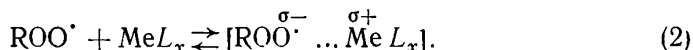
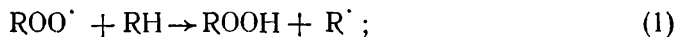


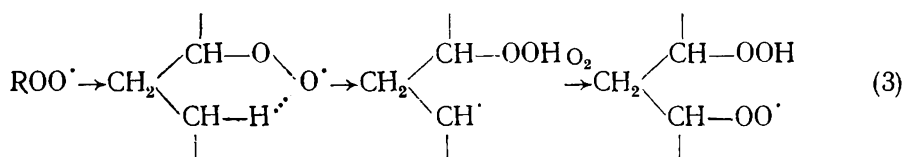
ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В. Н. Беленков, К. А. Червинский

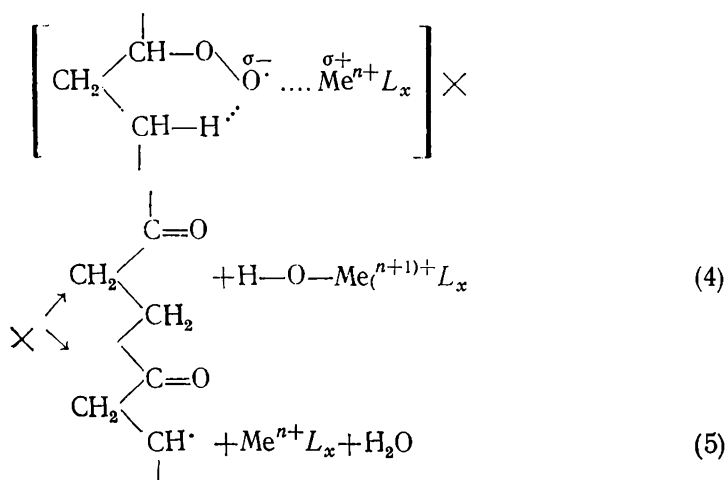
Применение солей металлов в качестве катализаторов при жидкофазном окислении *n*-алканов связано с их иницирующей и регулирующей функцией. Регулирующая роль катализаторов объясняется их участием в стадии продолжения цепи [1]. В присутствии катализатора конкурируют две реакции: продолжение цепи и образование комплекса с переносом заряда — пероксирадикал — металл — за счет донорно-акцепторного взаимодействия [2]:



При окислении длинноцепочных углеводородов наряду с межмолекулярными процессами возможны реакции внутримолекулярной передачи цепи (изомеризации пероксирадикала) [3, 4]:

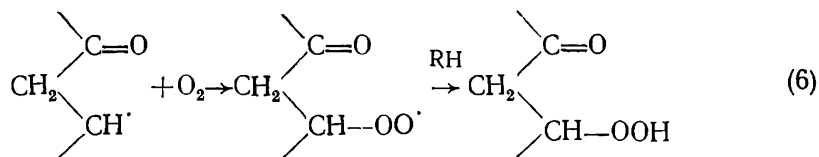


Катализаторы, участвуя в стадии продолжения цепи, влияют на механизм протекания процесса окисления и на состав продуктов окисления [5]. В настоящее время принята следующая схема распада комплекса пероксирадикал — металл [6]:



Металлы переменной валентности могут участвовать в реакции и по схеме (4), и по (5); в зависимости от природы металла может преобладать то или иное направление. Металлы постоянной валентности не катализируют реакцию по схеме (4), однако они влияют на протекание реакции по схеме (5). Если образование комплекса приводит к структуре, близкой по своему строению к переходному состоянию, то внутримолекулярная передача цепи будет ускоряться; если оно не затрагивает реакционных центров реагентов, то ускорения реакции изомеризации не происходит. Кетоалкильный радикал, образовавшийся по

схеме (5), реагирует с кислородом [3] и превращается в кетогидропероксид по схеме



либо, образуя комплекс с катализатором, превращается по аналогии с пероксирадикалом по одной из реакций схемы (4), (5).

Преобладание одного из направлений над другим будет определяться природой металла, лигандов, устройством координационной сферы комплекса и конкуренцией всех описанных направлений реакции. Наряду с этим возможна фрагментация полифункциональных радикалов и их промежуточных комплексов [3].

Чтобы оценить роль катализаторов в реакциях, мы изучили состав пероксидов оксида *n*-декана, полученного при жидкофазном окислении в барботажном реакторе периодического действия с фильтром Шотта № 2, температура окисления 403 К. Для удобства сравнения опыты вели до достижения суммарной концентрации пероксидов — 0,1 моль/л (иодометрическое определение). В первую очередь мы сравнили отношение концентраций моногидропероксидов децила (МГПД) и бифункциональных гидропероксидов (БФГП) на катализаторах с таким же отношением для термического окисления. Как видно из таблицы, это отношение, по сравнению с термическим окислением, для которого оно равно 3,9, меняется в довольно широких пределах — от 1,2 для CoSt_2 до 7,5 для KSt . Наивысшее значение соотношения концентраций моногидропероксидов и бифункциональных гидропероксидов достигается на металлах постоянной валентности: KSt , CaSt , NaSt , LiSt , ZnSt_2 , наиболее низкие — на металлах переменной валентности: MnSt_2 , CrSt_3 , CuSt_2 , CoSt_2 , FeSt_3 . Казалось бы, это противоречит нашим рассуждениям, так как металлы постоянной валентности могут влиять только на реакцию (5), то есть способствовать внутримолекулярной передаче цепи. Однако следует заметить, что отношение возросло не в результате повышения концентрации моногидропероксидов (см. таблицу), то

