

П. И. ВАЛОВ, Н. И. МОИСЕЕВА, Л. Ф. СОКОЛОВ,
С. В. СОКОЛОВ, Э. А. БЛЮМБЕРГ

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 14 VII 1975)

Процессы окисления органических соединений в жидкой фазе ⁽¹⁾ составляют научную основу современных методов производства ценных кислородсодержащих соединений. К таким процессам относятся, в частности, окисление перфторолефинов молекулярным кислородом с получением фторсодержащих эпоксидных соединений — уникальных мономеров для получения термостойких полимеров и смазочных масел. Однако до настоящего времени сведения об окислении перфторолефинов в жидкой фазе ограничивались лишь патентными данными (^(2, 3) и др.).

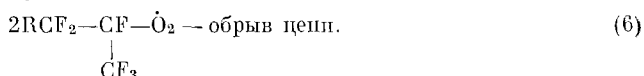
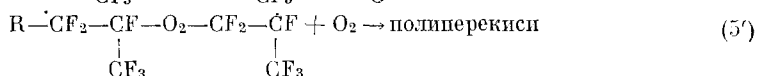
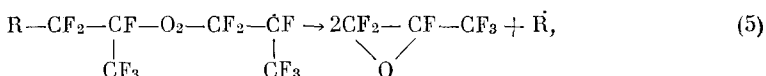
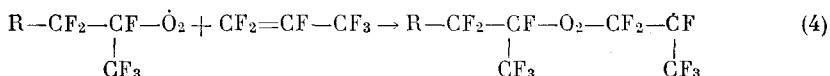
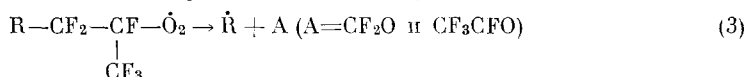
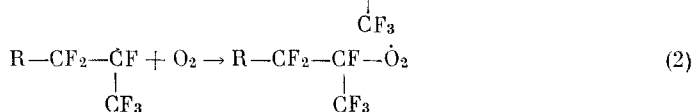
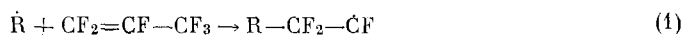
В нашей предыдущей работе ⁽⁴⁾ на примере окисления гексафторпропилена в различных растворителях было показано, что окисление перфторолефинов протекает по цепному механизму и отличается высоким выходом окиси олефина. Был предложен механизм эпоксидирования гексафторпропилена, аналогичный механизму эпоксидирования углеводов класса норбориспиров ^(5, 6), дополненного стадиями образования карбонилфторида и перфторацетилфторида. В работе ⁽⁴⁾ установлено также существенное различие в скорости и селективности жидкофазного окисления гексафторпропилена в реакторах из пержавающей стали и из тефлона, связанное, по-видимому, с катализирующим действием нержавеющей стали на процесс окисления гексафторпропилена.

Опыты проводились на лабораторной установке автоклавного типа УОСУГ в реакторе из тефлона ⁽⁷⁾. В качестве растворителей использовались фреон-113 и перфтортолуол, которые подвергались предварительной осушке над молекулярными ситами.

Анализ продуктов реакции проводился на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности, на колонке длиной 12 м и диаметром 3 мм. В качестве неподвижной жидкой фазы использовался полимер окиси перфторпропилена, нанесенный на целит-545 в количестве 5% от веса целита. Количественный анализ суммы карбонилфторида и ацетилфторида проводился по интенсивности пика CO₂, образующегося в хроматографической колонке в результате взаимодействия CF₂O и CF₃CFO с твердой фазой. Раздельное определение CF₂O и CF₃CFO осуществлялось методом и.-к. спектроскопии на ИКС-22 по спектрам поглощения в области длин волн 1930—1940 см⁻¹ для CF₂O и 1900 см⁻¹ для CF₃CFO. Полимерные продукты, в том числе и полиперекиси, определялись взвешиванием кубового остатка после вакуумной разгонки продуктов реакции и непрореагировавшего гексафторпропилена. Накопление перекисных соединений определялось иодометрическим титрованием. Следует отметить, что в процессе окисления перфторпропилена перекисные соединения образуются различного молекулярного веса. Этот факт подтверждается присутствием соизмеримых количеств перекисей во всех фракциях и в кубовом остатке при разгонке оксидата.

