

КАТАЛИЗ СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ  
В РЕАКЦИЯХ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ

*E. T. Денисов и H. M. Эмануэль*

ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |      |
|--|------|
| Введение . . . . .   | 1409 |
| Инициирование цепей катализаторами . . . . .   | 1411 |
| Обрыв цепей на катализаторах переменной валентности . . . . .                        | 1423 |
| Физико-химические свойства растворов солевых катализаторов в углеводородах . . . . . | 1437 |
| Макроскопические стадии в катализированном окислении углеводородов . . . . .         | 1420 |
| Регулирующая функция катализатора в реакциях окисления . . . . .                     | 1431 |

ВВЕДЕНИЕ

Явление катализа процессов окисления органических веществ добавками соединений металлов переменной валентности представляет собой важный раздел химической кинетики. Механизм этого катализа включает элементарные стадии, характерные для ионных и радикальных реакций. Тем самым при изучении катализа соединениями металлов переменной валентности мы имеем дело с областью, лежащей между двумя важнейшими типами химических превращений — реакциями, идущими с участием ионов, и свободно-радикальными процессами. Особый теоретический интерес и практическое значение приобретает этот тип катализа для стимулирования медленных цепных разветвленных реакций (процессы с вырожденными разветвлениями).

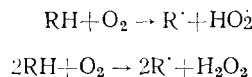
При окислении углеводородов в качестве катализаторов обычно применяются соли органических кислот с такими металлами, как кобальт, марганец, железо, медь, хром, свинец, никель. Солевые катализаторы не только широко применяются в лабораторной практике, но и используются при осуществлении различных технологических процессов. Перманганат калия, например, служит катализатором окисления парафина кислородом воздуха в производстве жирных кислот; ацетаты кобальта и марганца используются в качестве катализаторов при окислении ацетальдегида в уксусную кислоту и уксусный ангидрид. Катализаторы позволяют проводить окисление при более низкой температуре, т. е. в более мягких условиях, и таким образом уменьшают развитие процессов глубокого окисления. Изучение механизма катализа металлами переменной валентности в реакциях окисления представляет определенный интерес и для биохимии, так как металлы переменной валентности входят в состав многих ферментов. Например, цитохромы (ферменты, принимающие участие в тканевом дыхании) содержат в своем составе атомы железа.

За последние 10 лет было опубликовано большое число исследований, посвященных катализу металлами переменной валентности в реакциях жидкокомпонентного окисления. Полученный экспериментальный материал позволяет в общих чертах составить представление о механизме действия солевых катализаторов при окислении альдегидов и углеводородов.

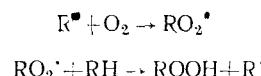
Ускоряющее действие солей железа и меди на некоторые окисительно-восстановительные реакции было установлено давно<sup>1</sup>. В 1931 г.

Габер и Вильштеттер<sup>2</sup> обосновали механизм действия ионов переменной валентности на цепные реакции окисления и разложения. Они ввели представление об элементарной реакции между ионом и реагентом, при которой происходит изменение валентности иона и образование свободного радикала. Этот радикал начинает реакцию цепного превращения. Для окисления альдегидов, катализированного солями кобальта, такой механизм был доказан 20 лет спустя в работах Бона и сотрудников<sup>3-6</sup>. В реакциях окисления углеводородов механизм солевого катализа оказался гораздо более сложным. Действуя на реакцию окисления, катализатор испытывает обратное воздействие уже окисленных продуктов, что приводит к протеканию процесса в несколько последовательных стадий. Цыковский и Киселева<sup>7</sup> установили, что при окислении керосина катализатор ускоряет реакцию только в начале, а затем выпадает в осадок и в дальнейшем не влияет на ход окисления. Механизм катализа солями кобальта и марганца при окислении *n*-декана и циклогексана подробно изучался в наших работах<sup>8-12</sup>.

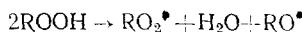
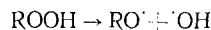
В отсутствие катализатора автоокисление углеводородов развивается по механизму цепных вырожденно-разветвленных реакций<sup>13</sup>. В чистом углеводороде свободные радикалы могут образовываться при реакциях с кислородом:



Каждый образовавшийся радикал вызывает цепь последовательных превращений молекул углеводорода и кислорода в гидроперекись<sup>14</sup>:



При концентрации растворенного кислорода больше  $10^{-3}$  моль/л (когда парциальное давление кислорода больше 100 мм рт. ст.) радикалы  $\text{R}^\cdot$  очень быстро превращаются в перекисные радикалы, так что  $[\text{R}^\cdot] \ll [\text{RO}_2^\cdot]$ . Поэтому обрыв цепей происходит в результате встречи и реакции друг с другом двух перекисных радикалов, например, по реакции<sup>15</sup>:  $2\text{R}_1\text{R}_2\text{CHO} \cdot \rightarrow \text{R}_1\text{COR}_2 + \text{R}_1\text{R}_2\text{CHON} + \text{O}_2$ . Образовавшаяся гидроперекись время от времени распадается на свободные радикалы по реакциям:



В развивающейся реакции при достаточно высокой температуре этот путь образования свободных радикалов (вырожденное развертывание цепей) становится преобладающим. В связи с этим, рассматривая действие катализаторов на процессы окисления углеводородов, необходимо принимать во внимание возможность осуществления вышеуказанных элементарных процессов. Из дальнейшего изложения будет видно, что при действии катализаторов наблюдается ряд особенностей. Основным свойством катализатора является его способность инициировать цепи, т. е. создавать в зоне реакции свободные радикалы. Наряду с этим необходимо также учитывать способность катализаторов обрывать цепи. Бывают случаи, когда действие катализаторов может быть сведено к начальному «толчку» цепного разветвленного процесса, после которого дальнейшее пребывание катализатора в зоне реакции становится ненужным. Весьма распространены и такие случаи, когда изменение свойств катализатора и потеря им своей активности приводят

к уменьшению скорости реакции. В некоторых случаях катализатор влияет на состав продуктов окисления. Механизм всех этих явлений рассматривается в настоящем обзоре.

### ИНИЦИРОВАНИЕ ЦЕПЕЙ КАТАЛИЗАТОРАМИ

Некатализированное окисление углеводородов обычно протекает с автоускорением и характерным периодом индукции. Катализаторы переменной валентности, как правило, ускоряют окисление и сокращают период индукции. Так например, нафтенаты кобальта, хрома и марганца сокращают период индукции окисления циклогексана<sup>16</sup>, ацетат кобальта сокращает период индукции окисления тетралина<sup>17</sup>. При окислении циклогексана в присутствии стеарата кобальта при 130° период индукции тем короче, чем больше введено катализатора<sup>10</sup>. Иногда солевые катализаторы могут тормозить окисление: эти случаи будут разобраны в следующем разделе.

Ускоряющее действие катализаторов переменной валентности связано с их способностью вступать в реакции с образованием свободных радикалов. О непосредственном участии катализатора в инициировании цепей свидетельствуют опыты по удалению из зоны реакции растворенного в углеводороде катализатора<sup>10</sup> (кобальтовый катализатор

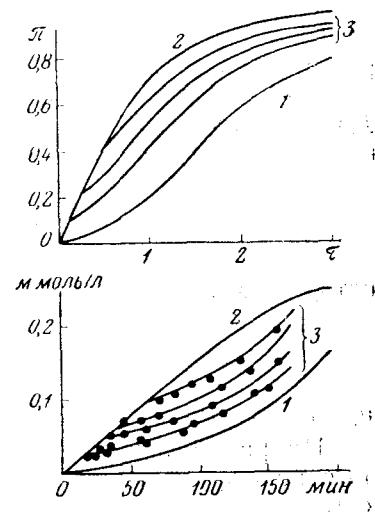


Рис. 1. Кинетические кривые накопления промежуточного продукта в реакции окисления без катализатора (1), с катализатором (2) и при удалении катализатора из зоны реакции (3). Вверху — теоретические кривые, построенные по формулам (I) — (III) при  $\omega_{\text{ок}} = -1$ . Внизу — кинетика накопления циклогексанона при 130° 0,05 моль% St<sub>2</sub>Co

выпадал в осадок при охлаждении частично окисленного циклогексана и отфильтровывался, после чего окисление продолжалось).

На рис. 1 показаны кинетические кривые накопления циклогексанона (одного из промежуточных продуктов окисления циклогексана) в опытах с удалением кобальтового катализатора из зоны реакции. Как видно из рисунка, накопление циклогексанона после удаления катализатора тотчас замедляется. Эти результаты хорошо согласуются с представлением о катализаторе как агенте, обеспечивающем высокую скорость образования свободных радикалов. Чтобы в этом убедиться, рассмотрим упрощенную схему окисления как цепной вырожденно-разветвленной реакции с одним промежуточным продуктом. Пусть исходное вещество RH превращается цепным путем в промежуточный продукт P со скоростью  $k_2[RH]n$ , где n — концентрация свободных радикалов. Продукт P расходуется цепным путем со скоростью  $k_3[P]n$  и обеспечивает вырожденное разветвление цепей со скоростью  $k_4[P]$ . Катализатор создает высокую постоянную скорость зарождения цепей  $W_0$ . При квадратичном обрыве цепей стационарная концентрация свободных радикалов равна:  $n = \left( \frac{W_0 + k_4[P]}{2k_6} \right)^{1/2}$ ,

где  $k_6$  — константа

скорости квадратичного обрыва цепей. Накопление P в присутствии катализатора описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{d[P]}{dt} = (k_2 [RH] - k_3 [P]) \left( \frac{W_0 + k_4 [P]}{2k_6} \right)^{1/2}$$

Перейдем к безразмерным переменным:

$$\pi = \frac{k_3 [P]}{k_2 [RH]}, \quad \tau = k_3 \left( \frac{k_2 k_4}{2k_3 k_6} [RH] \right)^{1/2} \cdot t \quad \omega_0 = \frac{k_3 W_0}{k_2 k_4 [RH]}$$

$$\frac{d\pi}{d\tau} = (1 - \pi) \sqrt{\omega_0 + \pi}.$$

Интегрируя это уравнение при начальных условиях:  $\pi = 0$ ,  $\tau = 0$ , получаем формулу, описывающую накопление Р во времени:

$$\pi = \left( \frac{A e^{a\tau} - 1}{A e^{a\tau} + 1} \right)^2 a^2 = \omega_0; \quad A = \frac{a + \sqrt{\omega_0}}{a - \sqrt{\omega_0}}; \quad a = \sqrt{1 + \omega_0} \quad (I)$$

В отсутствии катализатора, когда  $\omega_0 \approx 0$ ,

$$\frac{d\pi}{d\tau} = (1 - \pi) \sqrt{\pi}; \quad \pi = \left( \frac{e^\tau - 1}{e^\tau + 1} \right)^2 \quad (II)$$

Удаление катализатора из зоны реакции в некоторый момент времени  $t_1$  равносильно тому, что в соответствующий момент безразмерного времени  $\tau_1$   $\omega_0$  делается равной нулю (точнее, становится очень малой величиной). До момента  $\tau_1$  кинетика накопления Р описывается формулой (I), а начиная с момента времени  $\tau_1$  — формулой:

$$\pi = \left( \frac{B e^\tau - 1}{B e^\tau + 1} \right)^2; \quad B = \frac{\sqrt{1 + \pi_1} + \sqrt{\pi_1}}{\sqrt{1 - \pi_1} - \sqrt{\pi_1}}, \quad (III)$$

которая получается путем интегрирования уравнения:

$$\frac{d\pi}{d\tau} = (1 - \pi) \sqrt{\pi}$$

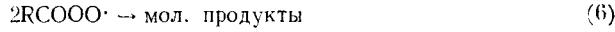
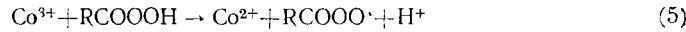
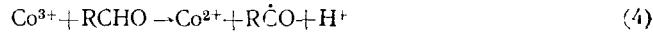
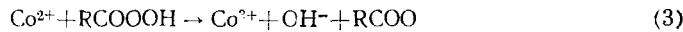
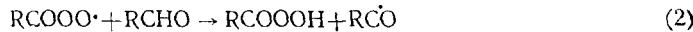
при начальных условиях:  $\tau = \tau_1$ ,  $\pi = \pi_1$ .

На рис. 1 показаны кинетические кривые накопления Р, построенные по формулам (I) — (III). Как видно, результаты расчета хорошо согласуются с той кинетической картиной, которая наблюдается в опыте.

