

5. Markarian Sh. A., Beylerian N. M. — Spectrochim. Acta A, 1985, vol. 41, № 10, p. 1173.
6. Маркарян Ш. А.—ЖФХ, 1986, т. 60, № 10, с. 2616.
7. Andersen K. K., Uebel J. J. — Tetrah. Lett., 1970, № 60, p. 5253.
8. Uebel J. J., Wing R. M. — J. Am. Chem. Soc., 1972, vol. 94, № 25, p. 8910.
9. Rauk A., Bunzel E., Moltz R. Y., Wolfe S. — J. Am. Chem. Soc., 1965, vol. 87, № 23, p. 5498.
10. Pirkle W. H., Beare S. D., Muntz R. L. — Tetrah. Lett., 1974, № 26, p. 2295.
11. Водородная связь/Под ред. Н. Д. Соколова. М., Наука, 1981, с. 312.

*Армянский химический журнал, т. 40, 10, стр. 610—618 (1987 г.)*

УДК 541.128.13 : 542.943.7

## КАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА И ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЯ

Л. А. ТАВАДЯН и А. К. ТОНИЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 III 1987

Изучены кинетические закономерности жидкофазного окисления этилбензола и изопропилбензола в присутствии гетерогенных катализаторов—металлокомплексных соединений азотсодержащего угля (МКСАЗУ-Ме).

Установлено, что высокая селективность по гидропероксиду в реакциях окисления этилбензола и изопропилбензола в присутствии МКСАЗУ-Ме обусловлена удлинением цепи образования соответствующих гидропероксидов.

Найдены корреляции скоростей реакции от прочности (энергии) связи поверхностного кислорода в соответствующем оксиде.

Сформулированы некоторые принципы поиска эффективных катализаторов жидкофазного окисления углеводородов в соответствующие гидропероксиды.

Рис. 4, табл. 4, библиограф. ссылки 9.

Проблема создания эффективных процессов жидкофазного окисления углеводородов в соответствующие гидропероксиды [1] требует разработки новых каталитических систем.

В настоящее время особо актуален подбор простых и доступных катализаторов, которые по природе и принципу действия моделируют активные центры окислительно-восстановительных ферментов и отличаются высокой активностью [2]. Этому условию соответствуют синтезированные нами металлокомплексные соединения азотсодержащего угля (МКСАЗУ-Ме), где аналогично порфиринам атом металла посредством атомов азота связан с сопряженной системой, в частности, с системой угольной структуры.

В настоящей работе изучались кинетические закономерности жидкофазного окисления этилбензола и изопропилбензола в присутствии гетерогенных катализаторов МКСАЗУ-Ме.

## Методика эксперимента

Окисление этилбензола и изопропилбензола проводили в термостатированном стеклянном реакторе барботажного типа с обратным холодильником, снабженным магнитной мешалкой, в присутствии гетерогенных контактов МКСАЗУ-Ме. Скорость вращения мешалки обеспечивала ( $>20$  об/с) протекание реакции в кинетической области.

Продукты окисления этилбензола и изопропилбензола определяли методом газожидкостной хроматографии [3].

Скорость зарождения радикалов измеряли по периоду индукции реакции при введении в реакционную смесь ингибитора 2,6-дитретбутил-4-метилфенола (ионол) [1]. О корректности измерений свидетельствовала линейная зависимость значения периода индукции реакции от концентрации ионола в интервале  $(1 \div 5) \cdot 10^{-4}$  моль/л [1].

Методом ГЖХ установлено, что при используемой концентрации ионола он практически не адсорбируется на поверхности МКСАЗУ-Ме и тем самым не влияет на каталитическую активность гетерогенного контакта.

Использованные в работе этилбензол, изопропилбензол и хлорбензол очищали стандартными методами очистки растворителей [4]. Азобисизобутиронитрил (АИБН) и ионол многократно перекристаллизовывали из этилового спирта и гексана, соответственно. Гидропероксид а-фенилэтила (ГПФЭ) с содержанием основного вещества выше 97% синтезировали по методике, описанной в работах [3, 5].

Удельную поверхность гетерогенных контактов МКСАЗУ-Ме измеряли методом БЭТ по адсорбции азота.

