

Н. П. ЕВМЕНЕНКО, М. В. ИГНАТОВИЧ, Я. Б. ГОРОХОВАТСКИЙ

## ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ КУМОЛА, КАТАЛИЗИРОВАННОЕ ОКИСЛАМИ МАРГАНЦА И НИКЕЛЯ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 7 X 1974)

Ранее <sup>(1)</sup> нами была установлена принципиальная возможность использования метода э.п.р. для исследования процессов жидкофазного окисления, катализированного окислами металлов. В настоящей работе мы поставили своей целью изучить зависимость концентрации радикалов, находящихся в системе при окислении кумола в присутствии окислов марганца и никеля, от концентрации гидроперекиси и температуры и сопоставить

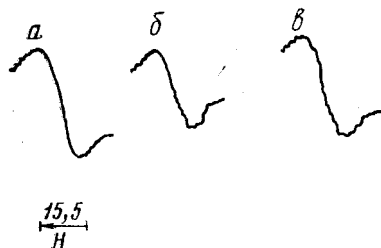


Рис. 1. Сигналы э.п.р., полученные при окислении кумола. а —  $\text{MnO}_2$ ,  $[\text{ROOH}] = 2,4 \cdot 10^{-2}$  мол/л,  $t = 30^\circ$ ; б —  $\text{NiO}$ ,  $[\text{ROOH}] = 2,4 \cdot 10^{-2}$  мол/л,  $t = 30^\circ$ ; в —  $[\text{АИБН}] = 1,56 \cdot 10^{-4}$  мол/л,  $t = 87^\circ$

эти результаты с данными, полученными кинетическим методом. Методика регистрации спектров э.п.р. при окислении кумола и разложении гидроперекиси непосредственно в реакторе радиоспектрометра РЭ-1301 описана в <sup>(1)</sup>. Скорость окисления кумола измеряли на манометрической установке по скорости поглощения кислорода <sup>(2)</sup>. Анализ продуктов реакции производили методом газо-жидкостной хроматографии, гидроперекись кумола (ГПК) дополнительно определяли подометрически. В качестве катализатора использовали реактивные  $\text{MnO}_2$  и  $\text{NiO}$  квалификации «ч» с размером частиц менее 2 мкм. Окисление и в ампуле, и в газометрической установке происходило в кинетическом режиме.

При окислении кумола на  $\text{MnO}_2$  и  $\text{NiO}$  при  $30^\circ\text{C}$  и концентрации ГПК  $2,4 \cdot 10^{-3}$  и  $2,4 \cdot 10^{-2}$  мол/л соответственно возникал спектр э.п.р. в виде синглета с шириной линии 12 э и g-фактором в области свободного электрона (рис. 1). Сравнение параметров этого спектра с таковыми для сигнала, полученного при инициированном азодиизобутиронитрилом окислении кумола (рис. 1в), позволяет заключить, что зарегистрированный спектр принадлежит кумилперекисным или алкоксильным радикалам. Такой же спектр э.п.р. был обнаружен при катализированном  $\text{MnO}_2$  разложении ГПК в бензоле.

Общее содержание парамагнитных частиц определяется содержанием в кумоле ГПК. Это следует не только из данных по окислению кумола, содержащего различное количество гидроперекиси, но также из полученных нами данных по катализированному  $\text{MnO}_2$  распаду ГПК в кумоле в атмосфере аргона. Концентрация регистрируемых при помощи э.п.р. радикалов закономерно увеличивалась при возрастании исходной концентрации ГПК. Интенсивность сигнала э.п.р. с течением времени изменялась симбатно текущей концентрации ГПК и скорости ее распада (рис. 2).

