

Н. П. ЕВМЕНЕНКО, Я. Б. ГОРОХОВАТСКИЙ, Ю. И. ПЫЛЕНКО

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА НА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

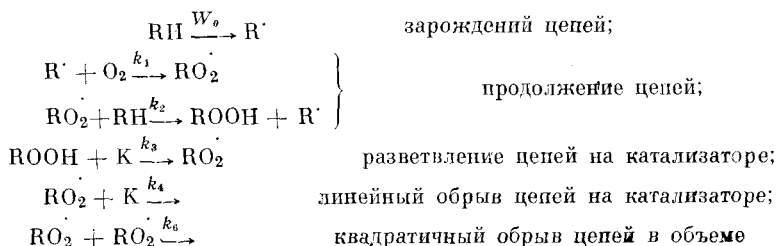
(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 6 VII 1971)

При протекании реакции по разветвленному радикально-цепному пути могут наблюдаться критические явления, т. е. чрезвычайно резкое изменение скорости процесса при малом изменении условий опыта (¹). Такие экстремальные зависимости в настоящее время обнаружены при термическом жидкофазном окислении ряда углеводородов в присутствии ингибиторов (^{2, 3}), а также при использовании в качестве катализаторов растворимых солей металлов (⁴⁻⁶). Макгерей и Грейдон наблюдали подобные явления при окислении тетралина на некоторых окислах (⁷).

В настоящей работе нами обнаружены критические явления при жидкофазном окислении изопропилбензола, катализированном окислами марганца и кобальта. Исследование было проведено на газометрической установке (⁸) в интервале 20—60°. В качестве катализаторов использованы порошкообразные окислы марганца и кобальта, дополнительно размолотые до очень мелких частиц. Гранулометрический состав обоих образцов был практически одним и тем же. Основная масса частиц (99%) имела размер 1—6 м; внешняя поверхность единицы объема обоих катализаторов была одинаковой. Скорость реакции определяли по количеству поглощенного кислорода. Степень превращения изопропилбензола не превышала 0,1 вес. %, т. е. полученные данные относятся к начальной стадии окисления. Кумол очищали по методике (⁹); чистоту контролировали измерением скорости окисления в присутствии инициатора азодинизобутиронитрила. Предварительно были найдены условия, когда процессы растворения кислорода и внешнего переноса не оказывали влияния на скорость реакции. Благодаря интенсивному перемешиванию катализатор во время проведения опыта находится во взвешенном состоянии.

Ранее (^{10, 11}) нами было показано, что некоторые окислы переходных металлов IV периода при жидкофазном окислении кумола выступают в качестве инициаторов свободных радикалов; при этом скорость окисления линейно зависит от корня квадратного из количества катализатора. Однако оказалось, что указанная зависимость для окислов марганца и кобальта выполняется лишь в узком интервале концентраций. При дальнейшем увеличении содержания катализатора в окисляющемся кумоле (рис. 1А) скорость реакции после достижения максимального значения резко падает и в течение 1,5—2 час. процесс не наблюдается.

Такое развитие процесса можно объяснить на основании представлений о радикально-цепном механизме окисления углеводородов и описать следующей кинетической схемой (¹²)



Таким образом, наличие критических явлений в случае использования в качестве катализаторов MnO_2 и Co_2O_3 , по-видимому, связано с их двойственной функцией, т. е. способностью зарождать и обрывать цепи. При малых количествах катализатора проявляется в основном инициирующее действие, цепи обрываются по квадратичному закону и поэтому выполняется линейная зависимость между скоростью реакции и \sqrt{K} (где K — кон-

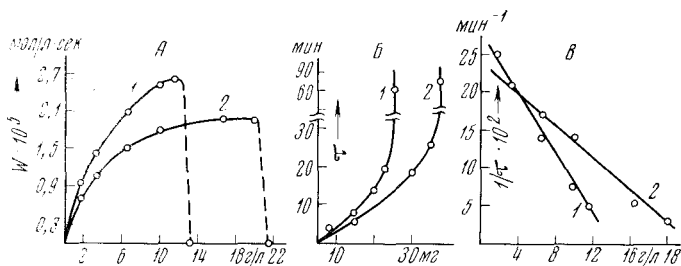


Рис. 1. Зависимости скорости окисления кумола (А), периода индукции (Б) и фактора автоускорения (В) от количества катализатора при 23°. 1 — MnO_2 , 2 — Co_2O_3

