

УДК 541.49:547.31

КИНЕТИКА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ НОНЕНА-1 В ПРИСУТСТВИИ КООРДИНАЦИОННЫХ ЦИАНИДОВ МОЛИБДЕНА (0, II, IV)

Н. Б. Врещена, М. В. Никипанчук, Б. И. Черняк

Ранее [1, 2] проведено изучение общих кинетических закономерностей процесса жидкофазного окисления нонена-1 в присутствии координационных цианидов молибдена (0, II, IV), которое показало, что механизм окисления очень сложный и включает целый ряд химических и физико-химических взаимодействий между катализатором, гидропероксидом и олефином. При этом установлено, что гидропероксид участвует в стадии иницирования цепи и, взаимодействуя с катализатором, является источником радикалов в реакционной системе.

Для описания кинетики процесса окисления нонена-1, катализируемого цианидными комплексами молибдена (0, II, IV), необходимо изучить характер и закономерности стадии иницирования цепей и зависимость ее от количества катализатора, концентрации гидропероксида и олефина в реакционной системе.

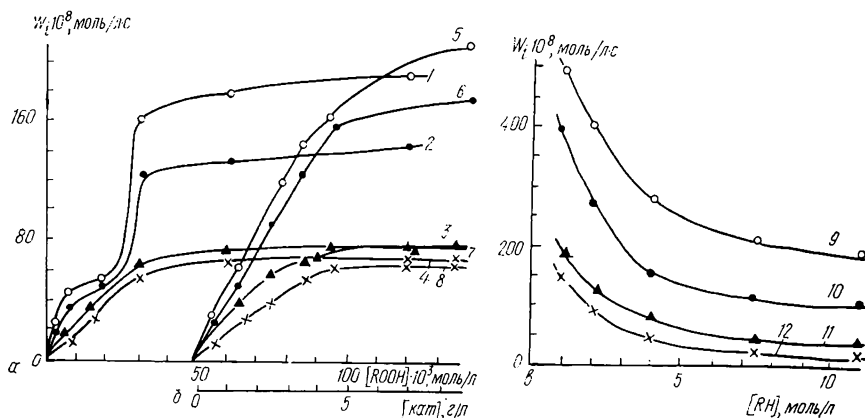
Первоначально для изучения скорости зарождения цепей в реакционной системе был выбран метод ингибиторов [3]. В качестве ингибитора применялся α -нафтол. Однако этот метод для нас оказался непригодным. Действительно, скорость иницирования, рассчитанная по концентрации инициатора [4] (азодиизобутиронитрил — [АИБН] = $5,12 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при 70° , составляет $2,15 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с, а определенная по методу ингибиторов при концентрации α -нафтола $2,18 \cdot 10^{-6}$ моль/л в присутствии $K_4[Mo(CN)_8]$ (содержание 10 г/л) составляет $1,31 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с, то есть отличается от истинного более, чем на 40 %. В присутствии $K_4[MoO_2(CN)_4]$, $K_4[Mo(CN)_4]$ и $K_4[MoO \cdot (CN)_4]$ измерить W_i не удалось, так как в этом случае вообще отсутствует период индукции.

Для изучения скорости образования свободных радикалов в реакционной системе использовали хемилюминесцентный метод относительных измерений интенсивности свечений [5]. В качестве стандарта использовали раствор АИБН в олефине с концентрацией $5,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Первоначально в олефин, загруженный в стеклянный реактор и содержащий навеску катализатора ($t 70^\circ$), вводили олефиновый раствор АИБН определенной концентрации и записывали I_0 , отвечающий заданной W_{i0} . Затем в этот же раствор впрыскивали термостатируемый раствор гидропероксида третичного бутила (ГПТБ) в олефине и фиксировали интенсивность хемилюминесцентного свечения I . Искомую скорость иницирования определяли из соотношения [5]

$$W_{ix} = W_{i0} \left(\frac{I}{I_0} - 1 \right). \quad (1)$$

На рисунке (кривые 5—8) представлена зависимость скорости иницирования от количества катализатора, которая для всех комплексных цианидов молибдена (0, II, IV) имеет идентичный характер.

Так, при небольших количествах катализатора в реакционной системе с увеличением содержания последнего возрастает скорость образования радикалов, которая, достигая своего стационарного значения, практически не зависит от количества катализатора. Кривые 1—4 представляют зависимость скорости иницирования от концентрации

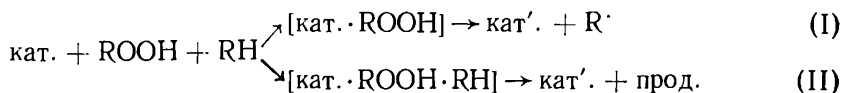


Зависимость скорости иницирования окисления нонена-1: а — от концентрации гидропероксида, $[кат] = 10$ г/л (1—4); б — от количества катализатора, $[ROOH] = 180 \times 10^{-3}$ моль/л (5—8); в — от концентрации олефина, $[ROOH] = 180 \cdot 10^{-3}$ моль/л при $[кат] = 10$ г/л и температуре 60° (9—12). 1, 5, 9 — $K_4[Mo(CN)_4]$, 2, 6, 10 — $K_4[MoO(CN)_4]$; 3, 7, 11 — $K_4[MoO_2(CN)_4]$; 4, 8, 12 — $K_4[Mo(CN)_8]$.