Катализатор	$\frac{[\text{МГПД}]}{[\text{БФГП}]}$	$[\text{МГПД}] \cdot 10^{-2}$, моль/л	НИП, %	БФГП+НИП, %
—	3,9	5,8	34,5	50
KSt	7,5	3,7	59,6	64
CaSt_2	6,4	6,6	23,0	34
NaSt	5,6	3,4	60,0	66
LiSt	4,7	2,8	70,2	75
CdSt_2	4,2	2,3	70,7	76
AgSt	3,1	3,1	61,9	70
AlSt_3	3,6	6,4	25,8	42
SrSt_2	3,1	4,2	51,2	63
ZnSt_2	4,3	7,1	21,5	39
NiSt_2	4,0	3,9	48,4	59
$\text{KSt} + \text{MnSt}_2$	3,1	4,5	41,2	56
MnSt_2	2,2	3,3	54,3	69
CrSt_3^*	2,1	3,1	33,2	55
CuSt_2	1,8	4,2	28,2	54
FeSt_3	1,4	3,3	40,2	64
CoSt_2^*	1,2	2,5	28,1	61

* На этих катализаторах концентрация пероксидов 0,1 моль/л не достигается: максимальная концентрация CrSt_3 —0,068, CoSt_2 —0,064 моль/л.

есть увеличения роли реакции (1), а за счет снижения концентрации бифункциональных гидропероксидов. Снижение концентрации бифункциональных гидропероксидов возможно либо при катализе металлами постоянной валентности их распада, либо при торможении процесса их образования. Радикальное направление катализа разложения бифункциональных гидропероксидов противоречит экспериментальным данным [7], показывающим, что именно дигидропероксиды являются основными разветвляющимися агентами. Если бы металлы постоянной валентности разлагали бифункциональные гидропероксиды на радикалы, то окисление на них протекало бы интенсивнее, чем на металлах переменной валентности, чего не наблюдается в действительности.

Следует отметить, что монофункциональные и бифункциональные гидропероксиды не являются единственными пероксидными продуктами. Это вытекает из разницы между концентрацией пероксидов оксидата и концентрацией гидропероксидов (имеется ввиду сумма монофункциональных и бифункциональных гидропероксидов). Процент неидентифицированных низкомолекулярных [8] пероксидов (НИП) приведен в таблице. Металлы постоянной валентности KSt, NaSt, LiSt, CdSt, AgSt, SrSt₂ дают наибольший процент неидентифицированных пероксидов, а значит, способствуют протеканию реакции (5) и последующему расщеплению полифункциональных соединений. Наши экспериментальные данные подтверждают термодинамические расчеты о выгодности протекания расщепления полифункциональных соединений при атаке их пероксирадикалами [9].

Для оценки роли катализаторов в процессе торможения образования бифункциональных гидропероксидов и в процессе их молекулярного распада мы суммировали концентрацию бифункциональных и неидентифицированных пероксидов. Из таблицы видно, что тормозят реакцию (5) только катализаторы CaSt₂, ZnSt₂, AlSt₃. Остальные наряду с ускорением реакции (5) способствуют мономолекулярному направлению распада бифункциональных гидропероксидов.

Таким образом, нами детализирована и уточнена схема каталитического окисления парафиновых углеводородов. Выявлено влияние катализаторов на стадию внутримолекулярной передачи цепи пероксирадикалами. Найдены катализаторы, уменьшающие вероятность протекания процессов изомеризации пероксирадикалов.

1. Эмануэль И. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. — М.: Наука, 1965.—375 с.
2. Денисов Е. Т. Специфика радикальных реакций в жидкой фазе и проблема селективного окисления углеводородов. — Журн. физ. химии, 1975, 49, вып. 10, с. 2473—2480.
3. Беленков В. Н. Исследование жидкофазного окисления *n*-декана: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Черновцы, 1981.—25 с.
4. Беленков В. Н., Червинский К. А., Лявинец А. С. Механизм некоторых стадий жидкофазного окисления *n*-декана и состав образующихся пероксидов. — Нефтехимия, 1982, 22, № 5, с. 623—625.
5. Механизм реакции продолжения цепи в процессах жидкофазного окисления в присутствии солевых катализаторов / И. П. Скибида, З. К. Майзус, С. К. Иванов, И. М. Эмануэль. — Докл. АН СССР, 1966, 167, № 5, с. 1105—1108.
6. О регулирующей функции солевых катализаторов в жидкофазном окислении парафиновых углеводородов / М. Н. Манаков, А. П. Литовка, М. Г. Макаров, Н. Н. Лебедев. — В кн.: Третья Всесоюзная конференция по жидкофазному окислению органических соединений: Тез. докл. Минск, 1975, с. 88—90.
7. Лявинец А. С. Пероксиды окисления *n*-парафинов. Состав и роль в цепном процессе: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Черновцы, 1982.—20 с.
8. Лявинец А. С., Беленков В. Н. Анализ состава органических пероксидов при жидкофазном окислении *n*-декана. — В кн.: VII Всесоюзная конференция по химии органических пероксидов: Тез. докл. Волгоград, 1980, с. 204.
9. Денисов Е. Т. Две особенности реакций перекисных радикалов с кислородсодержащими соединениями. — Нефтехимия, 1978, 18, № 4, с. 525—531.

Черновицкий
государственный университет

Поступила
06.12.82