центрация катализатора); при увеличении содержания катализатора растет вероятность обрыва цепей на его поверхности и указанная закономерность нарушается. Прямым доказательством способности окислов марганца и кобальта обрывать цепи являются следующие опыты. Если в исходный кумол ввести количество окиси марганца или кобальта, превышающее критическую концентрацию, и одновременно добавить либо гомогенный инициатор (например, азодинизобутиронитрил), либо гетерогенный катали-

Таблица 1

Зависимость критической концентрации катализатора от концентрации гидроперекиси, $t = 23^\circ$

$[\text{MnO}_2]_{\text{кр.}} \text{ г/л}$	$[\text{ГПК}] \cdot 10^4, \text{ мол./л}$	$\frac{[\text{ГПК}]}{[\text{MnO}_2]_{\text{кр.}}} \cdot 10^6$	$[\text{Co}_2\text{O}_3]_{\text{кр.}} \text{ г/л}$	$[\text{ГПК}] \cdot 10^4, \text{ мол./л}$	$\frac{[\text{ГПК}]}{[\text{Co}_2\text{O}_3]_{\text{кр.}}} \cdot 10^6$
12,5	5,4	4,40	5,8	1,2	2,05
42,5	12,8	3,00	20,8	5,4	2,45
52,5	20,2	3,86	115,0	20,2	1,76
80,8	28,3	3,53			
125,0	48,6	3,80			
133,5	53,0	3,90			

затор (CuO), реакции в течение весьма длительного времени не происходит, хотя в этих условиях образуются радикалы в результате распада азодинизобутиронитрила или каталитического процесса, происходящего на поверхности окиси меди. Это свойство окислов марганца и кобальта позволяет использовать их в качестве твердых ингибиторов для подавления нежелательных стадий сложной реакции и управления химическими процессами.

Критическая концентрация MnO_2 и Co_2O_3 в значительной степени зависит от содержания гидроперекиси кумола в исходном кумоле (табл. 1).

Из данных табл. 1, видно, что по мере роста исходной концентрации гидроперекиси пропорционально увеличивается количество MnO_2 и Co_2O_3 , необходимое для полного подавления протекания реакции. Характерно, что отношение концентрации гидроперекиси к критической концентрации катализатора — величина практически постоянная. Последнее не вытекает из приведенной выше схемы участия катализатора в разветвлении и об-

рыве цепей. Вопрос о природе такого постоянства остается открытым и требует дальнейшего исследования.

Из табл. 1 видно, что при одинаковой концентрации гидроперекиси в кумоле критическая концентрация MnO_2 меньше, чем Co_2O_3 . В связи с тем, что внешняя поверхность MnO_2 и Co_2CO_3 одинакова, можно утверждать, что окись марганца является более активным ингибитором, чем окись кобальта.

Кинетические кривые, характеризующие поглощение кислорода (рис. 2), имеют явно выраженный автокаталитический характер, что, по-видимому, связано с накоплением промежуточного продукта — гидроперекиси в окисляющемся кумоле. Нарастание скорости, как видно из рис. 2, происходило по мере увеличения количества катализатора за все большие промежутки времени. Это подтверждается также зависимостью периода индукции от концентрации катализатора (за период индукции принято время, по истечении которого скорость реакции приобретает постоянное значение). Из рис. 1Б видно, что период индукции растет с увеличением содержания катализатора и при достижении критического количества становится больше 1,5—2 час.