## Результаты и их обсуждение

В отсутствие катализатора и иницирующих добавок при температуре ниже  $100^\circ$  этилбензол и изопропилбензол практически не окисляются. Как видно из табл. 1 и 2, МКСАЗУ-Ме значительно катализируют реакцию окисления этилбензола и изопропилбензола. Кинетические кривые окисления этилбензола и изопропилбензола в присутствии МКСАЗУ-Ме, за исключением МКСАЗУ-Zn в случае этилбензола и МКСАЗУ-Zn, Ni в случае изопропилбензола, характеризуются изломом, где стационарной скорости реакции предшествует более быстрое протекание реакции (рис. 1). Катализ обусловлен гетерогенной составляющей, поскольку после фильтрации гетерогенного контакта этилбензол и изопропилбензол не окислялись. При введении использованного в реакции катализатора в этилбензол и изопропилбензол реакции протекали примерно со скоростями, равными стационарным, но после добавок в исходную реакционную смесь небольших количеств гидропероксида. Последние результаты свидетельствуют о модификации катализатора в процессе окисления, которая приводит к появлению двух стадий в процессе превращения этилбензола и изопропилбензола. Каталитическая функция МКСАЗУ-Ме определяется ионами металла на поверхности, поскольку азотсодержащий уголь не катализировал реакцию окисления этилбензола и изопропилбензола.

Каталитическая реакция окисления этилбензола и изопропилбензола в присутствии МКСАЗУ-Ме носит радикально-цепной характер с участием объемных радикалов в продолжении цепи, поскольку добавки ингибиторов радикальных реакций, как гомогенных (ионов), так и гетерогенных (окисленный уголь), приводят к торможению реакции.

Таблица 1

Кинетические параметры реакции жидкофазного окисления этилбензола в присутствии 10 г/л МКСАЗУ-Ме и  $3,5 \cdot 10^{-1}$  моль/л АИБН. Температура  $90^\circ$ ,  $P_{O_2} = 9,06 \cdot 10^4$  Па.

МКСАЗУ-Ме	$W \cdot 10^3$ , моль/л·с		Селективность по гидропероксиду, мол. %		$W_{АФ} / W_{МФК}$		Уд. поверхность, м <sup>2</sup> /г
	нач.	стац.	нач.	стац.	нач.	стац.	
Co	5,89	2,37	76	86	1,97	3,33	10
Zn	0,99	0,99	92	92	3,60	3,60	12
Ni	3,99	1,15	87	95	2,53	1,65	9
Mn	6,74	2,79	64	95	1,34	1,92	11
Cu	6,27	4,13	66	75	3,01	2,38	14
Cr	1,63	1,06	71	91	3,23	1,51	9
АИБН	5,37		89		0,8		—

$W$  — скорость окисления углеводорода; АФ — ацетофенон; МФК — метилфенилкарбинол.

Таблица 2

Кинетические параметры реакции жидкофазного окисления изопропилбензола в присутствии 10 г/л МКСАЗУ-Ме и  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л АИБН. Температура  $90^\circ$ ,  $P_{O_2} = 9,06 \cdot 10^4$  Па.

МКСАЗУ-Ме	$W \cdot 10^3$ , моль/л·с		Селективность по гидропероксиду, мол. %		$W_{ДМФК} / W_{АФ}$		$\nu$	$W_1 \cdot 10^7$ , моль/л·с
	нач.	стац.	нач.	стац.	нач.	стац.		
(Co) <sub>1</sub>	5,86	1,75	89	99	5,7	—	—	—
Co	5,15	1,04	88	93	5,8	10,2	56	1,85
Cu	5,51	1,76	91	94	5,1	11,6	38	4,63
Zn	1,28	1,28	97	97	9,7	9,7	198	0,64
Ni	1,23	1,23	97	97	7,1	7,1	74	1,67
Mn	6,08	1,61	88	94	5,3	10,9	37	2,96
АИБН	7,38		94		3,7		48	—

$\nu$  — длина цепи;  $W_1$  — скорость генерации радикалов: МКСАЗУ-(Co)<sub>1</sub> отличается от МКСАЗУ-Co методом приготовления; ДМФК — диметилфенилкарбинол.

Как видно из данных табл. 1, 2, целый ряд МКСАЗУ-Ме характеризуется значительным воздействием на селективность в стационарной

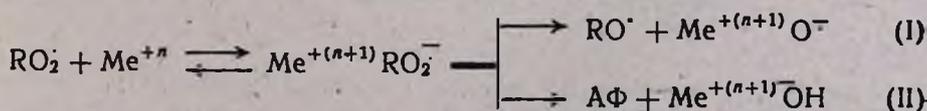
области протекания реакции. Селективность реакции в присутствии данных катализаторов, действующих в режиме цепной радикальной реакции, превышает селективность инициированного АИБН окисления этилбензола и изопропилбензола при примерно одинаковой скорости реакции. Максимальные конверсии этилбензола и изопропилбензола при 90° в присутствии 10 г/л МКСАЗУ-Ме 1,5 и 8,5 (мол. %), соответственно.

