

$$= k_{ef} c'_{SCN^-} \cdot e^{-k'_d \tau} . \quad (11)$$

Уравнение (11) легко преобразуется в уравнение:

$$\ln c_{SCN^-}^0 = \ln c'_{SCN^-} + \frac{k_{ef}}{k'_d} (1 - e^{k'_d \tau}) , \quad (12)$$

удовлетворительно описывающее экспериментально полученную зависимость между $\ln c_{SCN^-}^0$ и τ_{ind} (рис. 3). При обработке зависимостей, приведенных на рис. 3, нелинейным МНК были получены константы уравнения (12). Для соединений I и II эти величины составляют: $c'_{SCN^-} = 1.45 \cdot 10^{-4}$ и $2.25 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $k_{ok} = 8.1 \cdot 10^2$ и $10.7 \cdot 10^2$ л²/моль²·мин; $k'_d = 2.5 \cdot 10^{-2}$ и $3.8 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹ соответственно.

ВЫВОДЫ. Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что анионы Cl^- , Br^- и SCN^- обратимо ингибируют процесс разложения пероксида водорода с участием исследованных РКС. С помощью предложенной математической модели описана полная кинетическая кривая разложения H_2O_2 , найдены константы, характеризующие как основной процесс, так и параллельные процессы обратимого и необратимого ингибирования катализатора.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив електролітів KNO_3 , KCl , KBr , $KNCS$ на кінетику реакції розкладу H_2O_2 , що каталізується комплексними сполуками Cu^{II}/Mn^{II} з етилендіаміном. Встановлено, що аніони Cl^- , Br^- і

SCN^- зворотно інгібують катализатор. Ефективність інгібування зростає в ряду $Cl^- < Br^- < SCN^-$. Одержано основні кінетичні характеристики процесів на основі математичної моделі, яка враховує оборотне та необоротне інгібування катализатора.

SUMMARY. The influence of electrolytes KNO_3 , KCl , KBr , $KNCS$ on hydrogen peroxide decomposition, catalyzed by Cu^{II}/Mn^{II} complexes with ethylenediamine, has been studied. It has been found that anions Cl^- , Br^- and SCN^- reversible inhibit a catalyst. Efficiency of inhibition is the follows: $Cl^- < Br^- < SCN^-$. The main kinetic characteristics of the processes have been derived using mathematical model, taking into account reversible and irreversible inhibition of catalyzt.

1. Диук В.Е., Горлова А.А., Маханькова В.Г. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 12. -С. 96—101.
2. Пат. №81064, Україна, МПК(2006) G01G1/00. - Оpubл. 26.11.2007; Бюл. № 19.
3. Практикум по физической химии / Под ред. И.В. Кудряшова. -М.: Высш. шк., 1986.
4. Воробьева Т.П., Пурмаль А.П. // Журн. физ. химии. -1982. -56, № 5. -С. 1148—1153.
5. Perez-Benito J.F. // J. Inorg. Biochem. -2004. -98. -Р. 430—438.
6. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. -М.: Мир, 1985.
7. Диук В.Е., Герасева В.Г., Безуглая Т.Н., Яцимирский В.К. // Теорет. и эксперим. химия. -2008. -44, № 4. -С. 240—247.
8. Matlab. The language of Technical Computing. Version 5.3.0.10183 (R11). Copyright 1984—1999. The MathWorks, Inc.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 06.10.2009

УДК 542.943:547.313

О.І. Макота

КИНЕТИКА ОКИСНЕНИЯ ЦИКЛООКТЕНУ МОЛЕКУЛЯРНИМ КИСНЕМ У ПРИСУТНОСТІ ДИСИЛІЦИДУ МОЛІБДЕНУ НА ПОЧАТКОВИХ СТАДІЯХ ПРОЦЕСУ *

Досліджено кінетичні закономірності початкових стадій рідиннофазного окиснення циклооктену молекулярним киснем у присутності дисиліциду молібдену $MoSi_2$. Запропоновано кінетичну схему, яка адекватно описує особливості перебігу даного процесу, зокрема, інгібуючий вплив $MoSi_2$ на окиснення. Розраховано кінетичні параметри процесу.