Скорость инициирования цепей можно измерить при помощи сильных эффективных ингибиторов жидкофазного окисления<sup>18, 19</sup>. Для этого в окисляющийся углеводород вводят ингибитор, и по скорости его расходования определяют скорость образования свободных радикалов (ингибитор обычно расходуется только по реакции со свободными радикалами). При окислении смазочного масла в присутствии стеаратов железа и меди было установлено при помощи ингибиторов<sup>20</sup>, что скорость инициирования цепей в начале реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора (при достаточно малых концентрациях). В начале реакции окисления циклогексана при концентрации стеарата кобальта 0,06 мол.% скорость инициирования цепей составляет  $4,7 \cdot 10^{-7}$  моль/л·сек<sup>21</sup>. Без катализатора при более высокой температуре скорость зарождения цепей в начале реакции окисления циклогексана значительно меньше —  $0,46 \cdot 10^{-7}$  моль/л·сек<sup>19</sup>. Приведенные результаты говорят о том, что катализаторы ускоряют окисление, обеспечивая высокую скорость зарождения цепей.

Механизм инициирования цепей ионами кобальта был подробно изучен на примере окисления бензальдегида<sup>5, 6</sup>. Бензальдегид окислялся в растворе ледяной уксусной кислоты при комнатной температуре с ацетатом кобальта в качестве катализатора. Скорость окисления  $V \sim [RCHO]^{1/2} [\text{катализатор}]^{1/2}$ . Обнаружение сильного тормозящего действия добавок β-нафтола показывает, что реакция является цепной. При квадратичном обрыве цепей скорость цепной реакции должна быть равна  $v = \text{const} \cdot [RCHO] V^{w_i}$ , где  $w_i$  — скорость образования сво-

бодных радикалов. Следовательно, в присутствии катализатора скорость инициирования цепей должна быть пропорциональной  $\omega_i \sim [RCHO]$  [катализатор]. Специальные опыты с введением ингибитора позволили установить скорость инициирования цепей. Оказалось, что  $\omega_i = k_4[RCHO]$  [катализатор],  $k_4 = 3 \cdot 10^9$  эксп ( $-14800/RT$ ) л/моль · сек. В независимых опытах в отсутствие кислорода была изучена кинетика взаимодействия  $Co^{3+}$  с бензальдегидом в растворе уксусной кислоты. Найденная отсюда константа скорости реакции  $Co^{3+}$  с  $RCHO$  практически совпала с константой скорости реакции инициирования цепей в опытах с ингибитором. Это совпадение окончательно доказывает механизм инициирования цепей по реакции трехвалентного кобальта с бензальдегидом. Механизм катализированного окисления бензальдегида хорошо описывается следующей схемой:



Образующаяся в результате окисления надбензойная кислота практически мгновенно окисляет двухвалентный кобальт в трехвалентный. Реакция трехвалентного кобальта с надбензойной кислотой не играет сколько-нибудь существенной роли, так как она протекает очень медленно. Лимитирующей стадией в цикле валентных превращений кобальта является реакция трехвалентного кобальта с бензальдегидом. Каждая реакция, протекающая с изменением валентности катализатора, сопровождается образованием свободного радикала; скорость зарождения цепей определяет, естественно, лимитирующую стадию — реакция трехвалентного кобальта с альдегидом. При стационарном режиме реакции скорости инициирования и обрыва цепей равны:

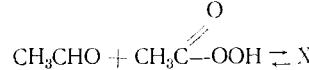
$$2k_4 [Co^{3+}] [RCHO] = 2k_6 [RCO_3 \cdot]^2$$

$$[RCO_3 \cdot] = \left( \frac{k_4 [Co^{3+}] [RCHO]}{k_6} \right)^{1/2}$$

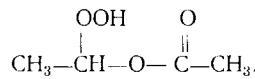
$$v = k_2 [RCHO] [RCO_3 \cdot] = \frac{k_2 k_4^{1/2}}{k_6^{1/2}} [RCHO]^{3/2} [Co^{3+}]^{1/2},$$

что и наблюдается на опыте.

Окисление ацетальдегида<sup>4</sup> отличается от окисления бензальдегида образованием перекиси X по реакции:



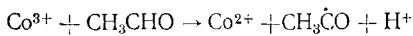
Перекись X приписывается строение:



Константа равновесия  $K = \frac{[\text{X}]}{[\text{CH}_3\text{CHO}][\text{CH}_3\text{COOOH}]} = 0,3$  при  $25^\circ$ .

В присутствии катализаторов (ацетатов кобальта, марганца и меди) перекись X быстро распадается, окисляя  $Co^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  до  $Co^{3+}$  и  $Mn^{3+}$ . Скорость окисления ацетальдегида в растворе уксусной кислоты равна:

$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} [\text{катализатор}]^{1/2} [\text{O}_2]^0, k = 67 \text{ л./моль}\cdot\text{мин}$  ( $25^\circ$ ). Как и в случае окисления бензальдегида, скорость инициирования цепей катализатором лимитируется реакцией:



Поэтому  $w_i = k_4 [\text{RCHO}] [\text{Co}^{3+}]$ ;  $n = (k_4 [\text{RCHO}] [\text{Co}^{3+}]/k_6)^{1/2}$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2 [\text{RCHO}] n = k_2 \sqrt{\frac{k_4}{k_6}} [\text{RCHO}]^{3/2} [\text{Co}^{3+}]^{1/2}.$$

Перекись Х гораздо быстрее реагирует с катализатором, нежели надуксусная кислота. Константа скорости реакции  $\text{Mn}^{2+} + \text{X}$  при  $25^\circ$  равна  $10^3 \text{ л./моль}\cdot\text{сек}$ , в то время как для реакции  $\text{Mn}^{2+} + \text{CH}_3\text{COOOH}$  она равна всего  $61 \text{ л./моль}\cdot\text{сек}$ <sup>4</sup>.

Вудзорд и Мерробиан изучали окисление тетралина в растворе уксусной кислоты в присутствии ацетата кобальта<sup>17</sup>. Они установили, что максимальная концентрация гидроперекиси в этой реакции

$$[\text{ROOH}]_{\text{макс}} \sim \left( \frac{[\text{RH}]}{[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}]} \right)^2,$$

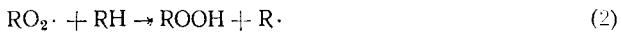
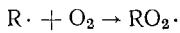
максимальная скорость поглощения кислорода

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} \sim [\text{RH}]^2$$

и не зависит от концентрации катализатора. Опыты по распаду гидроперекиси в атмосфере азота показали, что

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k_3 [\text{ROOH}] [(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}]^2,$$

$k_3 = 40 \text{ л}^2/\text{моль}^2\cdot\text{сек}$  при  $81^\circ$ . Эти факты хорошо согласуются со схемой реакции, предложенной авторами:



Согласно этой схеме:

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k_2 [\text{RH}] [\text{RO}_2 \cdot] - k_3 [\text{ROOH}] [\text{Ac}_2\text{Co}]^2$$

$$[\text{RO}_2 \cdot] = \left( \frac{k_3 [\text{ROOH}] [\text{Ac}_2\text{Co}]^2}{2k_6} \right)^{1/2}; \quad [\text{ROOH}]_{\text{макс}} = \frac{k_2^2 [\text{RH}]^2}{2k_3 k_6 [\text{Ac}_2\text{Co}]^2}.$$

$$-\left( \frac{d[\text{O}_2]}{dt} \right)_{\text{макс}} = k_2 [\text{RH}] [\text{RO}_2 \cdot] = \frac{k_2^2 [\text{RH}]^2}{2k_6}.$$

Зависимости, полученные из схемы, согласуются с опытными данными. По температурному ходу  $k_3$  и  $-\left( \frac{d[\text{O}_2]}{dt} \right)_{\text{макс}}$  были получены энергии активации:  $E_2 = 8,2 \text{ ккал/моль}$  и  $E_3 = 23 \text{ ккал/моль}$ .

Пример окисления альдегидов убедительно говорит о том, что инициирование цепей солями металлов переменной валентности в реакциях окисления тесно связано с изменением их валентного состояния. Изменение валентности таких катионов, как кобальт и марганец, отмечалось во многих работах по катализированному окислению. Окисление двухвалентных кобальта и марганца легко заметить по изменению окраски их раствора. Раствор стеарата или нафтената двухвалентного

кобальта в углеводороде имеет слабую фиолетовую окраску, если соль содержит кристаллизационную воду, или розовую, если кристаллизационной воды нет. В окисляющемся углеводороде кобальт переходит в трехвалентное состояние, и раствор приобретает интенсивную зеленую окраску<sup>8,10,21-25</sup>. Спектр трехвалентного кобальта из окисленного углеводорода совпадает со спектром раствора чистого ацетилацетоната трехвалентного кобальта<sup>21,24</sup>. Спектр трехвалентного кобальта в растворе углеводорода имеет максимум поглощения при 600 м $\mu$ , минимум при 520 м $\mu$  и сильное поглощение в ультрафиолетовой области. Изучение кинетики накопления трехвалентного кобальта в окисляющемся циклогексане показало, что в ходе реакции не весь кобальт переходит в трехвалентное состояние. Достигнув максимума, концентрация Co<sup>3+</sup> затем уменьшается (рис. 2). Раствор соли двухвалентного марганца в углеводороде бесцветен. В ходе окисления появляется бурая окраска, характерная для марганца в состоянии высшей валентности<sup>7,8,21,24,26</sup>. Спектр окисленного марганцевого катализатора совпадает со спектром бензоата трехвалентного марганца<sup>24</sup>, следовательно, марганец, как и кобальт, переходит в трехвалентное состояние. Концентрация трехвалентного марганца в ходе реакции окисления *n*-декана<sup>26</sup> проходит через максимум

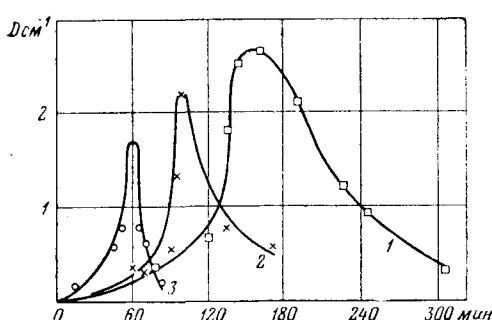


Рис. 3. Кинетика накопления Mn<sup>3+</sup> в ходе окисления *n*-декана при концентрации катализатора 0,012 моль/л и температурах: 1 — 120°, 2 — 130°, 3 — 140°

максимум (рис. 3); максимальная концентрация Mn<sup>3+</sup> составляет 20—30% от общей его концентрации, равной 0,012 моль/л. При окислении кумола и тетралина<sup>26</sup> марганец полностью переходит в трехвалентное состояние. Такое различие связано с разным составом продуктов окисления в этих реакциях и их различным восстанавливающим действием на Mn<sup>3+</sup>.

Было установлено изменение валентного состояния железа в окисляющемся углеводороде<sup>12</sup> (рис. 4). Чем быстрее развивался процесс окисления (чем выше температура реакции), тем быстрее наступал период восстановления трехвалентного железа в двухвалентное. Это указывает на тесную связь между образованием продуктов окисления и восстановлением катализатора. Восстановление двухвалентной меди в одновалентную отмечалось при окислении декана<sup>27</sup>.

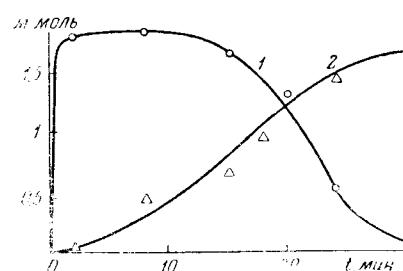


Рис. 2. Кинетические кривые накопления Co<sup>3+</sup> (1) и гидроперекиси (2) в реакции окисления циклогексана (124°, 3 ммоль/л стеарата кобальта)

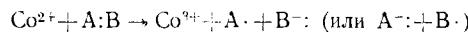
График концентрации (моль) в зависимости от времени (минут) для изменения валентного состояния железа в реакции окисления циклогексана при 110° с 0,018 мол% St<sub>3</sub>Fe (1) и при 130° с 0,017 мол% StFe (2). Кривая 1 показывает медленное снижение концентрации, достигающее плато на 120-150 минутах. Кривая 2 показывает быстрое снижение концентрации, достигающее плато на 60-80 минутах.

| Время, мин | St <sub>3</sub> Fe (1) (моль) | StFe (2) (моль) |
|------------|-------------------------------|-----------------|
| 0          | 0.018                         | 0.018           |
| 60         | 0.015                         | 0.010           |
| 120        | 0.012                         | 0.005           |
| 180        | 0.010                         | 0.002           |
| 240        | 0.008                         | 0.001           |

Рис. 4. Изменение валентного состояния железа в реакции окисления циклогексана при 110° с 0,018 мол% St<sub>3</sub>Fe (1) и при 130° с 0,017 мол% StFe (2)

О том, что валентные превращения катализаторов тесно связаны с их участием в инициировании цепей, говорят как пример окисления альдегидов, так и отдельные наблюдения над катализированным окислением углеводородов и взаимодействием солей металлов переменной валентности с гидроперекисями. В ряде работ отмечается, что начало реакции катализированного окисления обычно совпадает с моментом изменения валентного состояния катализатора, что легко заметить по окраске окисляемого вещества. При окислении ацетальдегида с ацетатом марганца<sup>28</sup>, разветвленных парафинов со стеаратом кобальта<sup>22</sup>, в реакциях окисления декана<sup>8</sup>,  $\alpha$ -пинена<sup>29</sup> и циклогексана<sup>10</sup> со стеаратом кобальта отмечалось, что окисление начинается после некоторого периода индукции и совпадает с моментом изменения валентного состояния катализатора (с моментом быстрого окисления  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ ).