Тот факт, что при окислении кумола, катализированном окислами меди и никеля, в стадии инициирования цепей важную роль играет распад гидроперекиси, был установлен нами ранее <sup>(3)</sup> на основании кинетических данных. Однако при содержании ГПК, превышающем  $(0,5-1) \cdot 10^{-2}$  мол/л, скорость окисления кумола не зависит от концентрации гидроперекиси. Можно было ожидать, что при этом в растворе достигается предельная концентрация радикалов. Мы проверили это предполо-



Таблица 1

Интенсивность сигнала э.п.р. и скорость окисления кумола в присутствии  $MnO_2$  при различной исходной концентрации ГПК.  $MnO_2$  6,6 г/л,  $t=25^\circ$

[ROOH], мол/л	$W \cdot 10^5$ , мол/л·сек	I, отн. ед.
$5 \cdot 10^{-5}$	0	0
$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,27	4,1
$25 \cdot 10^{-3}$	2,72	7,5
$200,0 \cdot 10^{-3}$	2,84	16,5

описывается уравнением Аррениуса. Энергия активации для указанных катализаторов составляет, соответственно, 14,3 и 16,4 ккал/моль. Исходя из уравнения (5)  $E = \frac{1}{2}E_i + E_2 - \frac{1}{2}E_6$  и принимая величину  $E_2 - \frac{1}{2}E_6 = 6,7$  ккал/моль (6), мы вычислили значение энергии активации инициирования радикалов для  $MnO_2$  15,2 а для  $NiO$  19,4 ккал/моль.

В условиях эксперимента стационарная концентрация радикалов может быть с достаточной точностью описана уравнением  $[RO_2]_{стат} = \sqrt{W/k_6}$ , где  $k_6$  — константа квадратичного обрыва цепи. Следовательно,  $[RO_2]_{стат}$  пропорциональна  $\sqrt{W/k_6}$  и зависи-

мость ее от температуры должна определяться разностью  $\frac{1}{2}(E_i - E_6)$ . Значение  $E_6$  для кумилперекисных радикалов не превышает 10 ккал/моль, из чего следует, что  $E_i > E_6$  и с повышением температуры концентрация радикалов должна заметно возрастать.

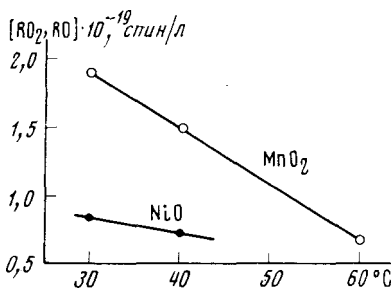


Рис. 3

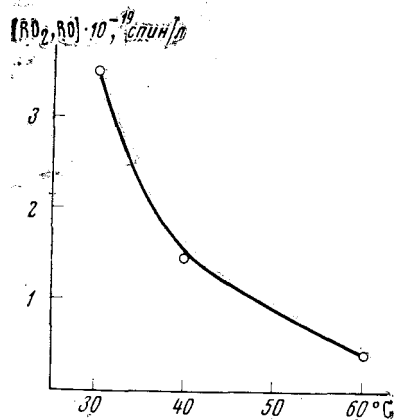


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость концентрации радикалов от температуры при окислении кумола на  $MnO_2$  (1 г/л) и  $NiO$  (1 г/л) через 4 мин. от начала опыта

Рис. 4. Зависимость концентрации радикалов от температуры при разложении гидроперекиси на  $MnO_2$  (1 г/л) через 4 мин.  $[ROOH] = 2,4 \cdot 10^{-2}$  мол/л

Однако, как видно из рис. 3, при увеличении температуры концентрация радикалов не только не возрастает, но даже уменьшается. При разложении гидроперекиси на  $MnO_2$  повышение температуры также приводит к уменьшению концентрации радикалов (рис. 4), причем тенденция к такому снижению в этом случае выражена еще более отчетливо, чем при окислении кумола. Такое противоречие могло быть связано либо с тем, что в ампуле процесс окисления протекал по-иному, чем в газометрической установке, либо с тем, что при повышении температуры происходит частичное изменение направления распада ГПК: уменьшается распад на радикалы и увеличивается образование молекулярных продуктов разложения. Второе предположение мы проверили с помощью метода зонда (7) при окислении кумола на  $NiO$  в ампуле. В качестве зонда использовали дифениламин, который дает устойчивые радикалы. В растворе бензола, содержащего ГПК, образование радикалов дифениламина в отсутствие катализатора не происходило. Сигнал э.п.р. отсутствовал и при протекании кислорода через раствор дифениламина в бензоле в присутствии  $NiO$ . Если же окисляли кумол в присутствии катализатора и ингибитора, в спектре э.п.р. был зарегистрирован сигнал дифенилокси азота. С повы-

