

УДК 541.124:541.128:943.7

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. Д. НОРИКОВ, Э. А. БЛЮМБЕРГ, М. Д. ИРМАТОВ,
Ш. К. БОЧОРИШВИЛИ

ГЕТЕРОГЕННЫЙ РАДИКАЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ РАСПАДА ГИДРОПЕРЕКИСИ И ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 28 IV 1975)

Проблема создания эффективных процессов селективного жидкофазного окисления углеводородов ⁽¹⁾ в соответствующие гидроперекиси требует разработки таких каталитических систем, которые обеспечивали бы стабильность конечного продукта в условиях окисления и отличались бы малым выходом побочных продуктов реакции. Первое условие ограничивает температурный режим процесса из-за возможности термического распада гидроперекиси. Второе условие требует отсутствия свободных радикалов в объеме раствора, так как при 70–90° С длина цепи неразветвленной цепной реакции окисления не превышает 4–5 звеньев и, следовательно, образование неперекисных продуктов квадратичной рекомбинации радикалов RO_2 существенно снижает селективность процесса.

Таким образом, известные катализаторы жидкофазного окисления углеводородов, действующие по гетерогенно-гомогенному механизму с образованием радикалов на поверхности и с последующими реакциями с их участием в растворе не подходят для решения задачи селективного окисления углеводородов в гидроперекиси; для такого процесса все стадии окисления должны проходить непосредственно на поверхности катализатора.

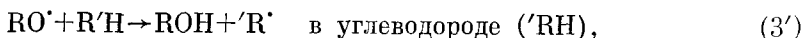
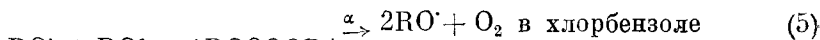
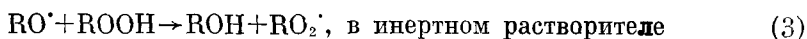
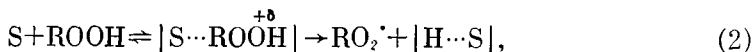
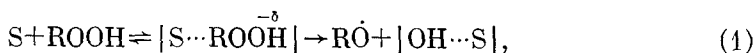
Возможность осуществления чисто гетерогенных радикальных реакций в жидкой фазе в настоящей работе показана на примере распада гидроперекиси третичного бутила в присутствии ряда окислов металлов и на примере селективного окисления этилбензола в гидроперекись α -фенилэтила на нанесенных серебряных катализаторах.

Механизм распада гидроперекиси третичного бутила, катализированного окислами Ag_2O , CuO и др. ⁽²⁾, существенно зависит от природы растворителя. В инертном растворителе (хлорбензол) продуктами реакции являются третичный бутиловый спирт и небольшие количества симметричной перекиси третичного бутила, образующиеся по реакциям (1)–(6). В этом растворителе осуществляется гетерогенно-гомогенный механизм распада гидроперекиси. В пользу такого механизма свидетельствует также значение длины цепи, равное 10–13 звеньев.

Катализатор	Длина цепи распада гидроперекиси третичного бутила при 70° в раство- рителях:	
	хлорбензол	этилбензол
Ag_2O	11,0	1,1
CuO	13,0	1,0

При добавлении к хлорбензолу небольших количеств углеводорода (этилбензол, изопропилбензол) наблюдается резкое изменение механизма процесса — снижение скорости реакции, изменение состава продуктов распада гидроперекиси и практически полное прекращение цепной реакции, — длина цепи $\nu=1$ (рис. 1).

Схема катализированного распада гидроперекиси третичного бутила:



Практически единственными продуктами распада гидроперекиси третичного бутила в среде этилбензола (реакции (1), (2), (3'), (4'), (6'))

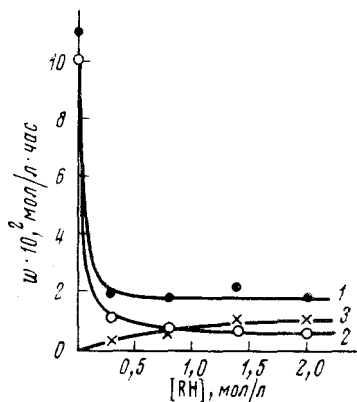


Рис. 1

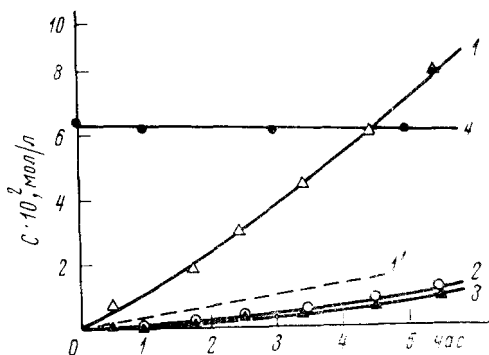


Рис. 2

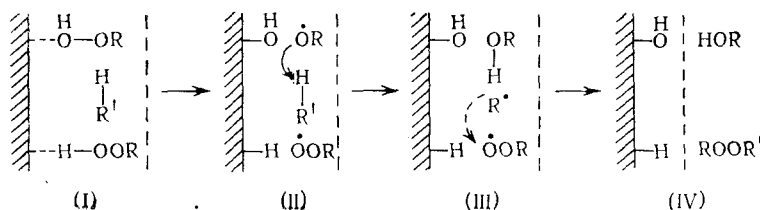
Рис. 1. Зависимость скорости расходования гидроперекиси третичного бутила (1), накопления третичного бутилового спирта (2) и несимметричной перекиси трет.-бутил- α -фенилэтила (3) от концентрации этилбензола при распаде гидроперекиси трет.-бутила в хлорбензольном растворе при катализе окисью серебра. Температура 70°