Вообще говоря, реакция между молекулой (валентно-насыщенной частицей) и металлом переменной валентности с переходом одного электрона должна неизбежно приводить к образованию свободного радикала или атома. Например, в реакции двухвалентного кобальта с молекулой А:В образуется трехвалентный кобальт и свободный радикал или атом:

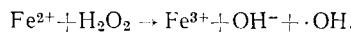


Аналогичная картина наблюдается при обратном переходе кобальта из трехвалентного состояния в двухвалентное:



Классическим примером окислительно-восстановительных реакций с участием катионов переменной валентности являются реакции перекисей с ионами железа, меди, кобальта. Так как с этими реакциями тесно связан механизм катализированного окисления углеводородов, то на их рассмотрении следует остановиться несколько подробнее. Гидроперекиси — первичные молекулярные продукты окисления углеводородов. Они играют важную роль в некатализированном окислении, обеспечивая вырожденное разветвление цепей.

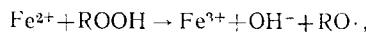
Большое значение имеет также участие гидроперекисей и в катализированном окислении, в котором реакция между гидроперекисью и катализатором является мощным источником образования свободных радикалов. Механизм разложения перекисей катионами переменной валентности впервые был предложен Габером и Вейссом<sup>30</sup> на примере распада перекиси водорода под действием ионов двухвалентного железа. Первичный элементарный акт между перекисью водорода и  $\text{Fe}^{2+}$  протекает так:



Образовавшийся гидроксильный радикал вызывает целной распад перекиси водорода; в присутствии мономера (например, метилметакрилата) гидроксильные радикалы вызывают радикальную полимеризацию<sup>31</sup>. Константа скорости реакции  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$

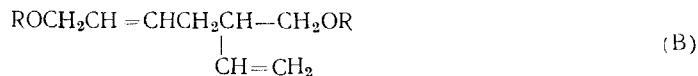
$$k = 1,8 \cdot 10^9 \text{ эксп. } (-10000/RT) \text{ л/моль.сек}^{31}$$

Распад гидроперекисей в водных растворах под действием ионов железа также протекает очень быстро и сопровождается образованием аллоксильных радикалов:



что было доказано в работе Хараша<sup>32</sup>. В этой работе проводился распад гидроперекисей кумила, тетралила и трет.-бутила под действием

ионов железа в присутствии бутадиена; из продуктов реакции были выделены соединения (A) и (B), образовавшиеся в результате присоединения аллоксильного радикала к молекуле бутадиена с последующей рекомбинацией образовавшихся радикалов:



В табл. 1 приведены значения элементарных констант скоростей реакций  $\text{Fe}^{2+} + \text{ROOH}$ <sup>33, 34</sup>.

Термический распад гидроперекисей с образованием свободных радикалов происходит с энергией активации, равной ~30 ккал/моль. Ионы железа реагируют с гидроперекисями с гораздо меньшими энергиями активации, всего 10—12 ккал/моль. Из сравнения скорости реакции гидроперекиси кумола с  $\text{Fe}^{2+}$  и скорости ее термического распада при 100° следует, что это отношение равно  $4,1 \cdot 10^8 [\text{Fe}^{2+}]$ , т. е. при  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-5}$  моль/л скорость реакции  $\text{ROOH} + \text{Fe}^{2+}$  в 4000 раз больше скорости термического распада.

При окислении углеводородов катализ осуществляется не ионами, а молекулами солей металлов переменной валентности. Поэтому реакция между гидроперекисью и катализатором протекает с образованием свободного радикала и новой полярной связи (а не иона, как это имеет место в водном растворе), например:



где  $\text{St} = n\text{-C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}$ .

Такая реакция, по-видимому, протекает медленнее, чем аналогичная реакция в водном растворе, но все же гораздо быстрее, нежели термический распад гидроперекиси. Быстрый распад гидроперекисей в углеводородных растворах в присутствии небольших количеств стеаратов или нафтенатов кобальта, марганца и железа хорошо известен, и сильное катализирующее действие этих солей на распад гидроперекисей не подлежит сомнению. Однако кинетика и механизм катализированного распада гидроперекисей в углеводородных растворах изучены слабо. Изучалась кинетика реакции между стеаратом марганца и гидроперекисью *n*-декила<sup>35</sup>. Эта реакция протекает очень быстро и приводит к распаду перекиси и окислению части двухвалентного марганца в трехвалентный. Кинетические кривые изменения оптической плотности реагентов, характеризующие образование трехвалентного марганца, показаны на рис. 5. Количество марганца, окисленного до трехвалентного состояния, меньше, чем количество распавшейся гидроперекиси, но с увеличением отношения  $a = \frac{[\text{St}_2\text{Mn}]_0}{[\text{KOON}]_0}$  отношение

$$b = \frac{[\text{Mn}^{3+}]}{[\text{KOON}]_{\text{расп.}}} \quad \text{растет: при } a=3,23, b=48\%; \text{ при } a=9,7, b=80\%.$$

ТАБЛИЦА 1

Константы скорости реакции  $\text{Fe}^{2+} + \text{ROOH}$  для некоторых гидроперекисей

| Гидроперекись | Константа скорости<br>л/моль·сек           |
|---------------|--|
|               | $1,07 \cdot 10^{10}$ эксп. ( $-12000/RT$ ) |
|               | $4,0 \cdot 10^9$ эксп. ( $-10800/RT$ )     |
|               | $1,8 \cdot 10^9$ эксп. ( $-9900/RT$ )      |

По-видимому, наряду с реакцией  $\text{St}_2\text{Mn} + \text{ROOH}$  протекает индуцированный распад гидроперекиси. Начальная скорость окисления двухвалентного марганца равна  $k[\text{St}_2\text{Mn}][\text{ROOH}]$ ;  $k = 2,8 \cdot 10^{11}$  эксп. ( $-18000/RT$ ) л/моль.сек (приближенное значение). При  $90^\circ$   $k = 4,1$  л/моль.сек, в то время как для реакции  $\text{F}^2+ + \text{ROOH}$  в водном растворе  $k = 910$  л/моль.сек. Поскольку марганец является более активным катализатором, чем железо, такое расхождение связано с гораздо большей активностью ионов по сравнению с молекулами солей органических кислот. Но все же активность катализаторов переменной валентности в отношении распада гидроперекисей следует признать весьма высокой даже в углеводородных растворах. Так например, скорость реакции стеарата марганца (0,01 моль/л) с гидроперекисью *n*-декила при  $140^\circ$  в  $3,7 \cdot 10^4$  раз больше скорости распада этой

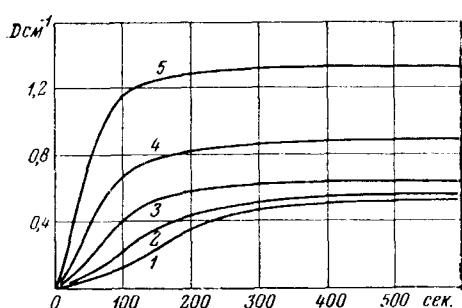
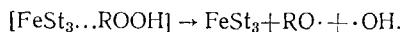
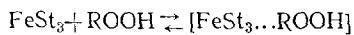


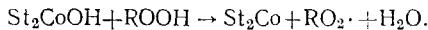
Рис. 5. Кинетические кривые изменения оптической плотности раствора  $\text{St}_2\text{Mn}$  и гидроперекиси *n*-декила в декане, характеризующие окисление катализатора гидроперекисью, при температурах: 1 —  $80^\circ$ , 2 —  $85^\circ$ , 3 —  $90^\circ$ , 4 —  $95^\circ$ , 5 —  $104^\circ$  ( $[\text{St}_2\text{Mn}] = 4,86 \cdot 10^{-3}$  M,  $[\text{ROOH}] = 1,56 \cdot 10^{-3}$  M)

перекиси на свободные радикалы в окисляющем декане, где константа скорости распада  $k = 6 \cdot 10^8$  эксп. ( $-24800/RT$ ) сек<sup>-1</sup><sup>36</sup>. При катализе солями трехвалентного железа катализатор сначала образует с гидроперекисью комплекс, который затем распадается с образованием свободных радикалов<sup>37,38</sup>:

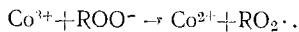


Образование аналогичного комплекса наблюдалось при распаде гидроперекиси этилбензола в присутствии стеарата меди<sup>39</sup>. Изложенный выше материал по взаимодействию катализаторов переменной валентности с гидроперекисями убедительно показывает, что это взаимодействие играет большую роль в механизме катализированного окисления углеводородов.

В окисляющемся углеводороде наряду с переходом катализатора в окисленную форму происходит и его восстановление, как это видно из рис. 3 и 4. Некоторые авторы полагают, что восстановление окисленной формы катализатора происходит только в результате реакции с гидроперекисью:



В водных растворах такая реакция происходит<sup>40</sup>, но она гораздо медленнее реакции  $\text{Co}^{2+} + \text{ROOH}$  и фактически протекает между ионами кобальта и гидроперекиси:



В углеводороде, где гидроперекись заведомо не диссоциирована, эта реакция идет чрезвычайно медленно, если вообще возможна. Кроме того, она не объясняет, по существу, восстановление катализатора в процессе реакции в состояние низшей валентности, что видно из следующего кинетического расчета. Обозначим восстановленную форму катализатора через  $\text{M}^{2+}$ , окисленную — через  $\text{M}^{3+}$  и найдем ки-

нетику накопления  $M^{3+}$  в реакции окисления, предположив, что обе формы катализатора реагируют только с гидроперекисью. Пусть катализатор введен в начале реакции в состоянии низшей валентности,  $M^{3+}$  образуется по реакции  $M^{2+} + ROOH$  с константой  $k_3$ , а расходуется по реакции  $M^{3+} + ROOH$  с константой  $k_5$ . Скорость накопления  $M^{3+}$  равна:

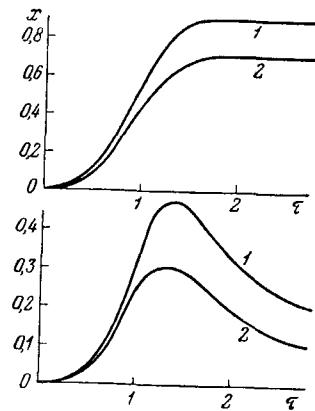
$$\frac{d[M^{3+}]}{dt} = (k_3[M^{2+}] - k_5[M^{3+}])[ROOH].$$

или  $\frac{dx}{dt} = (v_p - x)(k_3 + k_5)[ROOH]$ , где  $x = \frac{[M^{3+}]}{[M^{2+}]_0}$ ;  $v_p = \frac{k_3}{k_3 + k_5}$

$$x = x_p \left( 1 - e^{-\int_0^t (k_3 + k_5) [ROOH] dt} \right).$$

Независимо от конкретного вида кинетической кривой накопления гидроперекиси, всегда  $\int_0^t [ROOH] dt > 0$  и растет с ростом  $t$ . Следовательно, в ходе такой реакции  $x \rightarrow x_p$  и, достигнув этой кинетически-равновесной величины, остается постоянным, т. е. концентрация  $M^{3+}$  в ходе такой реакции не может уменьшаться. Чтобы получить конкретный вид  $x = x(t)$  допустим, что инициирование цепей в реакции окисления происходит по реакциям (3) и (5), причем для

Рис. 6. Теоретические кинетические кривые накопления окисленной формы катализатора в реакции окисления. Вверху — для случая, когда  $M^{2+}$  и  $M^{3+}$  реагируют только с гидроперекисью [ф-ла (IV)] 1 —  $b=0.9$ ; 2 —  $b=0.7$ . Внизу — для случая, когда  $M^{2+}$  восстанавливается продуктами, образующимися из гидроперекиси [ф-ла (V)], 1 —  $a=0.5$ ; 2 —  $a=1$ )



простоты расчета положим  $k_3[M^{2+}] + k_5[M^{3+}] \approx k_3[M^{2+}]_0$ ; обрыв цепей квадратичный (константа  $k_6$ ), расходованием перекиси в начале реакции можно пренебречь. Тогда скорость образования гидроперекиси в такой реакции равна:

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = k_2[RH] \left( \frac{k_3[M^{2+}]_0 [ROOH]^{1/2}}{k_1} \right)$$

( $k_2$  — относится к реакции  $RO_2 \cdot + RH$ ).

$$[ROOH] = A \cdot t^2; \quad A = \frac{k_2^2 k_3 [RH]^2 [M^{2+}]_0}{k_1 k_6},$$

и для накопления окисленной формы катализатора получается формула:

$$x = x_p (1 - e^{-\tau^3}); \quad \tau = \left[ \frac{(k_3 + k_5)A}{3} \right]^{1/3} t. \quad (\text{IV})$$

Как видно из рис. 6, окисленная форма катализатора в такой реакции накапливается с автоускорением, а затем ее концентрация достигает постоянной величины и дальше уже не меняется.