**Таблица 3**  
Значения длины цепей окисления этилбензола в присутствии МКСАЗУ-Ме, определенных в стационарной области при различных концентрациях кислорода в окисляющем газе. Температура 90°

O <sub>2</sub> , %	ν <sub>МКСАЗУ-Ме</sub>			
	Мп	Zn	Со	АИБН
100	68	117	23	8
21	19	68	—	—
10	12	—	—	—

Результаты, приведенные в табл. 2, 3, свидетельствуют, что возрастание селективности обусловлено значительным удлинением цепи образования гидропероксида под воздействием МКСАЗУ-Ме. В пользу увеличения длины цепи окисления этилбензола в присутствии МКСАЗУ-Ме свидетельствуют также эксперименты с использованием спиновой ловушки N-трибутил-фенилнитрона (ТФН). При концентрациях МКСАЗУ-Со и АИБН, обеспечивающих одинаковую скорость окисления этилбензола в отсутствие ТФН, количество радикалов, зарегистрированных после 10 мин реакции с использованием ТФН в присутствии катализатора МКСАЗУ-Со, более чем в 5 раз меньше по сравнению с таковым в инициированной АИБН реакции окисления (рис. 2).

Начальная стадия каталитического окисления этилбензола характеризуется меньшей селективностью по целевому продукту ГПФЭ. Это главным образом связано с заметным гетерогенным распадом ГПФЭ, который, однако, в хлорбензоле в присутствии МКСАЗУ-Ме при 90° распадается очень медленно (рис. 1). Только при 120° распад его становится заметным, и, тем не менее, скорость распада сильно уменьшается после определенного превращения гидропероксида. По-видимому, распад ГПФЭ в начале реакции при 90° осуществляется на поверхности МКСАЗУ-Ме, активное состояние которой поддерживается самой реакцией окисления. Низкой селективности в начале реакции способствует также интенсивная реакция пероксирадикалов с поверхностью гетерогенных контактов [6], поскольку длина цепи, определенная в первой стадии реакции, значительно короче длины цепи второй стадии и равна шести.



где АФ — ацетофенон.

На протекание реакции (II) гибели радикалов  $RO_2$  указывает наличие критических явлений [8]: резкое падение скорости окисления при незначительном увеличении концентрации гетерогенного контакта МКСАЗУ-Мп (рис. 3). На более глубоких стадиях окисления гибель пероксирадикалов на поверхности МКСАЗУ-Мп незначительна, поскольку обработка катализатора раствором гидропероксида приводит к исчезновению критических явлений. По всей вероятности, это связано с переходом восстановленной формы марганца в окисленную, которая значительно менее реакционноспособна по отношению к радикалам  $RO_2$  [6; 7].

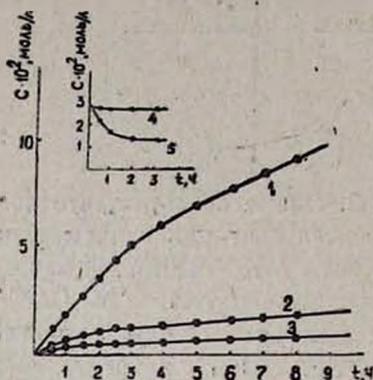


Рис. 1. Кинетические кривые накопления продуктов ГПФЭ — (1), АФ — (2), МФК — (3) при окислении этилбензола в присутствии МКСАЗУ-Со, температура 90°. Кинетические кривые распада ГПФЭ в присутствии 10 г/л МКСАЗУ-Со при 90° — (4), 120° — (5).  $P_{O_2} = 9,06 \cdot 10^4$  Па.

