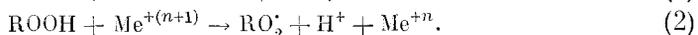
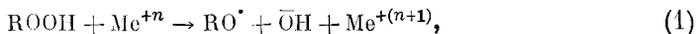


Ю. Д. НОРИКОВ, Л. В. САЛУКВАДЗЕ

**ВЛИЯНИЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ  
ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ЖИДКОФАЗНОЕ  
ОКИСЛЕНИЕ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА**

(Представлено академиком П. М. Эмануэлем 22 VII 1971)

В условиях катализированного металлами переменной валентности жидкофазного окисления углеводов (1) принимается, что гидроперекись может разлагаться по схеме:



Если рассматривать эти реакции с точки зрения электронного донорно-акцепторного взаимодействия катализатора и молекулы гидроперекиси, то катализатор выступает в этих реакциях соответственно в роли донора (1) или акцептора (2) электронов. Можно ожидать, что увеличение электронодонорной способности катализатора будет способствовать протеканию реакции (1), а увеличение акцепторных свойств катализатора — протеканию реакции (2). В случае гетерогенного катализатора (окислы металлов) электронные свойства его можно регулировать путем предварительной адсорбции на его поверхности донорных или акцепторных молекул (2, 3).

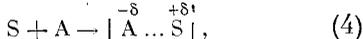
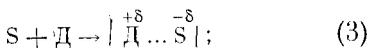
Изменение каталитических свойств гетерогенного катализатора (NiO, AgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO<sub>2</sub>) под воздействием адсорбированных на его поверхности различных донорно-акцепторных молекул (модифицирование) изучено нами на примере реакции распада гидроперекиси изопропилбензола в хлорбензоле и окисления изопропилбензола (кумола) при температуре 73° С.

Методика эксперимента по изучению распада гидроперекиси и окисления кумола в жидкой фазе (манометрическая установка) в присутствии гетерогенных катализаторов описана в наших работах (4). Катализатор перед введением раствора гидроперекиси предварительно обезгаживался, затем обрабатывался в реакционном сосуде в течение 10 мин. газом (адсорбция донора или акцептора), в атмосфере которого в дальнейшем проводилось изучение кинетики расходования гидроперекиси и накопления продуктов реакции. При окислении кумола донорно-акцепторная среда над катализатором заменялась на кислород, после чего в реакционный сосуд в количестве 2 см<sup>3</sup> вводился углеводород. При применении негазообразных модификаторов (например, тетрацпанэтилен — ТЦЭ, дицианометилен-2,4,7-тринитрофлуоренон — ДТФ) эти вещества наносились на катализатор вне реактора путем испарения эфирного раствора в атмосфере аргона. Предварительно было установлено, что все изученные донорно-акцепторные молекулы не влияют на гомогенный, некатализированный процесс разложения гидроперекиси и окисления кумола (не являются ингибиторами или инициаторами).

Наибольшей каталитической активностью в реакции разложения гидроперекиси по сравнению с опытами в среде аргона обладают окислы металлов, на которых предварительно адсорбированы молекулы, имеющие электронодонорные свойства (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, CO). Адсорбция молекул, известных как акцепторы электронов (6) (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, ТЦЭ, ДТФ) снижает скорость или полностью останавливает разложение гидроперекиси.

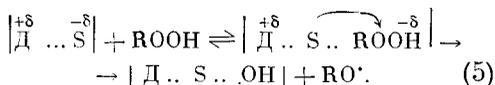
Рис. 1 иллюстрирует влияние модифицирования окиси серебра ( $S_{\text{вх}} = 0,8 \text{ м}^2/\text{г}$ ) под воздействием адсорбированных веществ на каталитический распад гидроперекиси кумола в хлорбензоле.

К аналогичному явлению увеличения скорости разложения гидроперекиси и окисления кумола приводит модифицирование некоторых катализаторов ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AgO}$ ) путем предварительного освещения их (5 мин. без раствора углеводорода) видимым светом. Одной из причин изменения каталитических свойств твердого тела под воздействием освещения и адсорбции донорно-акцепторных молекул может быть изменение электронной плотности на активном центре полупроводника (<sup>5, 6</sup>):

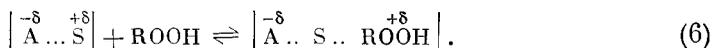


где  $\delta$  — величина эффективного заряда,  $|\delta| < 1$ , D — донор, A — акцептор электронов.