На опыте, как мы видели (рис. 2 и 3), наблюдается совсем иная картина. Быстрое восстановление окисленной формы катализатора в ходе окисления можно связать с накоплением легко окисляющихся промежуточных продуктов окисления, появляющихся вслед за гидроперекисью.

Внесем в рассмотренную выше схему одно изменение: заменим реакцию  $M^{3+} + ROOH$  реакцией:  $M^{3+} + K \rightarrow M^{2+} +$  радикал (4), где  $K$  — продукт цепного превращения гидроперекиси, образующийся со скоростью  $k [ROOH]^n$ :

$$\frac{d [K]}{dt} = k [ROOH] \sqrt{k_3 [M^{2+}]_0 [ROOH] / k^6}$$

$$[K] = B \cdot t^4; \quad B = \frac{1}{3} A^{1/2} k \sqrt{k_3 [M^{2+}]_0 / k^6}$$

Накопление окисленной формы катализатора будет происходить со скоростью:

$$\frac{d [M^{3+}]}{dt} = k_3 [M^{2+}] [ROOH] - k_4 [M^{3+}] [K]$$

или в безразмерных переменных:

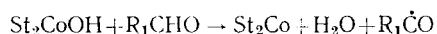
$$\frac{dx}{d\tau} = (1 - x) \tau^2 - ax\tau^4, \quad (V)$$

где

$$x = \frac{[M^{3+}]}{[M^{2+}]_0}, \quad \tau = (k_3 A)^{1/3} t, \quad a = k_4 B (k_3 A)^{-5/3}.$$

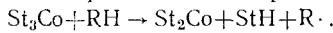
На рис. 6 внизу показано изменение  $x$  в ходе реакции, рассчитанное по этой формуле. Как видно из рис. 6, такая схема хорошо объясняет наблюдающийся на опыте ход кинетических кривых накопления окисленной формы катализатора. Протекание окислительно-восстановительных реакций между катализатором и продуктами окисления углеводородов, такими, как спирты, кетоны, альдегиды, весьма возможно. Известно, например, что в кислых водных растворах ионы трехвалентного кобальта быстро окисляют формальдегид, метиловый и этиловый спирт<sup>41, 42</sup>. В растворе углеводорода аналогичные реакции, по-видимому, протекают гораздо медленнее, но при температуре окисления в 100—150° они могут происходить достаточно быстро. Приведенные выше факты убедительно говорят о том, что реакции альдегидов и других легко окисляющихся продуктов неполного окисления с трехвалентным кобальтом имеют несомненные преимущества перед реакцией типа  $Co^{3+} + ROOH$ . Уместно вспомнить, что при окислении альдегидов в уксуснокислых растворах реакция  $Co^{3+} + RCHO$  протекает гораздо быстрее реакции  $Co^{3+} + RCOOONa$ .

При изучении катализированного окисления циклогексана<sup>21</sup> было отмечено, что быстрое восстановление трехвалентного кобальта в реакции совпадает с моментом появления альдегидов в окисляющемся циклогексане. По-видимому, именно альдегиды восстанавливают трехвалентный кобальт в реакции окисления. Так как в окисляющемся углеводороде имеются гидроперекись и альдегиды, то катализатор все время совершает переход из одного валентного состояния в другое и обратно. Каждый переход сопровождается образованием свободного радикала, дающего начало цепочке превращений:



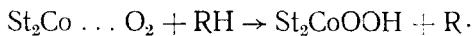
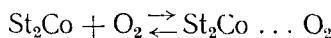
Кроме альдегидов в подобного рода реакции с окисленной формой катализатора могут вступать спирты и кетоны. В связи с тем, что состав продуктов окисления изменяется в ходе реакции, происходит непрерывное изменение в соотношении между окисленной и восстановленной формами катализатора. В начале окисления образуется только гидроперекись, и поэтому концентрация окисленной формы катализатора растет. С появлением продуктов, обладающих восстановительным действием (альдегидов, спиртов и т. д.) окисленная форма катализатора быстро восстанавливается, и ее концентрация уменьшается.

Взаимодействие катализатора с продуктами окисления, сопровождающееся образованием свободных радикалов, можно рассматривать как вырожденное разветвление цепей, ускоренное катализатором. Поэтому весьма интересен вопрос о возможности инициирования цепей катализатором в исходной системе, где присутствуют только углеводород, растворенный кислород и катализатор. Если катализатор введен в углеводород в состоянии высшей валентности, то он, по-видимому, может образовывать свободные радикалы по реакции:



При окислении триметилэтилена в растворе уксусной кислоты образование радикалов, действительно происходит по такого рода реакции<sup>43</sup>. Изучение реакций трехвалентного кобальта с олефинами показало, что в кислых водных растворах при комнатной температуре реакция  $\text{Co}^{3+} + \text{RH}$  происходит быстро<sup>44</sup>. Энергия активации такой реакции составляет 27—29 ккал/моль, предэкспонент  $-10^{20}$  л/моль·сек. При комнатной температуре  $k(\text{Co}^{3+}, \text{олефин})$  в зависимости от углеводорода меняется от 0,3 до 6 л/моль·сек. В углеводородном растворе, где катализатор находится в недиссоциированном состоянии, такие реакции должны протекать медленнее. Возможно, что они протекают со скоростью, достаточной для обеспечения реакции надежным источником свободных радикалов. В развивающемся окислении такие реакции, по-видимому, не играют решающей роли, которая здесь переходит к реакциям катализатора с продуктами окисления.

Такие катализаторы, как соли кобальта или марганца, обычно вводятся в углеводород в двухвалентном состоянии. Возникает вопрос, принимают ли они участие в инициировании цепей в начале реакции, или их инициирующая способность проявляется только с появлением гидроперекиси. Было высказано предположение<sup>11, 45</sup> о возможности инициирования цепей по реакции двухвалентного кобальта с кислородом и углеводородом при определенных условиях:



Доводы в пользу такого механизма получены при окислении линолевой кислоты в растворе бензола в присутствии стеарата кобальта<sup>45</sup>. Скорость этой реакции не зависит от концентрации гидроперекиси и равна  $\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = -k[\text{RH}]\{\text{St}_2\text{Co}\}$ . Изменение полярности среды путем добавления нитробензола сильно сказывается на скорости окисления, как это видно из табл. 2. Автор предположил, что катализатор образует с кислородом комплекс, который затем реагирует с другой молекулой катализатора, образуя свободные радикалы. Полярный растворитель (нитробензол) сольватирует катионы кобальта и мешает образованию комплекса с кислородом, а следовательно, и образованию свободных радикалов.

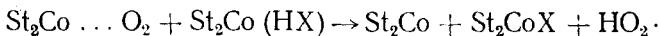
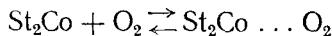


ТАБЛИЦА 2

Зависимость скорости окисления метиллиноволата (конц. 0,2 моль/л) с  $1,87 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $\text{St}_2\text{Co}$  от полярности растворителя

| Нитробензол<br>объемн. % | Молярное<br>отношение<br>бензол/<br>нитробензол | Скорость<br>окисления<br>амол/л/час |
|--------------------------|---|-------------------------------------|
| 0                        | —   | 14,4                                |
| 25                       | 3,74  | 13,4                                |
| 30                       | 2,70  | 12,3                                |
| 35                       | 2,14  | 7,6                                 |
| 40                       | 1,74  | 3,88                                |
| 45                       | 1,42  | 1,86                                |
| 50                       | 1,16  | 0,68                                |
| 75                       | 0,385   | 0,0                                 |
| 100                      | —   | 0,0                                 |

Активность катализатора переменной валентности зависит прежде всего от катиона. В первом приближении катализатор тем активнее, чем выше окислительно-восстановительный потенциал входящего в его состав катиона (табл. 3)<sup>46</sup>.

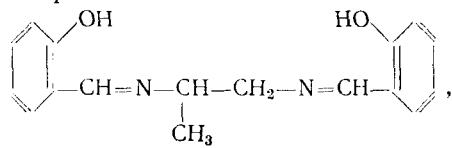
Как видно из табл. 3, между максимальной скоростью окисления и окислительно-восстановительным потенциалом наблюдается только качественное соответствие. При переходе от одной реакции окисления к другой относительная активность катализаторов изменяется. Это вполне понятно, так как способность катализатора инициировать цепи зависит не только от входящего в его состав катиона, но и от состава продуктов реакции, их активности в реакциях с катализатором, и состояния катализатора в реакции. В большинстве случаев наиболее активными катализаторами являются соли кобальта и марганца.

ТАБЛИЦА 3  
Зависимость максимальной скорости окисления 2,5-диметилгексана (6,14 ммоля) с 0,11 ммоля стеарата различных металлов от окислительно-восстановительного потенциала катализатора

| Катион катализатора | Макс. скорость окисления макр. О <sub>2</sub> /час. 6,14 ммоль RH | Окс. восст. потенциал катиона (eV) |
|---------------------|---|------------------------------------|
| Co <sup>2+</sup>    | 35  | 1,82                               |
| Mn <sup>2+</sup>    | 32  | 1,51                               |
| Ce <sup>4+</sup>    | 20  | 1,55                               |
| Fe <sup>3+</sup>    | 13  | 0,77                               |
| Cd <sup>2+</sup>    | 4   | —                                  |

Катализатор быстро выпадает в осадок вследствие накопления кислот и почти не участвует в реакции.

Введение в углеводород соединений, образующих комплексы с металлами переменной валентности, влияет на их активность<sup>47</sup>. Это связано с блокирующим действием комплексообразователя, и возможно, с изменением его окислительно-восстановительного потенциала. Такие комплексообразователи применяются на практике. Так, например, ничтожные следы меди в бензине (1 часть на 10<sup>8</sup> частей бензина) ухудшают его стабильность. Для стабилизации в бензин добавляют дисалицилиден-1,2-диаминопропан:



который образует с медью клешневидные комплексы и дезактивирует ее<sup>48, 49</sup>.

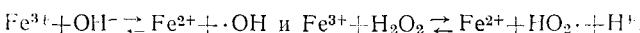
Вся сумма накопленного экспериментального материала по катализированному окислению органических соединений приводит к следующему выводу. В реакциях окисления катализаторы переменной валентности принимают активное участие в инициировании цепей. Они реагируют с продуктами окисления: гидроперекисями, альдегидами и др., изменяя свою валентность и образуя свободные радикалы. Каждая молекула катализатора может многократно принимать участие в инициировании цепей, вызывая превращение молекулярных продуктов окисления в свободные радикалы. Этим катализаторы переменной валентности существенно отличаются от инициаторов типа перекисей и азосоединений. Наряду с этим необходимо отметить, что детальный механизм инициирования цепей катализаторами изучен недостаточно. Необходимо проводить широкие строго количественные исследования отдельных элементарных реакций с участием в них различных катализаторов.

## ОБРЫВ ЦЕПЕЙ НА КАТАЛИЗАТОРАХ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Инициирование цепей с участием катализатора происходит в результате реакций одной или нескольких валентно-насыщенных молекул с катионом переменной валентности, в которых изменяется валентность катализатора и образуются свободные радикалы. В принципе возможны и обратные реакции — реакции свободных радикалов с катионами переменной валентности, приводящие к гибели свободной валентности. Поскольку перекисные радикалы — сильные окислители, то естественно ожидать их взаимодействия с восстановленной формой катализатора, например, по реакции:



В такой реакции перекисный радикал образует с катионом переменной валентности полярную связь  $\text{RO}_2\text{—CoSt}_2$  за счет нечетного электрона у двухвалентного кобальта. Для ионов переменной валентности в водных растворах такие обратимые реакции хорошо известны. В качестве примера можно привести реакцию<sup>50, 51</sup>:



Таким образом, способность катионов переменной валентности отдавать или принимать электрон в реакциях с молекулами приводит к образованию свободных радикалов, а в реакциях со свободными радикалами — к их гибели (образованию молекулярных продуктов). В реакциях окисления катализатор переменной валентности, реагируя с молекулярными продуктами, инициирует цепи, а реагируя со свободными радикалами — обрывает их. Инициирующая функция катализатора обычно проявляется гораздо сильнее и маскирует его ингибирующую функцию. Обнаружить обрыв цепей на катализаторах переменной валентности удалось в опытах, где инициирующая способность катализатора некоторое время не давала себя знать, и катализатор (стеараты двухвалентного кобальта и марганца) проявил только свою ингибирующую функцию<sup>11, 21</sup>. Опыты проводились следующим образом. В нагретый циклогексан при 100—110° вводился катализатор, и в пробах окисленного циклогексана, взятых по ходу окисления, при помощи чувствительных методов анализа определялось содержание продуктов окисления и трехвалентного кобальта. При введении катализатора с высоким содержанием трехвалентного кобальта окисление начиналось сразу с постоянной и довольно высокой скоростью (рис. 7).