В продолжение этих исследований в настоящей работе изучены кинетические закономерности жидкофазного окисления гексафторпропилена и

получены экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу механизма процесса, представленного последовательными и параллельными реакциями



Эта схема включает стадии присоединения частицы, несущей свободную валентность (условно обозначим как $\dot{R}$), и кислорода к двойной связи олефина с образованием нового перекисного радикала, который реагирует далее по двум параллельным направлениям: путем взаимодействия со второй молекулой олефина с образованием окиси олефина и с регенерацией $\dot{R}$ и путем распада с разрывом связи $C-C$ и образованием карбонилфторида и перфторацетилфторида.

На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления продуктов реакции и расходования гексафторпропилена при температуре $120^\circ C$ и давлении 50 атм. в среде фреона-113. Методом и.к. спектроскопии по соотношению интенсивностей поглощения в области $1930-1940 \text{ см}^{-1}$ и 1900 см^{-1} установлено, что CF_2O и CF_3CFO (кривая 2) образуются в эквимолекулярных количествах и, как видно из рис. 1, их накопление протекает параллельно с накоплением окиси гексафторпропилена (кривая 3). Процесс окисления гексафторпропилена протекает с периодом индукции, а кривая расходования гексафторпропилена имеет S-образный характер. Такой ход кинетических кривых расходования гексафторпропилена и накопления продуктов реакции является характерным для цепных реакций окисления с вырожденным разветвлением цепей.

Цепной механизм реакции подтверждается влиянием ингибиторов на кинетику окисления. Добавки в небольших количествах (10^{-4} мол/л) стабильных иминокислых радикалов полностью останавливают процесс окисления. Аналогичное влияние оказывает обработанный γ -лучами порошок тефлона, который обладает свойством свободного радикала. Из принятого механизма реакции следует, что с изменением исходной концентрации гексафторпропилена должны меняться соотношения скоростей накопления окиси гексафторпропилена и суммы CF_2O и CF_3CFO , так как кинетика накопления этих продуктов имеет различный порядок по гексафторпропилenu.

Для исследования влияния исходной концентрации ГФП на кинетику окисления ГФП была изучена зависимость начальной скорости накопления окиси гексафторпропилена (ОГФП) и карбонилфторидов от исходной концентрации ГФП. Из рис. 2 видно, что с увеличением концентрации ГФП начальная скорость накопления ОГФП (кривая 1) растет, причем при

малых концентрациях ГФП наблюдается зависимость, отличная от линейной, переходящая в линейную с ростом концентрации ГФП.

Зависимость начальной скорости накопления CF_2O и CF_3CFO (А) от концентрации ГФП имеет линейный характер при малых концентрациях ГФП и с увеличением концентрации ГФП начальная скорость стремится к постоянному значению (рис. 2, 2).

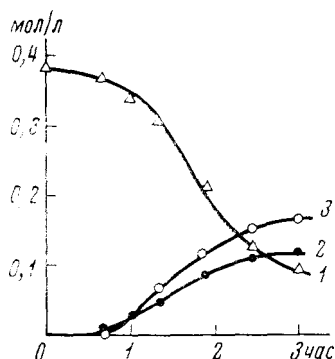


Рис. 1

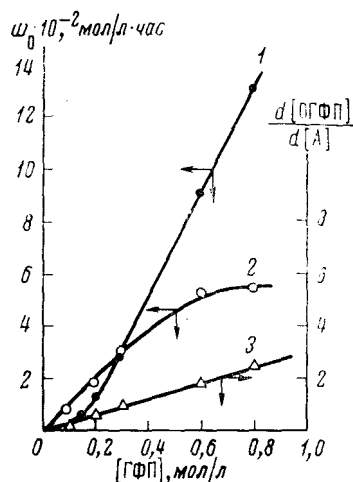


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые расходования гексафторпропилена (1), накопления окиси гексафторпропилена (3) и накопления суммы карбонилфторида и ацетилфторида (2) при окислении гексафторпропилена в растворе фреона-113 при 120° и давлении 50 атм.

Рис. 2. Зависимость начальной скорости накопления окиси гексафторпропилена и накопления CF_2O и CF_3CFO от исходной концентрации гексафторпропилена при окислении гексафторпропилена в растворе фреона-113 при температуре 120° и давлении 50 атм.

При рассмотрении механизма реакции и использовании метода квазистационарных концентраций свободных радикалов получены выражения для скорости накопления окиси гексафторпропилена и для скорости накопления CF_2O и CF_3CFO :

$$\frac{d[\text{ОГФП}]}{dt} = \frac{2k_4k_5[\text{ГФП}]}{k_5+k_5'[\text{O}_2]} \frac{[(k_3+k_4[\text{ГФП}])^2+8k_6w_i]^{1/2} - (k_3+k_4[\text{ГФП}])}{4k_6},$$

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{[(k_3+k_4[\text{ГФП}])^2+8k_6w_i]^{1/2} - (k_3+k_4[\text{ГФП}])}{4k_6},$$

где w_i — скорость реакции иницирования, включающая начальную скорость зарождения цепи и скорость образования радикалов при вырожденном разветвлении.