* Роботу виконано за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень України.

© О.І. Макота , 2010

ВСТУП. Молекулярний кисень є, без сумніву, ідеальним окисником з точки зору екологічних технологій. Привабливість і перспективність цього окисника посилюється його екологічністю, безпечністю, доступністю і дешевизною. Це приводить до його широкого використання в різноманітних процесах органічної хімії і, зокрема, в процесах окиснення вуглеводнів. Цьому також сприяє широкий попит на різноманітні кисневмісні продукти, що утворюються в ході окиснення: кислоти, спирти, епоксиди тощо [1, 2]. Однак, на жаль, пряме окиснення вуглеводнів молекулярним киснем зазвичай відбувається з низькою селективністю і виходом продуктів. Вирішення цієї проблеми є можливим завдяки використанню сполук перехідних металів у процесі окиснення, які впливають на окремі стадії цього складного процесу, покращуючи показники процесу [3—5].

Каталітична активність, як й інгібуюча здатність, сполук перехідних металів у процесах окиснення залежить від природи металу та інших елементів (лігандів), що входять до складу сполуки, а також від співвідношення метал—ліганд. Тому, для виключення впливу різного лігандного оточення металу та різного співвідношення метал—ліганд на перебіг реакції окиснення і встановлення лише впливу природи металу на хід реакції окиснення, дослідження необхідно проводити у присутності сполук з однаковим лігандним оточенням і співвідношенням метал—ліганд. Таким вимогам відповідають дисиліциди металів — TiSi_2 , VSi_2 , MoSi_2 , HfSi_2 , TaSi_2 , WSi_2 .

Процес окиснення октену-1 у присутності цих сполук було вивчено у роботі [6] та показано, що найвищу активність проявляють VSi_2 і MoSi_2 . Тому доцільно було дослідити вплив цих дисиліцидів на процес окиснення іншого субстрату з метою встановлення впливу природи ненасиченої сполуки на закономірності перебігу процесу.

Виходячи з цього, в даній роботі вивчено вплив дисиліцидів перехідних металів (MeSi_2) TiSi_2 , VSi_2 , MoSi_2 , HfSi_2 , TaSi_2 , WSi_2 як гетерогенних контактів на початковій стадії рідиннофазного окиснення циклооктену (ЦОК) молекулярним киснем та кінетичні закономірності перебігу процесу у присутності MoSi_2 як дисиліциду з відмінним, порівняно з іншими дисиліцидами, впливом на окиснення обох олефінів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Циклооктен — реактив фірми Acros organics, який додат-

ково переганяли. Розчинником слугував хлорбензол — реактивний препарат марки ч., який додатково сушили і переганяли. Газоподібний кисень перед подачею в реакційну систему очищали пропусканням через натронне вапно і хлорид кальцію. Гідропероксид третбутилу (ГПТБ) отримували за методикою, наведеною в роботі [7]. Азодізобутиронітрил (АІБН) очищали перекристалізацією з етанолу. Дисиліциди TiSi_2 , VSi_2 , MoSi_2 , HfSi_2 , TaSi_2 , WSi_2 — реактивні препарати марки ч. з питомою поверхнею, $\text{м}^2/\text{л}$: 0.4, 0.2, 0.1, 0.4, 0.2 і 0.4 відповідно, визначеною методом десорбції азоту.

Окиснення проводили в скляному реакторі, оснащеному термостатованою сорочкою, на газометричній установці [8] при тиску $1.03 \cdot 10^5$ Па, температурі 353 К і швидкості перемішування 1000 об/хв, що забезпечувало кінетичний режим процесу. Швидкість окиснення визначалась з швидкості поглинання кисню шляхом екстраполяції кривої поглинання кисню до нульового моменту часу. Основними продуктами процесу окиснення циклооктену як в присутності MoSi_2 , так і за його відсутності були гідропероксид циклооктену, 2-циклооктен-1-ол, епоксидциклооктан і 1,8-октандикарбонова кислота.