Иная картина наблюдается при введении в циклогексан стеарата двухвалентного кобальта в концентрации 0,01—0,05 мол.%. В этом случае небольшая часть кобальта переходит в трехвалентное состояние, но основная его часть остается в двухвалентном состоянии; в течение некоторого времени окисление оказывается заторможенным. Торможение прекращается после перехода кобальта в трехвалентное состояние и появления гидроперекиси (рис. 8). Чем больше введено двухвалентного кобальта, тем длинее период торможения. Все это указывает на торможение реакции двухвалентным кобальтом. Еще более четко ингибирующее действие двухвалентного кобальта на окисление циклогексана проявляется в опытах с повторным введением катализатора в реак-

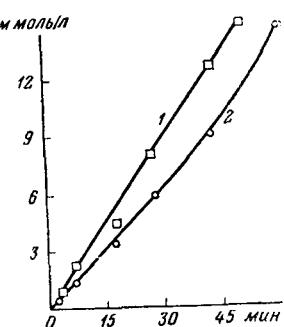


Рис. 7. Кинетические кривые образования циклогексанола (1) и циклогексанона (2) в реакции окисления циклогексана со стеаратом кобальта, содержащим 40%  $\text{Co}^{3+}$  (110°,  $[\text{Co}^{3+}] + [\text{Co}^{2+}] = 0,07\%$ )

цию. При введении в циклогексан небольшого количества (0,003 мол %) двухвалентного кобальта он целиком переходит в трехвалентное состояние, и реакция начинается сразу без какого-либо торможения (рис. 9, кривая 1). Если в такую реакцию дополнительно ввести двухвалентный кобальт через некоторое время после начала реакции, то этот двухвалентный кобальт на некоторое время останавливает окисление (рис. 9, кривая 2). Торможение прекращается с переходом значительной части кобальта в трехвалентное состояние. Аналогичная картина наблюдается при введении в реакцию сразу значительного количества

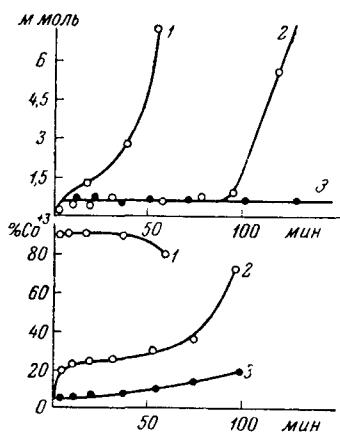


Рис. 8. Кинетика образования циклогексанона (вверху) и изменения валентного состояния катализатора (внизу) в опытах по окислению циклогексана при 110° и 30 атм с разными концентрациями катализатора (St<sub>2</sub>Co): 1 — 0,003 мол %, 2 — 0,02 мол %, 3 — 0,07 мол %

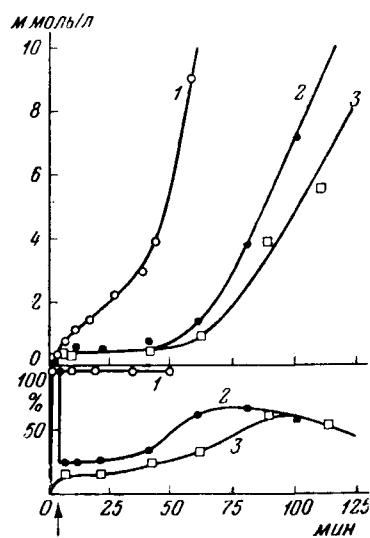


Рис. 9. Опыты по окислению циклогексана при 110° и 30 атм: 1 — в начале введено 0,003 мол % St<sub>2</sub>Co; 2 — в начале введено 0,003 % и на 4-ой минуте — еще 0,016 % St<sub>2</sub>Co; 3 — в начале введено 0,018 % St<sub>2</sub>Co. Вид сверху — кинетика образования кетона, внизу — кинетика образования Co<sup>3+</sup> в % от его общей концентрации

двуихвалентного кобальта (рис. 9, кривая 3). Изложенные выше факты на первый взгляд кажутся парадоксальными — чем больше в окисляющийся углеводород введено катализатора, тем сильнее он тормозит процесс, хотя хорошо известно, что двухвалентный кобальт может инициировать цепи по реакции с гидроперекисью. Такое поведение катализатора в этих опытах объясняется тем, что в начале реакции гидроперекись еще не успела образоваться, и двухвалентный кобальт не может проявить себя как инициатор цепей, поэтому он выступает только как ингибитор, реагируя со свободными радикалами и обрывая цепи. Аналогичная картина наблюдается и в случае катализа двухвалентным марганцем — в начале окисления при невысокой температуре он выступает как ингибитор окисления. Трехвалентные кобальт и марганец с самого начала реакции выступают как агенты, инициирующие цепи. Поэтому сравнительно плавный переход кобальта из двухвалентного состояния в трехвалентное приводит к резкому переходу реакции от заторможенного к быстрому протеканию. Остановимся на этом вопросе подробнее и попытаемся построить на основе упрощенной схемы реакции кинетические кривые накопления окисленной формы катализатора и продуктов окисления Р. Допустим, что в цепной реакции окисления, протекающей со скоростью  $k_2[\text{RH}]n$ , свободные радикалы образуются в основном под

действием окисленной формы катализатора  $M^{3+}$  со скоростью  $k_4[RH][M^{3+}]$  а обрыв цепей происходит при участии восстановленной формы катализатора со скоростью  $k_7[M^{2+}]n$  и без участия катализатора — со скоростью  $k_6'n$ . Линейный, а не квадратичный обрыв цепей здесь выбран для простоты расчета. При стационарной концентрации свободных радикалов  $k_4[RH][M^{3+}] = (k_6' + k_7[M^{2+}])n$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2 [RH] n = \frac{k_2 k_4 [RH]^2 [M^{3+}]}{k_6' + k_7 [M^{2+}]} ; \quad \text{или} \quad \frac{dy}{d\tau} = \frac{x}{a + 1 - x} ;$$

$$y = y_0 + \int_{x_0}^x \frac{z d\tau}{a + 1 - z} , \quad (VI)$$

где  $x$  — доля катализатора в состоянии высшей валентности:

$$x = \frac{[M^{3+}]}{[M^{2+}] + [M^{3+}]} ; \quad a = \frac{k_6'}{k_7 ([M^{2+}] + [M^{3+}])} , \quad \tau = k_4 [RH] t , \quad y = \frac{k_7 [P]}{k_2 [RH]} .$$

Допуская, что  $M^{3+}$  образуется только по реакции  $M^{2+}$  со свободным радикалом, получаем:

$$\frac{d[M^{3+}]}{dt} = \frac{k_4 k_7 [RH] [M^{2+}] [M^{3+}]}{k_6' + k_7 [M^{2+}]} \quad \text{или} \quad \frac{dx}{d\tau} = \frac{x(1-x)}{a + 1 - x}$$

$$\ln \frac{x}{x_0} + a \ln \frac{1-x_0}{1-x} = \tau \quad (VII)$$

Изменение  $x$  и  $y$  во времени показано на рис. 10, где они сопоставлены с кинетическими кривыми накопления трехвалентного кобальта и циклогексанона в реакции окисления циклогексана. Хорошее сходство между расчетом и опытом еще раз подтверждает правильность представлений об ингибирующей способности двухвалентного кобальта в начале реакции окисления. Максимум на экспериментальной кинетической кривой накопления трехвалентного кобальта связан с появлением альдегидов, восстанавливающих его в двухвалентное состояние. Появление в реакции

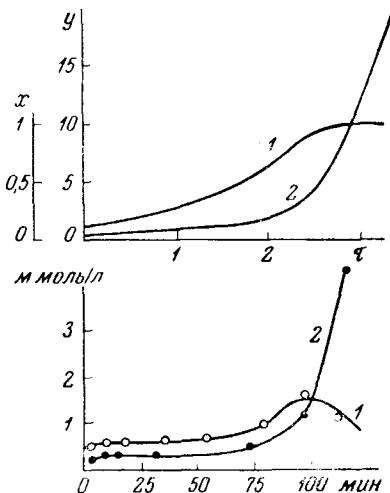


Рис. 10. Кинетические кривые накопления  $M^{3+}$  (1) и продукта окисления  $P$  (2) в начальный период окисления при обрыве цепей на  $M^{2+}$  и их инициировании на  $M^{3+}$ . Вверху — теоретические кривые, построенные по формулам (VI) и (VII) ( $x_0 = 0,1$ ;  $a = 0,05$ ;  $y_0 = 0,05$ ). Внизу — опытные данные по окислению циклогексана при  $110^\circ$ ,  $30$  атм и конц.  $St_2Co$   $0,02$  мол%. 1 —  $Co^{3+}$ , 2 — циклогексанон

гидроперекиси превращает и двухвалентный кобальт из ингибитора в инициатор цепей. На ингибирующее действие двухвалентного кобальта и марганца указывает также ряд фактов, которые до настоящего времени не получили правильного объяснения. Продолжительные периоды индукции в начале окисления парафиновых углеводородов со стеаратом двухвалентного кобальта наблюдали Вибо и Стронг<sup>22</sup>; например, при окислении *n*-октана в присутствии 1% стеарата кобальта при  $125^\circ$  период индукции составляет 10 часов. Окончание периода индукции совпадает с моментом быстрого перехода кобальта из двухвалентного в трехвалентное состояние. Добавка гидроперекиси

уничтожает период индукции. При окислении  $\alpha$ -пинена<sup>23</sup> также наблюдается длинный период индукции (8 часов), но, если вместо стеарата двухвалентного кобальта ввести стеарат трехвалентного кобальта, окисление начинается сразу, как и при введении двухвалентного кобальта в  $\alpha$ -пинен, содержащий гидроперекись. Стеарат двухвалентного марганца вызывает период индукции в реакции окисления синтина<sup>24</sup>; причем характерно, что период индукции тем дольше, чем больше введено стеарата марганца. Все эти факты объясняются очень естественно, если учесть обрыв цепей на двухвалентной форме катализатора. В начале реакции двухвалентный кобальт (и марганец) только обрывает цепи и этим создает длинные периоды индукции. Введение трехвалентного кобальта, не реагирующего с перекисными радикалами, но инициирующего цепи, только ускоряет реакцию, и в этом случае никакого периода индукции нет. Гидроперекись, добавленная к системе: углеводород — кислород — катализатор, реагирует с двухвалентным кобальтом с образованием свободных радикалов и таким образом уничтожает период индукции.

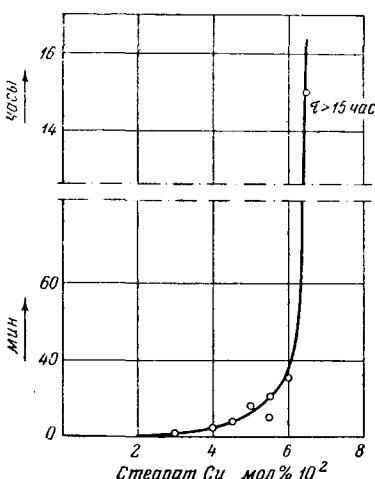
В развивающейся реакции инициирование цепей в результате взаимодействия восстановленной формы катализатора с гидроперекисью пре-

обладает над обрывом цепей на молекулах катализатора. Кроме того, в развивающемся окислении концентрация свободных радикалов  $n$  гораздо больше, чем в начале процесса. В этих условиях скорость квадратичного обрыва цепей  $k_b n^2$  гораздо больше скорости их линейного обрыва на катализаторе  $k_t [M^{2+}]n$ . Поэтому в развивающемся окислении ингибирующая функция катализатора практически не проявляется. Ее можно обнаружить, измеряя порядок скорости реакции относительно концентрации катализатора. При квадратичном обрыве цепей и их инициировании по реакции с участием одной молекулы катализатора  $v \sim n \sim [катализатор]^{1/2}$ . Если катализатор принимает участие и в обрыве цепей, то порядок реакции относительно концентрации катализатора должен быть меньше 0,5. При окислении циклогексана в присутствии стеаратов двухвалентных кобальта и меди<sup>38</sup> было установлено, что порядок реакции относительно концентрации стеарата марганца 0,36, относительно концентрации стеарата меди 0,40; стеарат марганца вызывает длинные периоды индукции.

Рис. 11. Зависимость периода индукции в реакции окисления  $n$ -декана при 140° от концентрации введенного стеарата меди

ции стеарата марганца 0,36; стеарат марганца вызывает длинные периоды индукции.