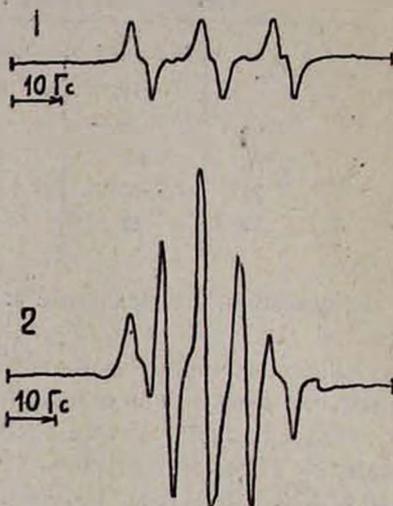
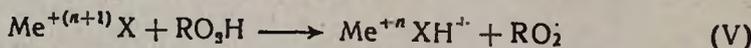
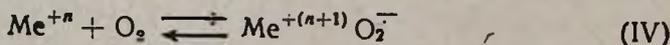
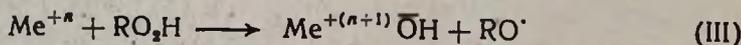


Рис. 2. ЭПР спектры радикалов, полученных при окислении этилбензола в присутствии  $10^{-2}$  моль/л ТФН и 10 г/л МКСАЗУ-Со — (1) и  $3.3 \cdot 10^{-3}$  моль/л АИБН — (2). Температура 90°.  $P_{O_2} = 9,05 \cdot 10^4$  Па, время реакции — 10 мин.

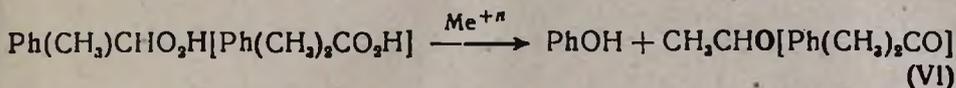
Зарождение радикалов в каталитической реакции окисления этилбензола и изопропилбензола может быть представлено следующими реакциями, характерными для процессов окисления органических соединений в присутствии соединений переходных металлов [2, 7]:



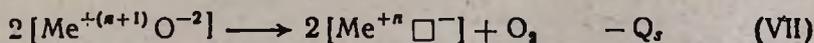
где  $X = \bar{O}H, O_2^-$ .

Высокая селективность реакции по целевому продукту, помимо увеличения длины цепи реакции, обусловлена также тем, что при ини-

цировании цепной реакции имеет место «экономное» расходование гидропероксида. Зарождение радикалов происходит по окислительно-восстановительному циклу по реакциям (IV) и (V), приводящим в конечном счете к образованию радикала  $RO_2^{\cdot}$  — предшественнику молекулы гидропероксида. По реакции (III) образуется радикал  $RO^{\cdot}$  который, прежде чем трансформируется в радикал  $RO_2^{\cdot}$ , образует непeroxидные продукты. Высокой селективности реакции по гидропероксиду способствует природа поверхности МКСАЗУ-Ме, на которой атом металла окружен атомами азота. Доноворные атомы азота приводят к увеличению вероятности образования ион-радикала кислорода [2] и одновременно в значительной степени снижают кислотность иона металла, что в свою очередь, приводит к уменьшению сродства к гидроксил-иону, образуемому в реакции (III). Снижение кислотности иона металла способствует также уменьшению скорости молекулярного превращения гидропероксида. Малые скорости молекулярных превращений гидропероксидов существенно влияют на селективность реакции и одновременно предотвращают возможность автоингибирования фенолом, образующимся в стадии (VI).



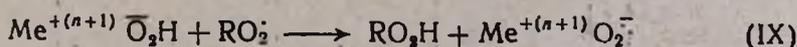
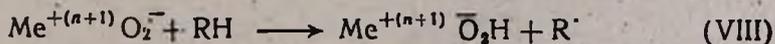
Скорость окисления этилбензола и изопропилбензола в присутствии МКСАЗУ-Ме хорошо коррелируется с прочностью связи поверхностного кислорода в соответствующем оксиде (рис. 4), которая определяется как тепловой эффект следующей стадии:



$\square$  — кислородная вакансия.

Поскольку в реакции (V) аналогично реакции (VII) имеет место восстановление иона металла, то корреляция, приведенная на рис. 4, свидетельствует о том, что реакция (V) является лимитирующей стадией зарождения радикалов.