Из этих уравнений следует, что порядок реакции накопления окиси гексафторпропилена по исходному олефину может меняться в пределах $n \geq 1$, тогда как для накопления CF_2O и CF_3CFO порядок реакции по ГФП $n \leq 1$. Такое изменение порядков от концентрации ГФП и наблюдается на опыте.

В пользу принятого механизма свидетельствует также тот факт, что отношение скоростей накопления окиси гексафторпропилена и суммы CF_2O и CF_3CFO имеют линейную зависимость от концентрации ГФП:

$$\frac{d[\text{ОГФП}]}{d[A]} = \frac{2k_3k_4[\text{ГФП}]}{k_5+k_5'[\text{O}_2]}.$$

Как следует из рис. 2, 3, именно такая зависимость и наблюдается на опыте.

В качестве частиц, ведущих цепи эпоксидирования, могут выступать любые активные радикалы. При проведении процесса окисления в растворе фреона-113 инициирование осуществляется атомами хлора, образующимися из молекулы фреона. Подтверждением того, что фреон участвует в реакции инициирования цепей является тот факт, что при замене фреона растворителем, не содержащим хлора, таким как, например, перфтортолуол, реакция окисления гексафторпропилена не идет совсем (рис. 3, 1).

При исследовании природы инициирования мы предположили, что в начале реакции инициирующей частицей является атом хлора. Это предположение подтверждается анализом реакционной смеси на содержание хлора и продуктов, содержащих хлор, — при обработке реакционной смеси водным раствором AgNO_3 выпадает осадок AgCl . Кроме того, прямыми опытами с добавками хлора к воздуху, поступающему на окисление, показано, что хлор практически полностью снимает период индукции окисления гексафторпропилена, т. е. является газовым инициатором этой реакции, участвующим в начальной стадии процесса окисления (⁸).

Ответственными за вырожденное разветвление цепи при окислении гексафторпропилена являются, по-видимому, полиперекисные соединения, обнаруживаемые в реакционной смеси. Для моделирования такой реакции инициирования был исследован процесс окисления гексафторпропилена с добавками к исходному фреоновому раствору небольших количеств перфторполиэфиров, содержащих перекисные группы в полимерной цепи. Образование полиперекисных соединений аналогичного строения можно предположить и для процесса окисления гексафторпропилена. Добавки этих перфторполиэфиров приводят к существенному ускорению процесса окисления гексафторпропилена.

В качестве инициатора выступает также нержавеющая сталь. При проведении процесса в реакторе из нержавеющей стали в растворе перфтортолуола, который является инертным растворителем и не может выступать как инициатор процесса наблюдается образование небольших количеств окиси гексафторпропилена (рис. 3, 2). Эти результаты непосредственно указывают на инициирующее действие металлической поверхности и открывают пути поиска подходящих катализаторов для процессов окисления перфторолефинов.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
1 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965. ² Пат. США 3536733, 1970; 3600409, 1971. ³ D. Sianesi, A. Possetti et al., Chem. e ind., v. 35, 208 (1975). ⁴ С. В. Карцов, П. И. Валов и др., Изв. АН СССР, сер. химич. 1975, № 10. ⁵ Т. В. Филиппова, В. А. Беляков, Э. А. Блюмберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, № 11. ⁶ Т. В. Филиппова, Э. А. Блюмберг и др., ДАН, т. 210, 644 (1973). ⁷ Э. А. Блюмберг, А. В. Соболев и др., Нефтехимия, т. 7, 61 (1967). ⁸ З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 100, № 1, 115 (1955).

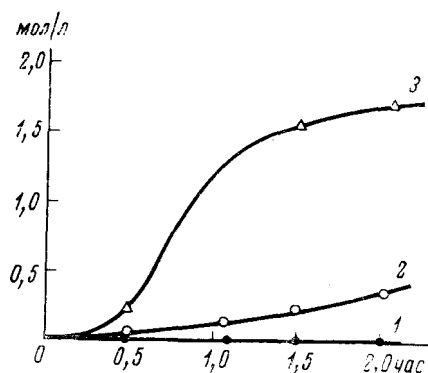


Рис. 3. Кинетика накопления окиси гексафторпропилена при окислении гексафторпропилена: 1 — в тефлоновом реакторе в растворе фреона-113, 2 — в тефлоновом реакторе в растворе перфтортолуола, 3 — в металлическом реакторе в растворе перфтортолуола. Температура реакции 120°, давление 50 атм.