Были получены вполне определенные результаты по тормозящему действию двухвалентной меди на окисление  $n$ -декана<sup>27</sup>. Стеарат меди вызывает в этой реакции период индукции, который очень своеобразно зависит от концентрации введенного катализатора. До концентрации меди в 0,6 мол% период индукции плавно растет с ростом концентрации стеарата меди, но дальнейшее небольшое увеличение его концентрации резко удлиняет период индукции (рис. 11). Наличие критической концентрации стеарата меди 0,6% в реакции окисления декана связано с двойственной функцией этого катализатора и цепным вырожденно-разветвленным механизмом реакции. Тормозящее действие стеарата меди на реакцию окисления наблюдалось при окислении октолов<sup>52</sup> и парафинов<sup>52</sup>. С другой стороны, окисление этилбензола<sup>52</sup>, циклогексана<sup>21</sup> и смазочного масла<sup>20</sup> ускоряется медным катализатором. Тормо-



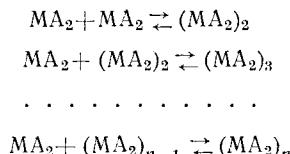
зывающее действие двухвалентной меди обычно проявляется при ее достаточно большой концентрации; следы меди, как правило, ускоряют окисление.

Таким образом, катализаторы переменной валентности (соли кобальта, марганца и меди) не только инициируют, но и обрывают цепи. В зависимости от различных условий может преобладать одна из этих функций катализатора, в результате чего он выступает то в роли инициирующего агента, то в роли ингибитора. Подробное количественное изучение ингибирующей функции катализатора заслуживает самого серьезного внимания. Важно сравнить эффективность торможения различными катионами переменной валентности, выяснить зависимость этого явления от среды (растворителя), природы аниона в молекуле катализатора, от строения перекисных радикалов, определить величины констант скоростей элементарных реакций перекисных радикалов с катализатором и т. п. Такого рода исследования только начинают ставиться, и мы не располагаем данными по всем этим вопросам.

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ СОЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В УГЛЕВОДОРОДАХ

Наряду с химическими свойствами катализаторов существенное значение имеет их физико-химическое состояние в углеводородном растворе. Сведения о растворах солей металлов и органических кислот в углеводородах позволяют правильно понять некоторые кинетические особенности катализированного окисления углеводородов и те изменения, которые претерпевает катализатор в ходе реакции из-за накопления разнообразных продуктов окисления. Катализаторы переменной валентности вводятся в углеводород в виде солей жирных или нафтеновых кислот. В полярном растворителе соли диссоциируют на ионы. В углеводородном растворе диссоциация не имеет места. Об этом говорят результаты измерения электропроводности углеводородных растворов солей металлов и жирных кислот. Так, электропроводность бензольных растворов олеатов меди, никеля и кобальта практически не отличается от электропроводности чистого бензола<sup>53</sup>, электропроводность разбавленных толуольных растворов олеатов Zn, Pb, Cu, Mg и Ca мало отличается от электропроводности чистого толуола<sup>54</sup>. С увеличением концентрации соли эквивалентная электропроводность растет, что связано с образованием мицелл из молекул соли и их более легкой диссоциацией на ионы<sup>54</sup>.

Каждая молекула соли металла и карбоновой кислоты представляет собой диполь. Электростатическое притяжение таких диполей в неполярном растворителе приводит к объединению молекул солей в мицеллы. Образование мицелл можно представить себе как ряд последовательно протекающих равновесных реакций соединения:



Экспериментальным доказательством ассоциации молекул солей в мицеллы в углеводородном растворе является высокий молекулярный вес растворенных солей, определяемый эбулиоскопически. Так например, молекулярный вес стеарата меди при концентрации 0,02—0,08% в сма佐чном масле составляет 5000 вместо 347, молекулярный вес стеарата железа при концентрации 0,01—0,04% — 1700 вместо 339<sup>20</sup>. Подробно исследовалась ассоциация солей в толуольных растворах<sup>55—57</sup>. Степень

ассоциации молекул соли в углеводороде возрастает с увеличением концентрации соли (табл. 4), что хорошо согласуется с системой приведенных выше равновесных реакций ассоциации.

ТАБЛИЦА 4  
Мицеллярные веса различных мыл в толуоле\*

| Лауриновокислый Zn |      |      | Стеариновокислый Zn |      |      | Стеариновокислая Cu |      |      |
|--------------------|------|------|---------------------|------|------|---------------------|------|------|
| C                  | M    | N    | C                   | M    | N    | C                   | M    | N    |
| 0,653              | 2310 | 4,98 | 0,938               | 3460 | 5,47 | 1,038               | 4040 | 6,43 |
| 1,335              | 2840 | 6,13 | 1,690               | 3400 | 5,38 | 1,647               | 4220 | 6,70 |
| 1,935              | 3040 | 6,56 | 2,650               | 3530 | 5,58 | 2,580               | 4470 | 7,10 |

\* C — конц. мыла в г/100 г, M — мицеллярный вес, N — число молекул соли в одной мицелле.

Поскольку объединение молекул соли в мицеллы происходит в результате электростатического взаимодействия диполей молекул, то мицеллярный вес должен быть тем больше, чем больше дипольный момент, что и наблюдается на опыте (табл. 5).

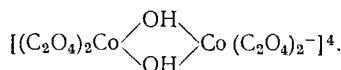
ТАБЛИЦА 5

Зависимость веса мицелл лауратов металлов от дипольного момента

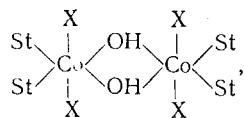
| Металл | Вес мицеллы лаурата | Дипольный момент олеата |
|--------|---------------------|-------------------------|
| Zn     | 2600                | 0,29                    |
| Cu     | 3500                | 1,20                    |
| Mg     | 6000                | 1,66                    |
| Ni     | 20000               | 2,67                    |

взаимодействия между двумя изолированными диполями равен  $\bar{u} = -2\mu_1^2\mu_2^2/3r^6kT$ ,  $\mu_1$  и  $\mu_2$  — дипольные моменты частиц,  $r$  — их радиус,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура. Из этой формулы следует, что степень ассоциации будет тем меньше, чем меньше полярность катиона в составе соли, чем больше атомов С в кислотном остатке (чем больше  $r$ ) и чем выше температура.

В некоторых случаях ассоциация молекул катализатора в более крупные частицы происходит путем образования многоядерных комплексов, т. е. имеет химическую природу. Так например, известна склонность трехвалентного кобальта образовывать многоядерные комплексы типа

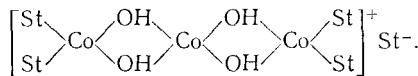


В работе по катализированному окислению  $\alpha$ -пинена<sup>23</sup> допускается образование следующего комплекса:



где St — остаток стеариновой кислоты, X — вода или спирт. Фрейдин<sup>24</sup> выделил образующуюся в ходе окисления синтина соль трехвалентного кобальта, определил ее элементарный состав и молекулярный вес и пришел к выводу, что трехвалентный кобальт находится в углеводороде в виде

трехъядерного комплекса:



Объединение молекул соли в мицеллы необходимо учитывать при рассмотрении механизма катализированного окисления углеводородов. От степени ассоциации молекул катализатора зависит его активность, которая в первом приближении прямо пропорциональна числу частиц катализатора в единице объема окисляющегося углеводорода. Чем ближе раствор катализатора к истинному раствору, тем при прочих равных условиях выше его активность. Влияние кислотного остатка на активность катализатора, по-видимому, связано с этим обстоятельством. Чем выше молекулярный вес кислоты в составе соли, тем активнее катализатор<sup>58, 59</sup>. Исключения из этого правила, по-видимому, связаны с разными методами получения катализаторов, которые могут содержать кристаллизационную воду, частично находится в виде основной соли и т. д., что отражается на состоянии катализатора в углеводородном растворе.

С объединением молекул солей в мицеллы тесно связана зависимость между концентрацией катализатора и его воздействием на реакцию. Если катализатор образует в углеводороде истинный раствор, то скорость инициирования цепей катализатором должна расти линейно с увеличением его концентрации. Образование мицелл меняет картину: с увеличением концентрации растворенной соли число частиц в единице объема сначала увеличивается пропорционально концентрации, но затем это увеличение замедляется и практически приостанавливается — дальнейшее увеличение концентрации соли приводит к увеличению объема мицелл. В соответствии с этим скорость инициирования цепей катализатором сначала растет с увеличением его концентрации, а затем этот рост приостанавливается. На рис. 12 показана зависимость скорости инициирования цепей от концентрации стеарата меди в реакции окисления вазелинового масла при 150°

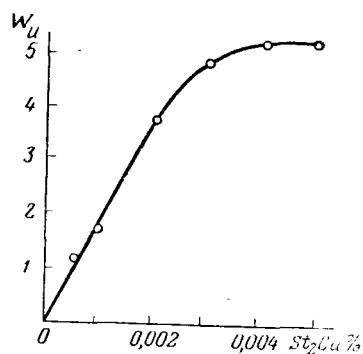


Рис. 12. Зависимость скорости инициирования  $w_u$  (в относительных единицах) от концентрации введенного стеарата меди в реакции окисления вазелинового масла при 150°

Скорость образования свободных радикалов определяет скорость окисления, поэтому точно такая же зависимость наблюдается между максимальной скоростью катализированного окисления и концентрацией катализатора<sup>22, 58, 60–64</sup>. Некоторые авторы рассматривают такую зависимость скорости окисления от концентрации катализатора как доказательство участия катализатора в обрыве цепей. Поскольку ассоциация молекул катализатора в мицеллы приводит к аналогичной картине и ее воздействие на инициирующую способность катализатора доказано экспериментально<sup>20</sup>, то такая трактовка зависимости скорости окисления от концентрации катализатора неоднозначна. Об этом свидетельствует и тот факт, что в уксуснокислых растворах, где катализатор образует истинный раствор, как скорость инициирования цепей, так и скорость окисления линейно растут с увеличением концентрации катализатора<sup>3, 5, 43</sup>. Из вышесказанного не следует, что в развивающейся реакции окисления катализаторы переменной валентности не обрывают цепи. Обрыв цепей на катализаторе, по-видимому, имеет место и в развивающейся реакции, однако в этих условиях инициирующая функция катализатора

намного превосходит его ингибирующую способность. Кроме того, при высокой концентрации свободных радикалов в развивающейся реакции скорость их квадратичного обрыва велика, и по сравнению с ней линейный обрыв цепей на молекулах катализатора незначителен. Ингибирующая функция катализатора отчетливо проявляется, как мы видели, в начале реакции, когда катализатор не инициирует цепей.

### МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СТАДИИ В КАТАЛИЗИРОВАННОМ ОКИСЛЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Газофазное окисление углеводородов в присутствии гомогенных катализаторов, как было установлено в работах одного из нас<sup>65</sup>, протекает в виде последовательности разделяющихся во времени макроскопических стадий. Решающую роль играет начальная макроскопическая стадия, осуществление которой в начале процесса обуславливает особенности его дальнейшего развития. Разделяющиеся во времени макроскопические стадии были открыты и изучены в реакции окисления пропана с бромистым водородом в качестве катализатора. Было установлено, что в начале протекает быстро заканчивающаяся инициирующая реакция, в результате которой образуется промежуточный продукт. Этот продукт распадается в ходе реакции с образованием свободных радикалов, инициируя вторую стадию — окисление пропана в ацетон. В последующих работах по окислению пропана, этана и метана в присутствии  $\text{HBr}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_2$  была установлена широкая распространенность макроскопических стадий в реакциях окисления с гомогенными катализаторами<sup>65, 66</sup>. Макроскопические стадии наблюдаются и в жидкофазном окислении углеводородов с катализаторами переменной валентности. Впервые Цыковский и Киселева<sup>7, 59</sup> обратили внимание на тот факт, что при окислении керосина с нафтенатом марганца катализатор находится в растворенном состоянии и инициирует реакцию только в начале окисления. Затем катализатор полностью выпадает в осадок и не принимает участия в окислении. В работе Кнорре, Майзус и Эмануэля<sup>8</sup> была изучена кинетика окисления *n*-декана в присутствии стеаратов кобальта и марганца. Было установлено, что катализатор претерпевает вначале валентные превращения, а затем выпадает в осадок и не принимает заметного участия в окислении. Таким образом, катализированное окисление углеводородов часто протекает в две стадии. В первой стадии катализатор находится в растворе и, инициируя цепи, ускоряет окисление. Во второй стадии он находится в осадке и не принимает участия в инициировании цепей. Такое резкое разделение реакции на две стадии бывает не всегда. Например, в реакции катализированного окисления циклогексана катализатор выпадает в осадок не полностью, поэтому его воздействие на реакцию уменьшается в ходе окисления постепенно<sup>10</sup>.