ГПТБ. Во всех случаях увеличение концентрации ГПТБ приводит к увеличению скорости образования радикалов в системе. Однако если для $K_4[MoO(CN)_4]$ и $K_4[Mo(CN)_8]$ возрастание скорости иницирования по всей области увеличения концентрации гидропероксида носит плавный характер, то для $K_4[MoO(CN)_4]$ и $K_4[Mo(CN)_4]$ при концентрации ГПТБ выше $20 \cdot 10^{-3}$ моль/л наблюдается резкое увеличение скорости иницирования, что коррелируется с результатами по исследованию зависимости интенсивности хемилюминесцентного свечения от концентрации ГПТБ при ее разложении [2] и результатами изучения $W_{O_2} = f[ROOH]$ [1].

Влияние концентрации олефина на скорость иницирования также имеет сложный характер (рисунок, кривые 9—12). Так, введение в реакционную систему, состоящую из навески катализатора, ГПТБ и CCl_4 , олефина и возрастание его концентрации снижают скорость образования свободных радикалов, что, очевидно, связано со структурным взаимодействием олефин—катализатор. При введении в олефин только катализатора или только гидропероксида при данной температуре радикалообразования практически не наблюдается [1]. Следовательно, образование комплексов типа $[ROOH \cdot RH]$ или $[RH \cdot кат]$ не приводит к развитию процесса окисления.

Учитывая кинетически доказанное образование промежуточного комплекса катализатор—гидропероксид [1, 2], а также влияние на процесс окисления концентрации олефина, можно предположить, что процесс окисления нонена-1 в основном развивается по двум направлениям:



Направление I будет, по-видимому, доминировать над II, определяя общий механизм процесса окисления в случае минимального соотношения $[RH]/[ROOH]$. Для экспериментального подтверждения высказанного предположения была проведена серия опытов по изучению влияния количества катализатора (от 1 до 10 г/л) на скорость окисле-

ния и инициирования при $[RH]/[ROOH]=0,8$, то есть при концентрации олефина и ГПТБ $0,14$ моль/л и $180 \cdot 10^{-3}$ соответственно в среде CCl_4 при 70° . В этих условиях найденная функция $W_{O_2}-\sqrt{W_i}$ линейна, что свидетельствует о преимущественном развитии реакции окисления в объеме с квадратичным обрывом цепи. Скорость окисления углеводородов для таких случаев описывается уравнением [4]

$$W_{O_2} = \frac{k_2}{k_6} [RH] \cdot \sqrt{W_i}. \quad (2)$$

Развитие процесса окисления на поверхности катализатора (направление II) должно, по-видимому, преобладать в случае значительного соотношения $[RH]/[ROOH]$. При $[RH]/[ROOH]=1,8 \cdot 10^3$

Кинетические параметры и длины цепей процесса окисления нонена-1 в присутствии координационных цианидов молибдена при 70°

Катализатор	$k_2/\sqrt{k_6} \cdot 10^4$, (л/моль·с) ^{1/2}	k, л/моль	[RH]/[ROOH]	
			1,8·10 ³	60
K ₄ [Mo(CN) ₄]	5,5±1,1	0,4±0,1	6,0	9,2
K ₄ [MoO(CN) ₄]	5,2±1,1	0,5±0,1	5,6	10,0
K ₄ [MoO ₂ (CN) ₄]	5,9±1,1	0,6±0,1	6,0	9,8
K ₄ [Mo(CN) ₈]	5,7±1,1	1,1±0,2	9,8	11,0

([ГПТБ]₀= $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация олефина $11,0$ моль/л, 70°) проведено изучение $W_{O_2}=f[\text{кат}]$ и $W_i=f[\text{кат}]$. Для этих условий функция в координатах $W_{O_2}-W_i$ линейна, что свидетельствует о преимущественно линейном обрыве цепи. Процесс окисления, протекающий по направлению II, можно описать уравнением [4]

$$W_{O_2} = k [RH] W_i. \quad (3)$$

Если реальный процесс протекает с участием этих двух направлений, то суммарная скорость окисления должна описываться уравнением

$$W_{O_2} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [RH] \sqrt{W_i} + k [RH] W_i. \quad (4)$$

