderi, S.; Lee, D. G., (2004). Green Oxidations. The use of potassium permanagante Supported on manganese dioxide, *Tetrahedron*, 60, 11415-11420.
- 9- Jia, L. J.; Wang, Y. Y.; Chen, H.; Shan, Y. K.; Dai, L. Y., (2005). Alkylation of benzene with 1-hexene in acidic ionic liquid systems: Et₃NHCl-FeCl₃ and Et₃NHCl-AlCl₃ ionic liquids, *Reaction Kinetic Catalytic Letters*, 86, 267-273.
- 10- Singer, R.; Scammells, P. J., (2001). Alternative methods the MnO₂ oxidation of codeine methylether to thebaine utilizing ionic liquids, *Tetrahedron Letters*, 42, 6831-6833.
- 11- Bernini, R.; Coratti, A.; Provenzano G.; Fabrizi G.; Tofani, D., (2005) Oxidation of aromatic aldehydes and ketones by H₂O₂/CH₃ReO₃ in ionic liquids: a Catalytic efficient reaction to achieve dihydric phenols, *Tetrahedron*, 61, 1821-1825.
- 12- Fischer, T.; Sethi, A.; Welton, T.; Woolf, J., (1999). Diels-Alder Reaction in Room-Temperature Ionic Liquids, *Tetrahedron Letters*, 40, 793-796.
- 13- Boon, J. A.; Levisky, J. A.; Pflug, J. L.; Wilkes, J. S., (1986). Friedel-Crafts Reactions in Ambient-Temperature Molten Salts, *Journal Organic Chemistry* 51, 480-483.
- 14- Mo, J.; Xu, L.; Xiao, J., (2005). Ionic Liquid-Promoted, Highly Regioselective Heck Arylation of Electrophils, *Journal of American Chemical Society*, 127, 751-760.
- 15- Bellina, F.; Carpita, A.; Rossi, R., (2004). Palladium Catalysts for the Suzuki Cross-Coupling Reaction: An Overview of Recent Advances, *Synthesis*, 15, 2419-2440.
- 16- Frederic, F.; Bourbigou, H. O.; Commereuc, D.; Saussine, L., (2001). Hydroformylation of 1-hexene with rhodium in non-aqueous ionic liquids: how to design the solvent and the ligand to the reaction, *Journal of Chemical Society Chemical Communications*, 1360-1361.
- 17- Brown, R. A.; Pollet, P.; Mckoon, E. C.; Eckert, A.; Liotta, C. L.; Jessop, P. G., (2001). Asymmetric Hydrogenation and Catalyst Recycling Using Ionic Liquid and Supercritical Carbon Dioxide, *Journal of American Chemical Society*, 123, 1254-1255.
- 18- Howarth, J., (2000). Oxidation of Aromatic Aldehydes in the Ionic Liquid [bmim]PF₆, *Tetrahedron Letters*, 41, 6627-6629.
- 19- Ansari, I. A.; Gree, R., (2002). TEMPO-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones in Ionic Liquid [bmim]PF₆, *Organic Letters*, 4, 1507-1509.
- 20- Namboodiri, V. V.; Varma, R. S.; Sahle-Demessie, E.; Pillai, U. R., (2002). Selective Oxidation of styrene to acetophenone in the presence of ionic liquids, *Green Chemistry*, 4, 70-173.
- 21- Jiang, N.; Ragauskas, A. J., (2005). TEMPO-catalyzed oxidation of benzylic alcohols to aldehydes with H₂O₂/HBr/ionic liquid [bmim]PF₆ system, *Tetrahedron Letters*, 46, 3323-3326.
- 22- Yoshino, Y.; Hayashi, Y.; Iwahama, T.; Sakaguchi, S.; Ishii, Y., (1997). Catalytic Oxidation of Alkylbenzenes with Molecular Oxygen under Normal Pressure and Temperature by N-Hydroxyphthalimide Combined with Co(OAc)₂, *Journal of Organic Chemistry*, 62, 6810-6813.
- 23- Minisci, F.; Recupero, F.; Gambarotti, C.; Punta, C.; Paganelli, R., (2003). Selective functionalisation of hydrocarbons by nitric acid and aerobic oxidation catalysed by N-Hydroxyphthalimide and iodine under mild conditions, *Tetrahedron Letters*, 44, 6919-6922.
- 24- Iwahama, T.; Yoshino, Y.; Keitoku, T.; Sakaguchi, S.; Ishii, Y., (2000). Efficient Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds with Molecular Oxygen Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide combined with a Co Species, *Journal of Organic Chemistry*, 65, 6502-6507.
- 25- Le Boulaire, V.; Gree, R., (2000). Wittig reactions in the ionic solvent [bmim]BF₄, *Journal of Chemical Society Chemical Communications*, 2195-2196.
- 26- **Terephthalic acid**: white powder, m.p. >300°C (decomp.). IR (KBr): 1730, 1602 cm⁻¹. ¹H-NMR: 8.29 (s, 4 H, 4 CH); 13.60 (s, 2 H, 2 COOH). ¹³C-NMR: 129.4 (4 CH); 134.4 (2 C); 166.7 (2 COOH). Anal. Calcd for C₈H₆O₄ (166.13): C, 57.84; H, 3.64; found: C, 57.97; H, 3.69 %.

27-Methylbenzoic acid : Transparent crystal, m.p. 180°C. IR (KBr): 1775, 1650 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: 2.42 (s, 3 H, CH_3); 7.24 (d, 2H, $^3\text{J} = 7.8 \text{ Hz}$, 2 CH); 8.11 (d, 2H, $^3\text{J} = 7.8 \text{ Hz}$, 2 CH); 11.60 (s, 1H, COOH). $^{13}\text{C-NMR}$: 21.4 (CH_3); 128.9 (C); 129.5 (2 CH); 129.8 (2 CH); 143.4 (C); 167.7 (COOH). Anal. Calcd for $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ (136.15): C, 70.58; H, 5.92; found: C, 70.69; H, 5.88 %.

Archive of SID

SID



سرویس های ویژه



سرویس ترجمه تخصصی



کارگاه های آموزشی



بلاگ مرکز اطلاعات علمی



سامانه ویراستاری STES



فیلم های آموزشی

کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی جهاد دانشگاهی

توجه: بررسی مقاله ای متون (مقدماتی)

کارگاه آنلاین
بررسی مقابله ای متون (مقدماتی)

PROPOSAL
پروپوزال

توجه: پروپوزال نویسی و پایان نامه نویسی

کارگاه آنلاین
پروپوزال نویسی و پایان نامه نویسی

ISI
Scopus

توجه: آشنایی با پایگاه های اطلاعات علمی بین المللی و ترند های جستجو

کارگاه آنلاین آشنایی با پایگاه های اطلاعات علمی بین المللی و ترند های جستجو