Встановлено, що швидкість окиснення при парціальному тиску кисню (p_{O_2}) більше $5 \cdot 10^4$ Па, як у присутності дисиліцидів металів, так і за їх відсутності не залежить від тиску кисню. Очищений і свіжоперегнаний циклооктен в умовах проведення процесу окиснення без ГПТБ і АІБН протягом 1 год не окиснювався. Показано, що процес окиснення циклооктену молекулярним киснем у присутності дисиліцидів металів та за їх відсутності відбувається лише за наявності ініціатора вільних радикалів — гідропероксиду в реакційній системі. Виходячи з цього, подальші дослідження активності дисиліцидів металів у процесі окиснення проводились у присутності ГПТБ в реакційній системі. Окремими дослідями встановлено, що, як і у випадку окиснення октену-1 [6], дисиліциди металів не впливають на процес окиснення циклооктену у присутності іншого ініціатора АІБН, з чого можна зробити висновок про їх вплив лише на стадії зародження радикалів за участю ГПТБ.

На рис. 1 наведено результати дослідження впливу дисиліцидів металів на процес окиснення циклооктену у присутності ГПТБ. Видно, що найінтенсивніше, як і у випадку окиснення октену-1, процес відбувається у присутності VSi_2 , TaSi_2 , WSi_2 ,

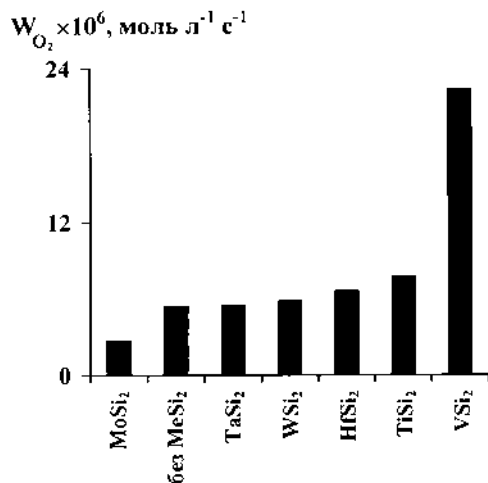


Рис. 1. Вплив дисиліцидів металів на процес окиснення циклооктену молекулярним киснем у присутності ГПТБ. $[ЦОК]_0 = 6.9$, $[ГПТБ]_0 = 0.05$ моль/л, $[MeSi_2] = 1$ м²/л, тут і на рис. 2 $p_{O_2} = 9 \cdot 10^4$ Па, $T = 353$ К.

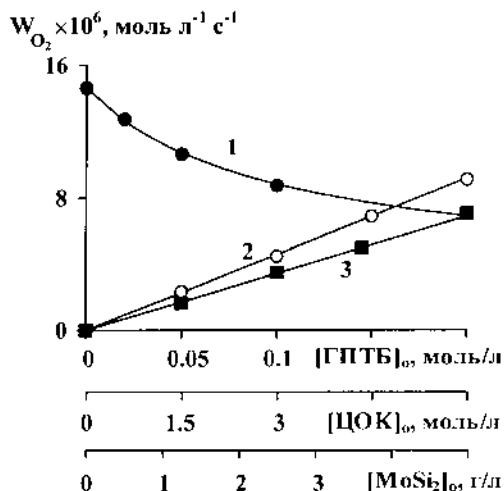


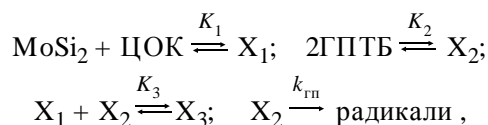
Рис. 2. Одержані експериментальним шляхом точки та розраховані за рівнянням (2) теоретичні криві залежності початкової швидкості окиснення циклооктену молекулярним киснем у присутності MoSi₂ від вмісту дисиліциду молібдену (1) ($[ЦОК]_0 = 6$ моль/л, $[ГПТБ]_0 = 0.15$ моль/л), концентрації ГПТБ (2) ($[ЦОК]_0 = 6$ моль/л, $[MoSi_2] = 5$ г/л) і циклооктену (3) ($[ГПТБ]_0 = 0.15$ моль/л, $[MoSi_2] = 5$ г/л).