Состав продуктов при окислении кумола на  $MnO_2$ 

Т-ра, °С	Длительность окисления, мин.	Ампула э.п.р., $C \cdot 10^2$ , мол/л			Манометрическая установка, $C \cdot 10^2$ , мол/л		
		ГПК	$C_6H_5C(CH_3)_2OH$	$C_6H_5COCH_3$	ГПК	$C_6H_5C(CH_3)_2OH$	$C_6H_5COCH_3$
30	16	1,5	10,0	—	2,5	10,7	—
60	7	1,0	14,0	2,1	1,4	15,3	1,7

шением температуры интенсивность сигнала возрастала, что свидетельствует об увеличении концентрации радикалов в растворе.

Для проверки, отличается ли протекание процесса в ампуле э.п.р. от такового в реакторе манометрической установки, нами было изучено накопление продуктов окисления, проведенного в обоих случаях в идентичных условиях (соотношение кумол : катализатор, исходная концентрация ГПК, температура, длительность опыта). Из табл. 2 видно, что качественный состав и количественный выход практически одинаковы.

Таким образом, из приведенных выше данных следует, что между количеством радикалов, определенным прямыми измерениями методом э.п.р., с одной стороны, и зависимостью скорости реакции от температуры и количеством радикалов, определенных методом зонда, с другой стороны, существует явное противоречие. Это, по-видимому, говорит о том, что не все парамагнитные частицы, регистрируемые методом э.п.р., принимают участие в радикально-цепном процессе окисления кумола.

Вероятно, общее количество парамагнитных частиц состоит из радикалов, участвующих в продолжении цепи («активные радикалы») и не принимающих участия в окислении («неактивные радикалы»). Причина низкой активности части радикалов в настоящее время остается не ясной. Однако можно высказать некоторые предположения. Во-первых, не исключено, что часть образующихся при распаде ГПК радикалов остается связанной с поверхностью и претерпевает на ней различные превращения, не имеющие отношения к процессу окисления кумола. С повышением температуры скорость этого процесса возрастает сильнее, чем переход радикалов в объем, в результате чего общая интенсивность спектра э.п.р. снижается, хотя концентрация «активных» радикалов (а следовательно, и скорость окисления) увеличивается. Можно также допустить образование комплексов между радикалами  $RO_2$  и  $RO$  и молекулами гидроперекиси за счет водородных связей. Активность такого комплекса будет меньше, чем активность незакомплексованного радикала, а концентрация таких комплексов будет увеличиваться с ростом концентрации ГПК за счет смещения вправо равновесия  $RO_2 + ROOH \rightleftharpoons [RO_2 \dots ROOH]$  и уменьшаться при повышении температуры. Все эти предположения нуждаются в дополнительной проверке. Между тем, не вызывает сомнения тот факт, что количество радикалов, образующихся в системе кумол — гидроперекись — катализатор и регистрируемых методом э.п.р., значительно превышает количество радикалов, участвующих в реакции окисления.

Авторы выражают глубокую благодарность акад. Н. М. Эмануэлю за ценные замечания при обсуждении полученных результатов.

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

Поступило  
7 X 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Я. Б. Гороховатский, Н. П. Евмененко и др., Теоретич. и эксп. хим., т. 9, 373 (1973). <sup>2</sup> В. Ф. Цепалов, Зав. лаб., № 1, 111 (1964). <sup>3</sup> Н. П. Евмененко, Я. Б. Гороховатский, М. В. Кость, Сб.: Катализ и катализаторы, в. 10, 34 (1973). <sup>4</sup> Л. В. Салуквадзе, Ю. Д. Нориков, В. И. Науменко, ЖФХ, т. 46, 3113 (1972). <sup>5</sup> Н. П. Евмененко, Я. Б. Гороховатский, В. Ф. Цепалов, Нефтехимия, т. 10, 226 (1970). <sup>6</sup> Н. W. Melville, S. Richards, J. Chem. Soc., v. 80, 944 (1954). <sup>7</sup> А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, Я. С. Лебедев, Тр. по хим. и хим. технол., Горький, т. 1, 39 (1961).