Наличие макроскопических стадий в катализированном окислении углеводородов обусловлено, по-видимому, изменением физико-химического состояния катализатора в растворе углеводорода по мере накопления молекулярных продуктов окисления. В уксуснокислых растворах, где катализатор все время находится в виде ионов, макроскопической стадийности не наблюдается. В углеводороде катализатор весьма чувствителен к присутствию полярных веществ. Его растворимость сильно зависит от полярности среды, аниона в составе соли. Образование комплексов с продуктами окисления может сказываться на его активности. Среди продуктов окисления, действующих на агрегатное состояние катализатора, важная роль принадлежит кислотам. На опыте неоднократно наблюдалось, что выпадение катализатора в осадок в реакциях окисления происходит в виде солей кислот, образующихся при окислении. Так, при окислении керосина катализатор выпадает в виде соли низкомолекулярных кислот, образующихся в реакции<sup>59</sup>; при окислении циклогексана кобальт, введенный в виде стеарата, выпадает в виде соли адипи-

новой кислоты<sup>10</sup>. Однако выпадение катализатора в осадок в ходе реакции окисления не является результатом простой обменной реакции между солью и кислотой, а более сложным физико-химическим процессом, в котором наряду с кислотами, принимают участие и другие продукты окисления, в частности вода.

В некоторых работах отмечалось уменьшение активности катализатора без его выпадения в осадок. При окислении циклогексана в присутствии стеарата меди скорость окисления быстро падает в ходе реакции, но с введением свежего катализатора снова наблюдается быстрое протекание реакции, а затем ее замедление<sup>21</sup> (рис. 13). Возможно, что в этом случае катализатор теряет свою активность, изменяясь в самом процессе инициирования цепей, например, при реакции с гидроперекисью.

Быстрое уменьшение активности стеарата меди наблюдается и при катализированном распаде гидроперекиси этилбензола<sup>39</sup>.

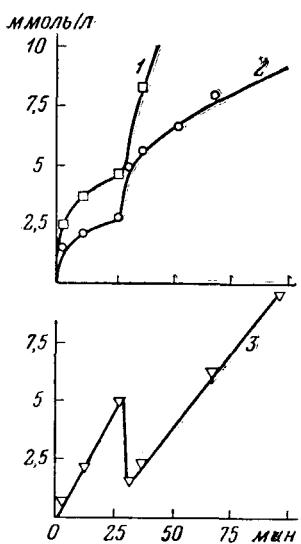


Рис. 13. Окисление циклогексана при 110° с введением  $\text{St}_2\text{Cu}$  в начале реакции (0,75 ммоль/л) и на 60-ой минуте реакции (1,0 ммоль/л): 1 — циклогексанол, 2 — циклогексанон, 3 — гидроперекись циклогексила

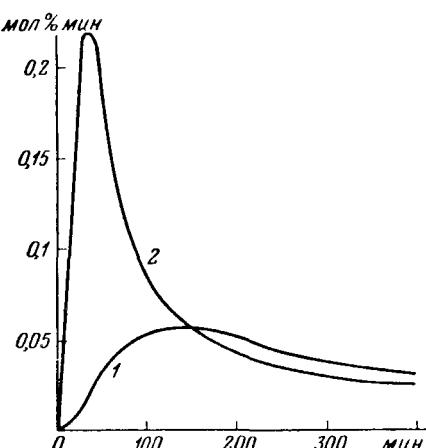


Рис. 14. Изменение скорости окисления *n*-декана при 140° в ходе окисления без катализатора (1) и с 0,3 мол %  $\text{St}_2\text{Co}$  (2)

Наличие начальной макроскопической стадии проявляется в кинетике окисления в том, что в начале реакции скорость окисления быстро растет, достигает максимума, а затем быстро уменьшается (рис. 14). Уменьшение скорости развивающейся реакции связано с выпадением катализатора в осадок. В начале реакции катализатор принимает активное участие в инициировании цепей, и по мере накопления гидроперекисей и других продуктов окисления скорость зарождения цепей с участием катализатора растет. Появление продуктов, вызывающих выпадение катализатора в осадок или снижающих его активность вследствие образования комплексов, уменьшает роль катализатора в инициировании цепей. Это, естественно, отражается на скорости окисления. Причины, вызывающие стадийность катализированного окисления, выяснены лишь в самых общих чертах. Необходимо дальнейшее детальное изучение этих явлений и, в частности, разработка способов, предотвращающих дезактивацию катализаторов в ходе окисления.

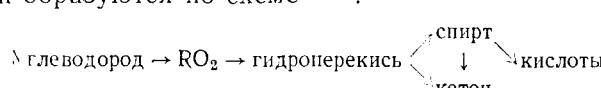
#### РЕГУЛИРУЮЩАЯ ФУНКЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ

Во многих случаях роль катализатора в реакции окисления сводится к его участию в инициировании и обрыве цепей. Однако весьма часто

катализаторы воздействуют не только на скорость, но и на состав образующихся продуктов, т. е. обладают регулирующей функцией. Непосредственное влияние катализатора на состав образующихся продуктов окисления наблюдалось при изучении катализированного окисления циклогексана. Основными промежуточными продуктами окисления циклогексана являются циклогексанон и циклогексанол. Без катализатора кетона образуется примерно в два раза больше, чем спирта. Окисление в присутствии стеарата кобальта дает иной состав продуктов: спирта образуется примерно в полтора раза больше, чем кетона<sup>10, 11</sup>.

Регулирующее действие катализатора не связано с его инициирующей способностью. Об этом свидетельствует сравнение опытов по окислению циклогексана в присутствии стеарата и адипата кобальта (рис. 15). Плохо растворимый в циклогексане адипат кобальта не ускоряет окисления, однако оба катализатора обеспечивают соотношение между спиртом и кетоном, характерное для катализированного окисления.

Если удалить катализатор из окисляющегося циклогексана, то соотношение между кетоном и спиртом быстро изменяется и становится таким, как в реакции без катализатора. Регулирующее действие катализатора отмечалось в реакции окисления парафина с марганцевым катализатором<sup>67</sup>. Обсудим механизм регулирующего действия солевых катализаторов. В катализированном окислении циклогексана спирт и кетон образуются и расходуются цепным путем<sup>21</sup>. Соотношение между продуктами в этом случае всецело определяется реакциями продолжения цепи и не зависит от зарождения и гибели цепей. Изменить это соотношение можно только путем взаимодействия на реакции продолжения цепи. Следовательно, воздействие катализатора на состав продуктов цепной реакции можно рассматривать как результат его участия в реакции продолжения цепи. В этой связи интересно остановиться на одной особенности катализированного окисления циклогексана. Введение стеарата двухвалентного кобальта в циклогексан при 100° тормозит образование как кетона, так и спирта. При 120° катализатор сразу переходит в трехвалентное состояние и оба продукта одновременно накапливаются в реакции. При 110° катализатор переходит в трехвалентное состояние частично, а оставшийся двухвалентный кобальт тормозит образование кетона, но не тормозит образование спирта<sup>11</sup> (рис. 16). Аналогичное явление наблюдается при окислении циклогексана со стеаратом марганца, где спирт начинает образовываться гораздо раньше, чем кетон (рис. 17)<sup>21</sup>. Все это говорит о том, что в присутствии катализатора спирт и кетон образуются по двум параллельным независимым путям. В некатализированном окислении спирт и кетон образуются по схеме<sup>68, 69</sup>:



По-видимому, катализатор изменяет пути образования этих продуктов, так как эта схема не может объяснить, почему катализатор тормозит образование кетона, но не тормозит образование спирта.

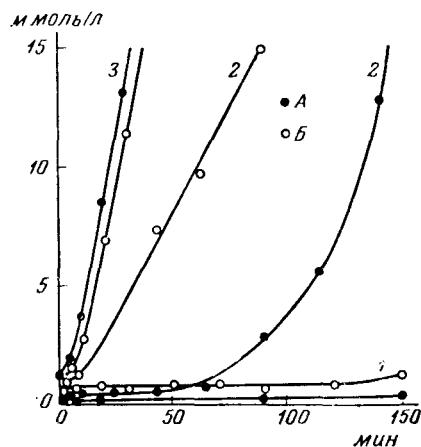


Рис. 16. Кинетические кривые накопления циклогексанона (A) и циклогексанола (B) в начале окисления циклогексана с 0,017 мол% St<sub>2</sub>Co при разных температурах: 1 — при 100°; 2 — 110°; 3 — 121°

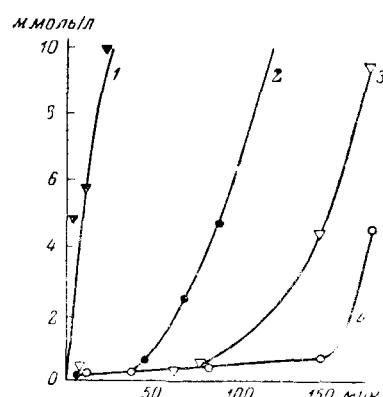


Рис. 17. Кинетические кривые образования спирта (1) и кетона (2) при окислении циклогексана с 0,004 мол% St<sub>2</sub>Mn и в опыте с 0,017 мол% St<sub>2</sub>Mn (3,4) при 110°

Опыты по окислению циклогексана со стеаратами железа и никеля показали, что в начале реакции гидроперекись, спирт и кетон образуются параллельно<sup>12</sup> (рис. 18). Это указывает на превращение части перекисных радикалов в присутствии катализатора в спирт и кетон, минуя стадию образования гидроперекиси, т. е. на участие катализатора в реакции продолжения цепи. Чтобы убедиться в правильности этого вывода, сопоставим две схемы цепного окисления углеводорода. Рассмотрим сначала окисление углеводорода через стадию образования гидроперекиси. Пусть углеводород в реакции окисления целиком превращается в гидроперекись со скоростью  $k_2[RH]n$ , а гидроперекись цепным путем со скоростью  $k_4[ROOH]n$  превращается в продукт P. Если цепи инициировать с постоянной скоростью  $w_0$ , то при их квадратичном обрыве  $n = \sqrt{w_0/2k_6}$ , а скорости накопления ROOH и P равны:

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = (k_2[RH] - k_4[ROOH]) \sqrt{\frac{w_0}{2k_6}}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_4[ROOH] \sqrt{\frac{w_0}{2k_6}}$$

После замены переменных:

$$\pi = \frac{[ROOH]}{[ROOH]_{\max}} ; [ROOH]_{\max} = \frac{k_2[RH]}{k_4} ;$$

$$\tau = k_4 \sqrt{\frac{w_0}{2k_6}} [ROOH]_{\max} \cdot t \eta = \frac{[P]}{[ROOH]_{\max}}$$

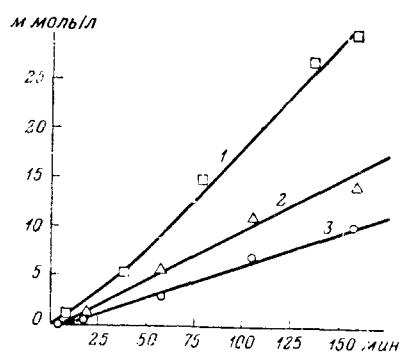


Рис. 18. Кинетические кривые образования циклогексанола (1), гидроперекиси циклогексана (2) и циклогексанона (3) в начале окисления циклогексана при 110° с 0,018 мол% St<sub>3</sub>Fe

уравнения приобретают вид:

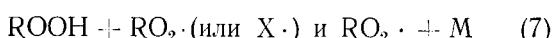
$$\frac{d\pi}{d\tau} = 1 - \pi; \quad \frac{d\eta}{d\tau} = \pi.$$

откуда:  $\pi = 1 - e^{-\tau}$ ;  $\eta = \tau + e^{-\tau} - 1$ .

В самом начале реакции  $\frac{d\pi}{d\tau} = 1$ ;  $\frac{d\eta}{d\tau} = 0$ .

Изменение  $\pi$  и  $\eta$  во времени показано на рис. 19, где видно, что в начале реакции  $\pi$  (кривая 1) растет линейно, а  $\eta$  — с самоускорением (кривая 2).

Рассмотрим другую схему, в которой допускается возможность превращения части перекисных радикалов по реакции с катализатором  $M$  в продукт  $P$  и радикал  $X$ , способный к продолжению цепи. В первом приближении можно считать по-прежнему, что все радикалы гибнут квадратично со скоростью  $2 k_6 n^2$ . В такой реакции продукт  $P$  будет образовываться в результате двух реакций:



со скоростью:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_4 [ROOH] n + k_7 [M] [RO_2 \cdot]$$

или в безразмерных переменных:

$$\frac{d\eta}{d\tau} = a + \pi,$$

где

$$a = \frac{k'_2 k_7 [M] [RH]}{k_4 [ROOH]_{\max} (k_7 [M] + k'_2 [RH])},$$

Рис. 19. Кривые  $\pi$  и  $\eta$ , рассчитанные по формулам  $\pi = 1 - e^{-\tau}$  (1);  $\eta = \tau + e^{-\tau} - 1$  (2);  $\eta = \frac{3}{2} \tau + e^{-\tau}$  (3);  $\eta = 2 \tau + e^{-\tau} - 1$  (4);  $\eta = 3 \tau + e^{-\tau} - 1$  (5)

$k'_2$  относится к реакции  $X \cdot + RH$

$$\eta = (a + 1)\tau + e^{-\tau} - 1.$$

При достаточно больших значениях  $a$  кинетические кривые  $\eta$  в этом случае напоминают кривые  $\pi$  (рис. 19). Сравнение рис. 19 и 18 показывает хорошее совпадение расчетных и опытных данных. Аналогичная картина наблюдается в опытах по окислению циклогексана в присутствии стеариновых кислот никеля и кадмия (табл. 6).