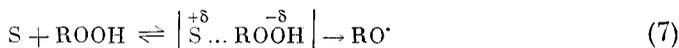
Увеличивая электронную плотность на активных центрах катализатора, такие доноры, как  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ , способствуют переносу заряда от катализатора на молекулу гидроперекиси (гидроперекись — акцептор), что приводит к увеличению скорости распада гидроперекиси



Уменьшение электронной плотности на активном центре катализатора путем адсорбции акцепторов электронов ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , ДТФ) затрудняет перенос заряда на молекулу гидроперекиси и препятствует разложению ее на радикалы  $\text{RO}\cdot$ :

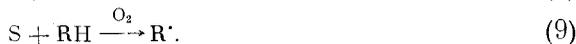
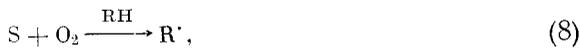


В присутствии электроноакцепторных веществ ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) в растворе вероятность распада гидроперекиси на гетерогенном катализаторе будет определяться конкуренцией реакции



и реакции (4). Преобладание той или иной реакции должно определяться специфическими акцепторными свойствами A и  $\text{ROOH}$ , приводящими к образованию комплекса с катализатором.

В литературе по гомогенному и гетерогенному катализу обсуждается возможность зарождения радикалов не только при распаде гидроперекиси, но и путем активации кислорода или углеводорода на катализаторе:



Рассматривая торможение кислородом поверхностной реакции распада гидроперекиси в хлорбензоле, как конкуренцию реакции (4) и (7), можно прийти к выводу, что  $\text{O}_2$  на поверхности окисла приобретает отрицатель-

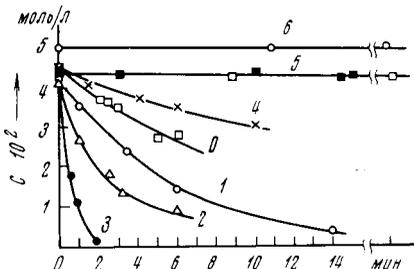


Рис. 1. Кинетические кривые распада гидроперекиси в присутствии окиси серебра (40 мг на 2 см<sup>3</sup> раствора), модифицированной предварительной адсорбцией доноров  $\text{NH}_3$  (1),  $\text{H}_2$  (2),  $\text{CO}$  (3) и акцепторов  $\text{O}_2$  (4),  $\text{CO}_2$  (5), ТЦЭ, ДТФ (6). 0-атмосфера  $\text{Ar}$ . Для модификаторов  $\text{CO}$  и ДТФ взято 50 и 15 мг окиси серебра на 2 см<sup>3</sup> раствора соответственно.  $t = 73^\circ \text{C}$

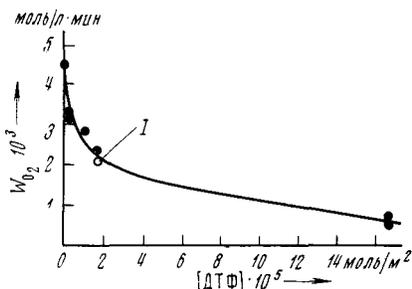


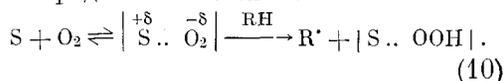
Рис. 2. Зависимость начальной скорости поглощения кислорода при окислении кумола от поверхностной концентрации ДТФ. Катализатор: AgO — 15 мг на 2 см<sup>3</sup>, t = 73° С. I — данные для ТЦЭ

акцептора электронов, как ДТФ (рис. 2). Уменьшение в два раза скорости поглощения кислорода достигается при концентрации ДТФ ~ 2 · 10<sup>-5</sup> мол/м<sup>2</sup>. Изучение влияния этого акцептора на катализированный распад гидроперекиси (рис. 1) показывает, что при этой концентрации ДТФ разложение гидроперекиси полностью останавливается. Эти данные свидетельствуют о том, что зарождение радикалов на катализаторе, модифицированном предварительной адсорбцией ДТФ (при [ДТФ] > 2 · 10<sup>-5</sup> мол/м<sup>2</sup>), не связано с разложением гидроперекиси, а происходит путем взаимодействия RH с адсорбированным кислородом.