О существенной роли молекул кислорода, связанных с катализатором в процессе окисления, свидетельствует возрастание скорости реакции окисления этилбензола с повышением концентрации кислорода в окисляющем газе (табл. 4). В отсутствие катализаторов изменение концентрации кислорода в данном интервале не влияет на скорость реакции, поскольку реакция с участием кислорода не является лимитирующей стадией продолжения цепи. В то же время кислород, связанный с катализатором, участвует также в развитии цепного процесса, поскольку падение концентрации кислорода приводит к уменьшению значения длины цепи и селективности по гидропероксиду (табл. 3,4). На основании полученных результатов развитие цепи с участием катализатора можно представить следующими реакциями:



Скорость реакции окисления этилбензола в аррениусовских параметрах, определенных в интервале  $90 \div 120^\circ$ , описывается следующими уравнениями для МКСАЗУ-Мп:

$$\lg W_{\text{нач}} (\text{моль/л}\cdot\text{с}) = (0,837 \pm 0,727) - (41,550 \pm 5,255)/\theta$$

$$\lg W_{\text{стац}} (\text{моль/л}\cdot\text{с}) = (-4,233 \pm 1,197) - (10,067 \pm 8,648)/\theta;$$

для МКСАЗУ-Со:

$$\lg W_{\text{нач}} (\text{моль/л}\cdot\text{с}) = (5,372 \pm 1,922) - (73,424 \pm 13,890)/\theta$$

$$\lg W_{\text{стац}} (\text{моль/л}\cdot\text{с}) = (0,907 \pm 1,281) - (44,656 \pm 9,255)/\theta.$$

где  $\theta = 2,303/RT$  кДж/моль.

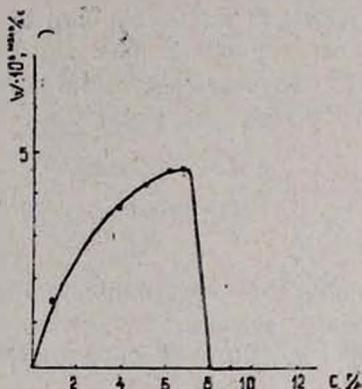


Рис. 3. Зависимость начальной скорости окисления этилбензола от концентрации МКСАЗУ-Мп, температура  $90^\circ$ ,  $P_{O_2} = 9,06 \cdot 10^4$  Па.

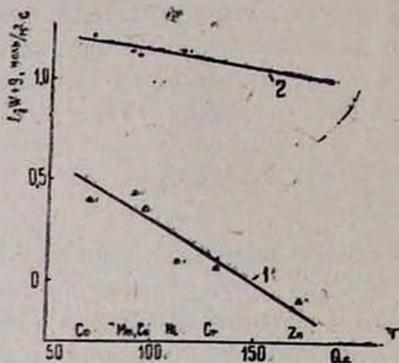


Рис. 4. Зависимость  $\lg W_{\text{стац}}$  для этилбензола—(1) и изопропилбензола—(2) от энергии связи поверхностного кислорода в соответствующем оксиде. Условия экспериментов приведены в табл. 1, 2.

Таблица 4:

Зависимость начальной, стационарной скоростей и селективности реакции окисления этилбензола в присутствии 10 г/л МКСАЗУ-Мп от содержания кислорода в окисляющем газе. Температура  $90^\circ$ .  
 $P = 9,06 \cdot 10^4$  Па

O <sub>2</sub> , %	W · 10 <sup>4</sup> , моль/л·с		Селективность по гид- ропероксиду, мол. %	
	нач.	стац.	нач.	стац.
5	2,01	0,42	83	42
10	2,07	0,37	83	32
14	2,57	0,65	79	38
21	3,10	1,09	81	54
50	3,83	2,21	84	78
100	4,12	2,64	91	93

Обращает на себя внимание слабая температурная зависимость стационарной скорости окисления этилбензола в присутствии МКСАЗУ-Мп, которая, по-видимому, обусловлена уменьшением концентрации связанного с поверхностью кислорода.

В заключение можно сформулировать некоторые принципы поиска эффективных катализаторов жидкофазного окисления углеводородов в соответствующие гидропероксиды, действующие в режиме цепной радикальной реакции.

1. Природа активного центра катализаторов должна представлять собой переходный металл, связанный с сильными донорными группами, что приводит к снижению кислотности иона металла. Последнее способствует образованию кислородных комплексов, участвующих в зарождении и продолжении цепи, и значительно уменьшает нецелевое расходование гидропероксида.

2. При выборе иона металла можно руководствоваться энергией связи поверхностного кислорода в соответствующем оксиде, которая должна иметь оптимальное значение. С одной стороны, увеличение  $Q_s$  способствует уменьшению скорости зарождения радикалов, с другой — прочности кислородных комплексов с катализатором, что приводит к повышению значения длины цепи образования гидропероксида.