HfSi₂, TiSi₂ незначно пришвидшують процес окиснення циклооктену. Подібний вплив цих дисиліцидів спостерігався і при окисненні октену-1. Неочікуваний результат отримано при окисненні циклооктену у присутності MoSi₂. На відміну від процесу окиснення октену-1, де MoSi₂ активує про-

цес, при окисненні циклооктену він інгібує процес. Виходячи з цього закономірності перебігу процесу окиснення циклооктену у присутності MoSi₂ вивчено більш детально.

Залежності початкової швидкості процесу рідиннофазного окиснення циклооктену молекулярним киснем у присутності дисиліциду молібдену (W_{O_2}) від початкових концентрацій циклооктену і ГПТБ та вмісту MoSi₂, в області незалежності швидкості від парціального тиску кисню, наведені на рис. 2. Видно, що збільшення концентрації як циклооктену, так і ГПТБ приводить до лінійного зростання швидкості окиснення, що свідчить про перший порядок реакції за цими реагентами. Інший характер має залежність початкової швидкості від вмісту MoSi₂ у реакційній суміші. Із збільшенням вмісту дисиліциду молібдену спостерігається нелінійне зменшення W_{O_2} .

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Беручи до уваги одержані експериментальні результати, для опису початкових стадій процесу рідиннофазного окиснення циклооктену молекулярним киснем у присутності MoSi₂ можна запропонувати наступну кінетичну схему:



де K_1 , K_2 і K_3 — константи рівноваги утворення комплексів X_1 , X_2 і X_3 відповідно; $k_{гп}$ — константа швидкості реакції зародження радикалів шляхом розпаду комплексу X_2 , до складу якого входять дві молекули гідропероксиду третбутилу.

Виходячи із вищенаведеної схеми, швидкість ініціювання ланцюгів W_i буде дорівнювати:

$$W_i = k_{гп}[X_2].$$

Підставляючи дане рівняння швидкості ініціювання в рівняння швидкості радикально-ланцюгового окиснення олефінів з квадратичним обривом ланцюгів [9]:

$$W_{O_2} = \frac{k_2 + k'_2}{\sqrt{k_6}} [RH] \sqrt{W_i},$$

де k_2 — константа швидкості реакції продовження ланцюга за рахунок відриву атома водню пероксидним радикалом від α -С-Н зв'язку, k'_2 — за рахунок приєднання пероксидного радикалу до С=С зв'язку; k_6 — константа швидкості обриву ланцюга; RH — вуглеводень; W_i — швидкість ініціювання, отримаємо:

$$W_{O_2} = \alpha[\text{ЦОК}]\sqrt{k_{\text{гп}}[X_2]}, \quad (1)$$

де $\alpha = (k_2 + k'_2)/\sqrt{k_6}$.

Згідно із запропонованою кінетичною схемою концентрації комплексів, які утворюються в ході початкових стадій процесу окиснення, становлять:

$$\begin{aligned} [X_1] &= K_1[\text{MoSi}_2][\text{ЦОК}]; \\ [X_2] &= \frac{K_2 [\text{ГПТБ}]^2}{1 + K_1 K_3 [\text{MoSi}_2] [\text{ЦОК}]}; \\ [X_3] &= \frac{K_1 K_2 K_3 [\text{MoSi}_2] [\text{ЦОК}] [\text{ГПТБ}]^2}{1 + K_1 K_3 [\text{MoSi}_2] [\text{ЦОК}]}, \end{aligned}$$

а матеріальний баланс за дисиліцидом молібдену має вигляд:

$$\begin{aligned} [\text{MoSi}_2]_0 &= [\text{MoSi}_2] + [X_1] + [X_3] = \\ &= [\text{MoSi}_2] + K_1[\text{MoSi}_2][\text{ЦОК}] + \\ &+ \frac{K_1 K_2 K_3 [\text{MoSi}_2] [\text{ЦОК}] [\text{ГПТБ}]^2}{1 + K_1 K_3 [\text{MoSi}_2] [\text{ЦОК}]}, \end{aligned}$$

де $[\text{MoSi}_2]_0$ — кількість гетерогенного MoSi_2 , г/л, введеного в реакційну систему; $[\text{MoSi}_2]$ — кількість MoSi_2 , не зв'язаного у комплекси.