На рис. 3 показано ускоряющее действие на процесс каталитического окисления кумола предварительной адсорбции на катализаторе AgO электронодонорных веществ (NH<sub>3</sub>, CO). Влияние NH<sub>3</sub> и CO на процесс окисления кумола коррелирует с влиянием их на катализированный распад гидроперекиси (см. рис. 1). Однако отсутствие периода индукции в случае AgO — CO-катализатора (AgO, модифицированная адсорбцией CO), по сравнению с AgO — NH<sub>3</sub>- и AgO-катализаторами, может свидетельствовать о том, что на AgO — CO-контакте инициирование процесса в начале, когда отсутствует гидроперекись, связано с образованием радикалов по рассмотренной выше схеме активации кислорода (реакция (10)).

Наряду с изменением скорости распада гидроперекиси и окисления кумола на модифицированных катализаторах наблюдается существенное изменение в составе продуктов этих процессов. Например, для немодифицированного AgO ~ 10% прореагировавшего кислорода определяется в продуктах реакции в виде спирта, то для катализатора AgO — NH<sub>3</sub> уже одна треть кислорода превращается в диметилфенилкарбинол (см. рис. 3, расчет при глубине превращения кумола, соответствующей поглощению O<sub>2</sub> = 8 · 10<sup>-2</sup> мол/л). Вместе с тем AgO — NH<sub>3</sub> не является специфичным катализатором превращения гидроперекиси в спирт.

ный заряд, т. е. находится в ион-радикальной форме. Высокая реакционная способность частиц O<sub>2</sub><sup>-</sup> и O<sup>-</sup> (?) в углеводородной среде приводит к образованию радикалов по схеме:



Таким образом, снижая вероятность зарождения радикалов по реакции катализированного распада гидроперекиси (7), кислород инициирует окисление по реакции (10). Возможность инициирования радикалов в процессе окисления кумола за счет активации кислорода подтверждается данными по влиянию поверхностной концентрации такого

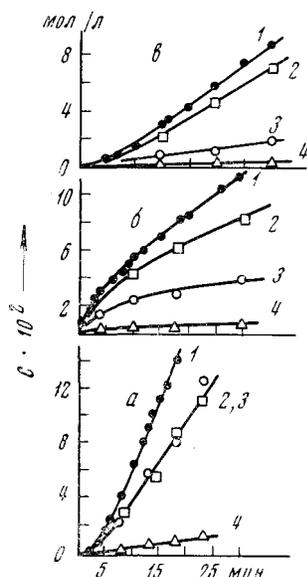


Рис. 3. Кинетические кривые поглощения O<sub>2</sub> (I), накопления гидроперекиси (2), диметилфенилкарбинола (3), ацетофенона (4) при окислении кумола в присутствии модифицированной аммиаком (а), окисью углерода (б) и не модифицированной (в) окиси серебра (15 мг на 2 см<sup>3</sup>), t = 73° С

Факт изменения коллективности может свидетельствовать о том, что в результате адсорбции донорно-акцепторных молекул на катализаторе изменяются не только коллективные электронные свойства твердого тела, но, что более важно, на поверхности катализатора возникают новые каталитические центры, отличные от центров немодифицированного катализатора, способствующие целенаправленному окислению углеводорода.

Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса является образование отрицательно заряженных форм кислорода и гидроперекиси на поверхности окислов. Сольватация заряженных форм может сопровождаться значительным выигрышем в энергии и таким образом определять мягкие условия протекания жидкофазных гетерогенно-каталитических реакций окислительно-восстановительного типа.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
1 VII 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965. <sup>2</sup> С. З. Рогинский, ЖФХ, **21**, 1143 (1947). <sup>3</sup> Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, М., 1960. <sup>4</sup> А. Я. Валендо, Ю. Д. Нориков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 275. <sup>5</sup> Ф. Ф. Волькенштейн, В. Г. Бару, ЖФХ, **42**, 1317 (1968). <sup>6</sup> Ю. Д. Пименов, Сборн. Молекулярная фотоника, «Наука», 1970, стр. 351. <sup>7</sup> В. А. Швец, В. М. Воротынцева, В. Б. Казанский, Кинетика и катализ, **10**, 356 (1963). <sup>8</sup> Ю. Н. Руфов, Кандидатская диссертация, ИХФ АН СССР, 1968; П. И. Моисеев,  $\pi$ -комплексы в жидкофазном окислении олефинов, «Наука», 1970.