Разделив уравнение (4) на $\sqrt{W_i}$, получаем выражение линейной функции, удобнее для графической интерпретации

$$\frac{W_{O_2}}{\sqrt{W_i}} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [RH] + k [RH] \sqrt{W_i}. \quad (5)$$

Таким образом, в координатах $\left\{ \frac{W_{O_2}}{\sqrt{W_i}} - \sqrt{W_i} \right\}$ получаем прямую, отсекающую по оси ординат $k_2/\sqrt{k_6} [RH]$, с угловым коэффициентом $k [RH]$. Разделив обе части уравнения (4) на величину W_i , получим выражение

$$\frac{W_{O_2}}{W_i} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [RH] \frac{1}{\sqrt{W_i}} + k [RH], \quad (6)$$

представляющее в координатах $\left\{ \frac{W_{O_2}}{W_i} - \frac{1}{\sqrt{W_i}} \right\}$ линейную функцию с угловым коэффициентом $k_2/k_6 [RH]$ и отсекающую по оси ординат величину $k [RH]$. Числовые значения k и $k_2/\sqrt{k_6}$, найденные этими способами, а также длины цепей ($[RH]/[ROOH]$) представлены в таблице.

По данным [6, 7], $k_2/\sqrt{k_6}$ для процесса окисления нонена-1, иницируемого АИБН, составляет при 70° $8,11 \cdot 10^{-4}$ (л/моль·с)^{1/2}, что

превышает найденные значения $k_2/\sqrt{k_6}$ на 30%. Они практически одинаковы для всех катализаторов. Трудно представить, однако, что все контакты в одинаковой степени изменяют константу продолжения цепи k_2 и константу ее обрыва k_6 , а следовательно, и соотношение $k_2/\sqrt{k_6}$. Наблюдаемое отклонение найденных значений $k_2/\sqrt{k_6}$ от описанных в литературе связано с точностью их определения. На это указывает и тот факт, что константы скорости k , определяющие развитие поверхностной реакции, различны для всех контактов и возрастают с увеличением степени окисления молибдена в комплексе. По-видимому, комплексообразователь в низшей степени окисления более способен к развитию радикально-цепного процесса в объеме в результате окислительно-восстановительных реакций с гидропероксидом, тогда как в высшей степени окисления молибдена увеличивается доля поверхностного взаимодействия. Рассчитанные длины цепей для процесса со значительным соотношением $[RH]/[ROOH] = 1,8 \cdot 10^3$ достаточно малы для всех катализаторов, что может быть вызвано протеканием реакции в этих условиях преимущественно на поверхности катализатора. При уменьшении соотношения $[RH]/[ROOH]$ до 60 наблюдается тенденция к увеличению длины цепи. Это свидетельствует, очевидно, об увеличении вклада в общую скорость окисления радикального процесса, развивающегося в объеме.

Таким образом, изучение скорости инициирования и установление общего химизма окисления нонена-1 позволило предположить, что процесс протекает по двум возможным направлениям, развивающимся на поверхности катализатора и в объеме окисляющегося олефина.

1. Врецена Н. Б., Никипанчук М. В., Черняк Б. И. Закономерности жидкофазного окисления нонена-1 в присутствии координационных цианидов молибдена (0, II, IV).— Укр. хим. журн., 1981, 47, № 3, с. 282—285.
2. Врецена Н. Б., Никипанчук М. В., Черняк Б. И. Хемилюминисцентное исследование взаимодействия гидропероксида третичного бутила с цианокомплексами молибдена (0, II, IV).— Там же, 1983, 49, № 1, с. 50—54.
3. Cooper H. R., Melvill H. W. The kinetics of the autoxidation of *n*-decanal.— J. Chem. Soc., 1951. 2, p. 1984—1993.
4. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе.— М.: Наука, 1965.— 250 с.
5. Хемилюминисцентные методы исследования медленных химических процессов / В. Я. Шляпникох и др.— М.: Наука, 1966.— 300 с.
6. Черняк Б. И., Кучер Р. В., Троян А. О. Про реакційну здатність α -олефінів в реакціях рідиннофазового окислення.— Докл. АН УССР, 1971, № 10, с. 55—57.
7. Черняк Б. И., Троян А. А., Кановский Б. И. Кинетические параметры окисления олефинов в жидкой фазе.— В кн.: Теория и практика жидкофазного окисления. М.: Наука, 1974.

Львовский
политехнический институт

Поступила 25.04.83

УДК 541.128.13

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА НА ЕГО СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАКРОЛЕИНА

В. М. Жизневский, Б. Т. Грималюк, С. К. Агбоссу

Известно, что под воздействием реакционной смеси происходит восстановление катализатора, сопровождающееся изменением его каталитических свойств в реакциях окисления олефинов [1] и альдегидов [2], при этом может проявляться определенная специфичность действия катализатора [3]. Выяснение этой специфичности и ее зависимости от реакционной среды является первоочередной задачей теории катализа