Оскільки в досліджуваній реакційній системі концентрація гідропероксиду є невеликою, можна допустити, що

$$\begin{aligned} [\text{MoSi}_2] + K_1[\text{MoSi}_2][\text{ЦОК}] &\gg \\ \gg \frac{K_1 K_2 K_3 [\text{MoSi}_2] [\text{ЦОК}] [\text{ГПТБ}]^2}{1 + K_1 K_3 [\text{MoSi}_2] [\text{ЦОК}]} &. \end{aligned}$$

$$\text{Тоді } [\text{MoSi}_2] = \frac{[\text{MoSi}_2]_0}{1 + K_1[\text{ЦОК}]} \text{ і, відповідно,}$$

$$[X_2] = \frac{K_2 [\text{ГПТБ}]^2}{1 + \frac{K_1 K_3 [\text{MoSi}_2]_0 [\text{ЦОК}]}{1 + K_1 [\text{ЦОК}]}}.$$

Після підстановки $[X_2]$ і $[\text{MoSi}_2]$ в рівняння (1) одержимо:

$$W_{O_2} = \alpha[\text{ЦОК}][\text{ГПТБ}]\sqrt{\frac{k_{\text{гп}}K_2}{K_1 K_3 [\text{MoSi}_2]_0 [\text{ЦОК}] + 1 + K_1 [\text{ЦОК}]}}$$

Оскільки залежність швидкості від концентрації циклооктену є лінійна, це свідчить про те, що добуток $K_1[\text{ЦОК}] \gg 1$, тоді рівняння швидкості окиснення циклооктену у присутності MoSi_2

буде мати вигляд:

$$W_{O_2} = \alpha[\text{ЦОК}][\text{ГПТБ}]\sqrt{\frac{k_{\text{гп}}K_2}{1 + K_3 [\text{MoSi}_2]_0}}. \quad (2)$$

Згідно із рівнянням (2) залежність W_{O_2} від вмісту MoSi_2 повинна спрямлятися у координатах:

$$\begin{aligned} \frac{1}{(W_{O_2})^2} &= \frac{1}{k_{\text{гп}}K_2 (\alpha [\text{ЦОК}] [\text{ГПТБ}])^2} + \\ &+ \frac{K_3}{k_{\text{гп}}K_2 (\alpha [\text{ЦОК}] [\text{ГПТБ}])^2} [\text{MoSi}_2]_0, \end{aligned}$$

що дає можливість із відношення тангенсу кута нахилу прямої до відрізка, що відсікається на осі ординат, обчислити значення константи K_3 , яка дорівнює 0.8 л/г.

З метою перевірки та підтвердження кінетичної схеми та правильності зроблених припущень щодо типів утворених комплексів, використовуючи значення констант, наведених у літературі ($\alpha = 2.1 \cdot 10^{-3} \text{ л}^{1/2}/\text{моль}^{1/2} \text{ с}^{1/2}$ [10], $k_{\text{гп}} = 7.5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ [6] і $K_2 = 0.8 \text{ л/моль}$ [9]), та знайдене значення константи K_3 , за рівнянням (2) ми розрахували теоретичні залежності швидкості окиснення від вмісту дисиліциду молібдену та концентрацій ГПТБ і циклооктену. Як видно з рис. 2, вони добре співпадають із експериментальними точками, що є підтвердженням правильності зроблених припущень щодо процесів, які мають місце на початкових стадіях рідиннофазного окиснення циклооктену молекулярним киснем у присутності MoSi_2 .