**Էթիլբենզոլի եւ իզոպրոպիլբենզոլի շեղուկֆազ օքսիդացումն  
ոնուկլեարային կոմպլեքսային ազոտ պարունակող ստեխ-  
իոմետրիկապարամետրներով**

**Լ. Ա. ԹԱՎԱԴԻԱՆ Ե Զ. Ղ. ՏՈՆԻԿԻԱՆ**

*Ուսումնասիրված են էթիլբենզոլի և իզոպրոպիլբենզոլի հեղուկֆազ օքսիդացման կինետիկական օրինաչափությունները հետերոգենային կատալիզատորների՝ ազոտ պարունակող ածխի մետաղակոմպլեքսային միացությունների ներկայությամբ:*

*Ցույց է տրված, որ ազոտ պարունակող մետաղակոմպլեքսային միացությունների ներկայությամբ էթիլբենզոլի և իզոպրոպիլբենզոլի օքսիդացման ռեակցիաներում բարձր ընտրողականությունը ըստ հիդրոպերօքսիդի պայմանավորված է համապատասխան հիդրոպերօքսիդների առաջացման շղթայի երկարության զգալի մեծացումով:*

*Դտնված է համահարաբերակցություն ռեակցիայի արագության և համապատասխան օքսիդում մակերևույթային թթվածնի կապի էներգիայի միջև:*

*Ստացված արդյունքների հիման վրա ձևակերպված են ածխաջրածինները համապատասխան հիդրոպերօքսիդների օքսիդացման ընտրողական և արդյունավետ կատալիզատորների որոնման որոշ սկզբունքներ:*

**THE CATALYSIS OF LIQUID-PHASE OXIDATION OF ETHYLBENZENE AND ISOPROPYLBENZENE BY METALLOCOMPLEX COMPOUNDS OF NITROGEN-CONTAINING CARBON**

**L. A. TAVADIAN and H. Gh. TONIKIAN**

The kinetic regularities of liquid-phase oxidation of ethylbenzene and isopropylbenzene in the presence of heterogeneous catalysts-metallocomp-

lex compounds of nitrogen-containing carbon have been studied. It has been shown that the high selective mechanism of hydroperoxide formation is stimulated by an increase of chain length of the corresponding hydroperoxide formed.

The correlation between the reaction rate and the bond energy of the surface oxygen in the corresponding oxide has been found.

Based on the results obtained, some principles have been formulated for the search of the effective catalysts of liquidphase oxidation to the correspondent hydroperoxides acting in the regime of chain radical reaction.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Мадзус Э. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965.
2. Скибида И. П., Сахаров А. М., Эмануэль О. Н. — Кия. в кат., Итоги науки и техники. М., ВИНТИ АН СССР, 1986, с. 110.
3. Sätze L., Kende I., Nemeth A., Gal D. — Magy. Kem., 1971, vol. 77, p. 571.
4. Гордон А., Форд Р. — Спутник химика. М., Мир, 1976, с. 438.
5. Эмануэль Н. М., Гал Д. — Окисление этилбензола. Модельная реакция. М., Наука, 1984.
6. Тавадян Л. А., Мордюк В. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., [1986, т. 39, № 3, с. 137.
7. Блюмберг Э. А., Нориков Ю. Д. — Кия. в кат., Итоги науки и техники, М., ВИНТИ АН СССР, 1984, с. 3.
8. Эмануэль Н. М., Гагарина А. Б. — Усп. хим., 1966, т. 35, вып. 4, с. 619.

Армянский химический журнал, т. 40, № 10, стр. 618—624 (1987 г.)

#### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.833.361(088.8)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ С ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ

С. А. САГАРУНЯН и С. С. КАРАХАНИЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 VII 1986

Ранее было установлено, что взаимодействие метасиликата натрия с фтористоводородной кислотой протекает стадийно, с образованием фтористого натрия и аморфного кремнезема на первой стадии и кремнефтористого натрия на второй стадии.

Последовательность указанных реакций подтверждена по значениям их термодинамических величин, определенных при температурах 25 и 40°.

Табл. 3, библиограф. ссылок 7.

В качестве эффективного абсорбента фтористого водорода рекомендован раствор метасиликата натрия концентрации 31 г/л по  $\text{Na}_2\text{O}$  [1].

С целью определения закономерностей взаимодействия метасиликата натрия с фтористоводородной кислотой в раствор метасиликата.