Рис. 2. Кинетические кривые накопления гидроперекиси (1), метилфенилкарбинола (2) и ацетофенона (3) при окислении этилбензола в присутствии катализатора — серебра, нанесенного на Al_2O_3 с добавкой кальция. 4 — распад гидроперекиси кумила в среде окисляющегося этилбензола. Температура 70°. 1' — расчетная для накопления гидроперекиси в гомогенных условиях

становятся третичный бутиловый спирт и несимметричная трет.-бутил- α -фенилэтилперекись ($ROOR'$), образующиеся в соизмеримых количествах. Перекись третичного бутила в этих условиях не обнаруживается, что свидетельствует об отсутствии радикалов $RO_2\dot{O}$ в объеме жидкости. Значение длины цепи, близкое к единице, указывает на то, что радикалы $RO_2\dot{O}$ и $\dot{R}'$, образовавшиеся на поверхности катализатора, успевают прореагировать между собой, прежде чем покинут поверхность катализатора.

Все эти факты приводят к выводу о том, что разложение гидроперекиси третичного бутила в углеводородном растворителе является радикальным (цепным) процессом, протекающим непосредственно на поверхности катализатора без выхода радикалов в раствор.

Механизм этого процесса можно представить в виде последовательных реакций радикалов внутри «поверхностной клетки»:



Состояние (I) (первая стадия), представляющее собой адсорбированные на поверхности две молекулы гидроперекиси, переходит в состояние (II), в котором образовавшийся радикал $RO_2^{\cdot}$, не теряя связи с поверхностью, взаимодействует с водородом молекулы $R'H$, что приводит к образованию спирта и радикала $R^{\cdot}$. В стадии (III) радикалы $RO_2^{\cdot}$, также связанные с поверхностью, реагируют с радикалами $R^{\cdot}$ (обрыв цепи). Стадия (IV) отражает выход в объем двух конечных стабильных продуктов ROH и $ROOR'$.

Аналогичный механизм радикальной (цепной) поверхностной реакции установлен нами для процесса жидкофазного окисления этилбензола в присутствии модифицированного катализатора, представляющего собой серебро, нанесенное на окись алюминия, промотированную кальцием. Этот процесс характеризуется, во-первых, отсутствием расходования гидроперекиси, так же как это наблюдалось ранее для окисления кумола на окислах Zn и Bi (³). На рис. 2 кривая 4 отражает концентрацию гидроперекиси кумола, введенной в виде «метки» в реакционную смесь при окислении этилбензола.

В окислительно-восстановительном цикле катализатора в рассматриваемых опытах стадия окисления катализатора вместо реакции (1) осуществляется по реакции активации молекулы кислорода:



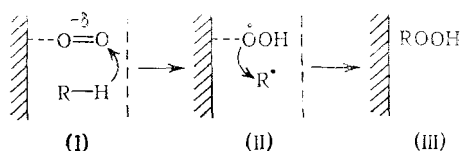
а восстановление катализатора — путем взаимодействия активированного кислорода с углеводородом (⁴), конкурирующим с реакцией (2). Если считать, что осуществляется гетерогенно-гомогенный механизм образования и превращения радикалов, то ведущими цепной гомогенный процесс окисления будут радикалы $RO_2^{\cdot}$, которые в объеме будут реагировать по простой схеме:



(где ROH — метилфенилкарбинол, $R'COR''$ — ацетофенон). Скорость образования гидроперекиси по этой цепной гомогенной реакции можно легко оценить по выражению: $w = k_2 / \sqrt{k_6 RH} \sqrt{w_i}$, где k_2 , k_6 — известные значения констант (⁴), а w_i — скорость инициирования процесса, определяемая по выходу ацетофенона: $w_i = 2W_{R'COR''}$.

В условиях опыта (рис. 2) скорость гомогенной реакции (расчетная кинетическая кривая I' для накопления гидроперекиси) составляет не более 30% от общей скорости окисления этилбензола. Следовательно, основная часть гидроперекиси образуется не гомогенным путем, а непосредственно на поверхности модифицированного катализатора без выхода радикалов в объем жидкости.

Механизм гетерогенного радикального (цепного) окисления углеводорода внутри «поверхностной клетки» можно представить состоящим из следующих стадий:



При этом для осуществления поверхностного окисления свойства каталитической системы должны обеспечивать не только генерирование радикалов $\text{HO}_2\cdot$ и $\text{R}\cdot$, но и их «стабилизацию» на поверхности катализатора (стадия (II)).

Таким образом, осуществление гетерогенных окислительных реакций в условиях жидкой фазы представляет собой весьма перспективный путь управления химической реакцией для процессов селективного окисления углеводородов в гидроперекиси.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
15 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, М., «Наука», 1965. ² М. Д. Ирматов, Ю. Д. Нориков и др., Ин-т хим. физ. АН СССР, М., 1973; Деп. ВИНТИ, № 7384—73. ³ Л. В. Салуквадзе, Ю. Д. Нориков и др., Изв. АН СССР, сер. хим., № 7, 1533 (1972). ⁴ Ю. Д. Нориков, Л. В. Салуквадзе, ДАН, т. 203, 140 (1972).