ВИСНОВКИ. Таким чином, одержані результати дослідження кінетичних закономірностей початкових стадій процесу окиснення циклооктену молекулярним киснем у присутності MoSi_2 за наявності ГПТБ свідчать, що дисиліцид молібдену проявляє інгібуючий вплив на процес за рахунок зв'язування гідропероксиду в неактивний у реакції зародження радикалів комплекс циклооктен— MoSi_2 —гідропероксид. Рівняння, виведене на основі запропонованої кінетичної схеми, адекватно описує одержані кінетичні залежності швидкості окиснення від концентрації реагентів.

Порівняння одержаних результатів з результатами досліджень кінетичних закономірностей окиснення циклооктену у присутності VSi_2 [11] дозволяє зробити висновок, що причиною різної активності вивчених дисиліцидів у реакції окиснення циклооктену молекулярним киснем за наявності гідропероксиду в реакційній системі є різна здатність дисиліцидів до комплексоутворен-

ня зі складовими реакційної суміші. В результаті склад проміжних комплексів і здатність цих комплексів активувати процес окиснення за рахунок розпаду на радикали є різною. У випадку сполуки ванадію в першу чергу утворюється комплекс з гідропероксидом [11, 12], після розпаду якого збільшується кількість радикалів і, відповідно, швидкість реакції окиснення. Сполуки молибдену спочатку утворюють комплекс з олефіном [12], який є неактивним у реакції зародження радикалів. Додаткове комплексування цього комплексу з гідропероксидом приводить до зменшення концентрації ініціатора радикалів — вільного гідропероксиду, і, відповідно, до зниження концентрації радикалів та швидкості окиснення в такій реакційній системі.

Подальші дослідження будуть спрямовані на вивчення закономірностей глибоких стадій цього процесу.

РЕЗЮМЕ. Исследованы кинетические закономерности начальных стадий жидкофазного окисления циклооктена молекулярным кислородом в присутствии дисилицида молибдена MoSi_2 . Предложена кинетическая схема, адекватно описывающая особенности протекания данного процесса, в частности, ингибирующее влияние MoSi_2 на окисление. Рассчитаны кинетические параметры процесса.

SUMMARY. The kinetic regularities of the initial stages of liquid phase oxidation of cyclooctene by molecular

oxygen in the presence of molybdenum disilicide MoSi_2 were investigated. The kinetic scheme was proposed. This scheme has adequately described the investigated process proceeding, in particular, the inhibition influence of MoSi_2 on the oxidation process. The kinetic parameters of the process were calculated.

1. *Yudin A.K.* // Aziridines and Epoxides in Organic Synthesis. -Weinheim: Wiley-VCH, Germany, 2006.
2. *Denisov E.T., Afanas'ev I.B.* // Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. -Boca Raton, FL: CRC, Taylor and Francis, 2005.
3. *Bregeault J.-M.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2003. -P. 3289—3302.
4. *Gallezot P.* // Catal. Today. -1997. -**37**. -P. 405—418.
5. *Punniyamurthy T., Velusamy S., Iqbal J.* // Chem. Rev. -2005. -**105**. -P. 2329—2364.
6. *Trach Yu.B., Makota O.I.* // Petroleum Chem. -2009. -**49**, № 5. -P. 393—396.
7. *Milas N.A., Surgenor D.M.* // J. Amer. Chem.Soc. -1946. -**68**, № 2. -P. 205—208.
8. *Цепалов В.Ф.* // Завод. лаборатория. -1964. -№ 1. -С. 111.
9. *Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. -М.: Наука, 1965.
10. *Черняк Б.И., Никипанчук М.В., Мищенко Г.М. и др.* // Кинетика и катализ. -2000. -**41**, № 4. -С. 506—510.
11. *Makota O., Trach Yu., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J.* // Cent. Eur. J. Chem. -2009. -**7**. -P. 731—738.
12. *Trach Yu.B., Makota O.I., Nikipanchuk M.V. et al.* // Petroleum Chem. -2003. -**43**, № 6. -P. 424—427.