Подобные закономерности наблюдали Н. М. Эмануэль с сотрудниками при гомогенном окислении *n*-декана в присутствии стеарата меди ⁽⁵⁾. Исходя из приведенной выше схемы окисления и участия катализатора в стадиях разветвления и обрыва цепей в этой работе было показано, что между величиной обратного периода индукции и концентрацией катализатора в таких случаях должна наблюдаться линейная зависимость. Действительно, из рис. 1В видно, что экспериментальные точки в координатах $1/\tau - [K]$ для обоих катализаторов ложатся на прямые линии, что подтверждает двойственную функцию окислов.

При небольших количествах Co_2O_3 и MnO_2 , как уже было отмечено, эти окислы выступают, главным образом, в качестве инициаторов радикалов. В этом случае эффективная энергия активации может быть представлена выражением:

$$E = \frac{1}{2}E_i + E_2 - \frac{1}{2}E_6. \quad (1)$$

Из температурной зависимости скорости реакции была определена величина энергии активации E , которая оказалась равной 14,3 и 15 ккал/моль для окислов марганца и кобальта соответственно. Разность $E_2 - \frac{1}{2}E_6$ для кумола равна 6,7 ккал/моль ^(13, 14). Подставляя это значение в уравнение (1) и используя экспериментальные величины E , находим E_i равное 15,2 ккал/моль (MnO_2) и 16,6 ккал/моль (Co_2O_3). Принимая во внимание, что катализаторы не только зарождают, но и обрывают цепи, величина E_6 должна быть более низкой, вследствие чего приведенные значения E_i несколько завышены. Это свидетельствует о том, что значения E_i для обоих окислов значительно ниже энергии активации гомогенного распада гидроперекиси кумола (26 ккал/моль) ⁽¹⁴⁾. Следовательно, на основании полученных результатов можно считать, что в присутствии катализаторов MnO_2 и Co_2O_3 увеличение скорости окисления связано с уменьшением энергии активации реакции распада гидроперекиси. Интересно отметить, что с повышением температуры критическое количество катализатора растет. Критическая концентрация окиси кобальта при 23° равна 21,6 г/л, а при 30°

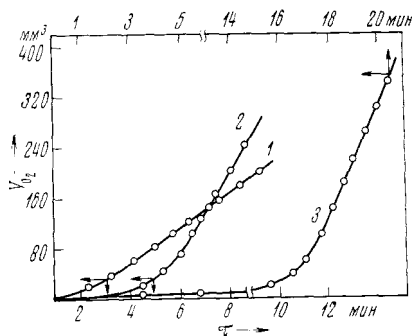


Рис. 2. Кинетика поглощения кислорода при различном количестве Co_2O_3 : 1 — 5 мг, 2 — 20 мг, 3 — 50 мг; $t = 23^\circ$

для подавления протекания реакции необходимо 60 г/л. Это вероятно, говорит о том, что энергия активации зарождения цепей больше энергии активации их гибели.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
10 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Семенов, Цепные реакции, М., 1934. ² А. Б. Гагарина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **140**, 153 (1961). ³ Г. И. Лихтенштейн, З. А. Соколина, ЖФХ, **37**, 1554 (1963). ⁴ W. Kern, H. Wellersin, Angew. Chem., **67**, 573 (1955). ⁵ Д. Г. Кнорре, Л. Г. Чугукина, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, **33**, 877 (1959). ⁶ З. Г. Козлова, Г. Ф. Тарасова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1559. ⁷ A. Mukherje, W. F. Graydon, J. Phys. Chem., **71**, 4232 (1967). ⁸ В. Ф. Цепалов, Зав. лаб., № **1**, 111 (1964). ⁹ Н. Носк, Н. Крöpf, J. prakt. Chem., **6**, 120 (1958). ¹⁰ Н. П. Евмененко, Я. Б. Гороховатский, В. Ф. Цепалов, Нефтехимия, **10**, 226 (1970). ¹¹ Н. П. Евмененко, Я. Б. Гороховатский, В. Ф. Цепалов, Нефтехимия, **11**, 399 (1971). ¹² Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965. ¹³ H. W. Melville, S. Richards, J. Chem. Soc., **1954**, 944. ¹⁴ Н. И. Соломко, В. Ф. Цепалов, А. И. Юрженко, Кинетика и катализ, **9**, 706 (1968).