#### ТАБЛИЦА 6

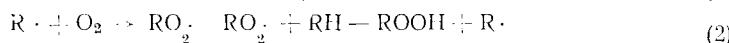
Начальные скорости накопления перекиси, спирта и кетона в опытах по окислению циклогексана при  $110^\circ$   
( $v = v_{ROOH} + v_{спирт} + v_{кетон}$ )

| Катализатор        | Конц. | $\frac{v_{ROOH}}{v} \cdot 100\%$ | $\frac{v_{спирт}}{v} \cdot 100\%$ | $\frac{v_{кетон}}{v} \cdot 100\%$ |
|--------------------|-------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
|                    |       |                                  |                                   |                                   |
| St <sub>3</sub> Fe | 0,048 | 29                               | 55                                | 16                                |
| St <sub>2</sub> Ni | 0,024 | 32                               | 34                                | 34                                |
| St <sub>2</sub> Cd | 0,011 | 55                               | 28                                | 17                                |

Участие катализатора в реакции продолжения цепи можно представить себе либо как реакцию между радикалом и катализатором с об-

разованием молекулярного продукта и нового радикала, либо как образование радикала-комплекса между катализатором и свободным радикалом, способного к реакции продолжения цепи. В последнее время появились работы<sup>70-72</sup>, указывающие на образование комплексов между свободными радикалами или атомами и молекулами, например, ароматическими углеводородами. Возможно, что образование аналогичных комплексов происходит между перекисными радикалами и катионами солей металлов. Постепенно такие комплексы могут распадаться или реагировать с углеводородом, образуя спирт или кетон. Если предположение об участии катализаторов в реакции продолжения цепи правильно, то катализаторы должны воздействовать на скорость реакции продолжения цепи. Это, в принципе, можно установить методом прерывистого освещения<sup>73</sup>.

Предположение об участии катализатора в реакции продолжения цепи позволяет объяснить зависимость максимальной концентрации гидроперекиси и максимальной скорости реакции от концентрации катализатора. Во многих работах отмечается, что с ростом концентрации катализатора максимальная концентрация гидроперекиси уменьшается, а максимальная скорость растет. Причиной снижения концентрации гидроперекиси в реакции является катализатор, так как его удаление из зоны реакции приводит к быстрому росту концентрации гидроперекиси<sup>69</sup> (рис. 20). Эти два простые факта не находят своего правильного объяснения в ряде схем, предложенных в различных работах. Широко распространена, например, следующая схема реакции окисления:



Согласно этой схеме максимальная концентрация гидроперекиси уменьшается с увеличением концентрации катализатора:

$$\frac{d[\text{ROOH}]_{\text{макс}}}{dt} = k_2 [\text{RH}] [\text{RO}_2 \cdot] - (k_3 [\text{M}] + k_1) [\text{ROOH}] = 0$$

$$[\text{RO}_2 \cdot] = \left[ \frac{(k_1 + k_3 [\text{M}]) [\text{ROOH}]}{2k_2} \right]^{1/2}; [\text{ROOH}]_{\text{макс}} = \frac{k_2^2 [\text{RH}]^2}{2k_2 (k_3 [\text{M}] + k_1)}.$$

Однако максимальная скорость окисления не зависит от концентрации катализатора:

$$v_{\text{макс}} = k_2 [\text{RH}] [\text{RO}_2 \cdot] = \frac{k_2^2 [\text{RH}]^2}{2k_2}.$$

При достижении максимальной концентрации гидроперекиси реакция из цепной превращается в радикальную  $k_2 [\text{RH}] [\text{RO}_2 \cdot] = (k_1 + k_3 [\text{M}]) [\text{ROOH}]$ .

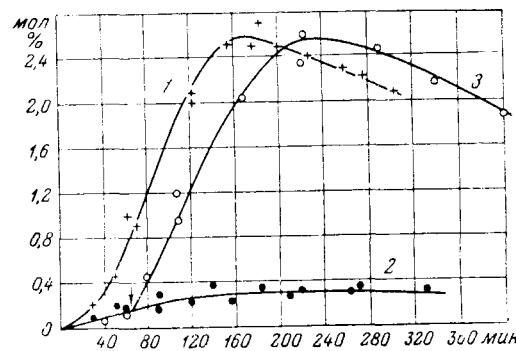
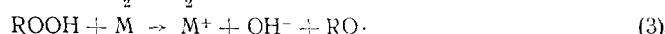
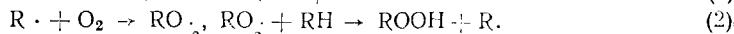
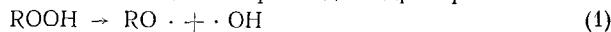


Рис. 20. Кинетика накопления гидроперекиси в реакции окисления *n*-декана при 140°: 1 — без катализатора, 2 — с 0,3 моль% St<sub>2</sub>Co, 3 — в опыте с удалением катализатора из зоны реакции (момент удаления отмечен стрелкой)

В некоторых случаях, например, при окислении тетралина в растворе уксусной кислоты<sup>17</sup>, такая схема оправдывается.

В рассмотренной схеме не учитывается реакция свободных радикалов с гидроперекисью, т. е. цепной распад гидроперекиси. Поэтому остановимся на схеме реакции, учитывающей цепной распад гидроперекиси:



Если цепной распад гидроперекиси преобладает, то

$$\frac{d[\text{ROOH}]_{\text{макс}}}{dt} = (k_2 [\text{RH}] - k_4 [\text{ROOH}]) n = 0, \quad [\text{ROOH}]_{\text{макс}} = \frac{k_2}{k_4} [\text{RH}]$$

$$v_{\text{макс}} = k_2 [\text{RH}] n = k_2 [\text{RH}] \left[ \frac{k_2 [\text{RH}] (k_1 + k_3 [\text{M}])}{2k_4 k_6} \right]^{1/2}$$

Мы видим, что такая схема объясняет рост  $v_{\text{макс}}$  с ростом  $[\text{M}]$ , но не согласуется с фактом зависимости  $[\text{ROOH}]_{\text{макс}}$  от  $[\text{M}]$ .

Хорошее соответствие между опытом и расчетом получается, если допустить участие катализатора в реакции продолжения цепи, дополнив приведенную выше схему реакцией:



Обозначим константу скорости реакции  $\text{RH} \cdot + \text{X} \cdot$  через  $k'_2$  и допустим, что скорость квадратичного обрыва цепей не зависит от их сорта. Концентрации  $\text{RO}_2^{\cdot}$  и  $\text{X} \cdot$  в реакции находятся в кинетическом равновесии  $k'_2 [\text{RH}] [\text{X} \cdot] = k_7 [\text{M}] [\text{RO}_2^{\cdot}]$ , откуда находим:

$$[\text{RO}_2^{\cdot}] = \frac{k'_2 [\text{RH}] n}{k'_2 [\text{RH}] + k_7 [\text{M}]}; \quad n = [\text{RO}_2^{\cdot}] + [\text{X} \cdot].$$

Скорость накопления гидроперекиси в такой реакции равна:

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k_2 [\text{RH}] [\text{RO}_2^{\cdot}] - k_4 [\text{ROOH}] n = \left( \frac{k_2 k'_2 [\text{RH}]^2}{k'_2 [\text{RH}] + k_7 [\text{M}]} - k_4 [\text{ROOH}] \right) n,$$

откуда

$$[\text{ROOH}]_{\text{макс}} = \frac{k_2 k'_2 [\text{RH}]^2}{k_4 (k_7 [\text{M}] + k'_2 [\text{RH}])}$$

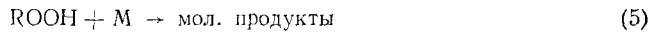
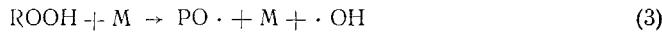
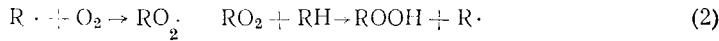
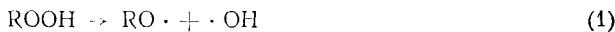
и уменьшается с увеличением  $[\text{M}]$ .

Максимальная скорость окисления при малых  $[\text{M}]$  растет с ростом концентрации катализатора; реакция все время остается цепной:

$$\begin{aligned} v_{\text{макс}} &= (k_2 [\text{RO}_2^{\cdot}] + k'_2 [\text{X} \cdot]) [\text{RH}] = k'_2 [\text{RH}]^2 \frac{k_2 [\text{RH}] + k_7 [\text{M}]}{k'_2 [\text{RH}] + k_7 [\text{M}]} \times \\ &\times \sqrt{\frac{(k_1 + k_3 [\text{M}]) k_2 k'_2}{2k_4 k_6 (k'_2 [\text{RH}] + k_7 [\text{M}])}} = \\ &= k_2^2 [\text{RH}]^2 \sqrt{\frac{k_3 [\text{M}]}{2k_4 k_6 (k_2 [\text{RH}] + k_7 [\text{M}])}} \quad (\text{при } k_2 = k'_2 \text{ и } k_3 [\text{M}] \gg k_1). \end{aligned}$$

Возможна и другая схема реакции, объясняющая уменьшение  $[\text{ROH}]_{\text{макс}}$

и увеличение  $v_{\max}$  с ростом концентрации катализатора. Допустим, что гидроперекись распадается под действием катализатора двумя путями: 1) без образования свободных радикалов и 2) с образованием свободных радикалов, все перекисные радикалы превращаются в гидроперекись



Согласно такой схеме

$$[\text{ROOH}]_{\max} = \frac{k_2^2 [\text{RH}]^2 (k_1 + k_3 [\text{M}])}{2k_6 [k_1 + (k_3 + k_5) [\text{M}]]^2} \approx \frac{k_2^2 k_3 [\text{RH}]^2}{2k_6 (k_3 + k_5)^2 [\text{M}]} \\ v_{\max} = \frac{k_2^2 [\text{RH}]^2 (k_1 + k_3 [\text{M}])}{2k_6 (k_1 + (k_3 + k_5) [\text{M}])} \approx \frac{k_2^2 k_3 [\text{RH}]^2}{2k_6 (k_3 + k_5)}. \quad (7)$$

Все данные, полученные к настоящему времени, свидетельствуют о сложном и многостороннем действии солевых катализаторов на реакцию окисления. Катализаторы реагируют с продуктами окисления, такими как гидроперекиси и альдегиды, и образуют свободные радикалы. Наряду с этим, некоторые катализаторы реагируют со свободными радикалами и обрывают цепи. При определенных условиях такие катализаторы выступают в роли ингибиторов окисления. Кроме того солевые катализаторы принимают участие в реакции продолжения цепи и регулируют состав образующихся продуктов окисления. Воздействуя на реакцию окисления, катализаторы, в свою очередь, претерпевают сложные физико-химические превращения в ходе окисления. Продукты развивающейся реакции, в частности кислоты, удаляют катализатор в осадок, и дальнейшее протекание реакции происходит при более слабом участии катализатора в реакции.

Весьма важно, однако, что несмотря на большую сложность механизма катализированного окисления углеводородов, сейчас уже достаточно четко очерчен ряд явлений, зная которые можно ставить и решать разнообразные задачи управления процессом окисления. Дальнейшие исследования несомненно приведут к установлению детального механизма и к объяснению многочисленных особенностей катализа солями металлов переменной валентности. Эти данные позволяют осуществить на практике более тонкие приемы регулируемого окисления, основываясь на знании элементарных процессов катализированного окисления углеводородов и других органических веществ.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Н. А. Шилов, О сопряженных реакциях окисления, М., (1905).
- F. Haber, R. Willstätter, Ber., 64, 2844 (1931).
- C. Bawn, J. Williamson, Trans. Faraday Soc., 47, 735 (1951).
- C. Bawn, T. P. Hobin, L. Raphael, Proc. Roy. Soc., 273A, 313 (1956).
- C. Bawn, J. Jolley, там же, 237A, 297 (1956).
- C. Bawn, Disc. Faraday Soc., 14, 181 (1953).
- В. К. Цыковский, Н. А. Киселева, Ж. прикл. химии, 23, 1001 (1950).
- Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, 29, 710 (1955).
- Л. С. Вартаниян, Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, там же, 30, 665 (1956).
- Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, там же, 30, 2327 (1956).
- Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, там же, 30, 2499 (1956).
- Е. Т. Денисов, там же, 32, 1289 (1958).
- Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, Л., 1934.
- Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль, Усп. химии 26, 416 (1957).

15. G. Russel, Chem. Ind., **49**, 1483 (1956).
16. N. Ota, T. Tesuka, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **57**, 641 (1954).
17. A. E. Woodword, R. B. Mesgobian, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6189 (1953).
18. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Усп. химии, **27**, 365 (1958).
19. Е. Т. Денисов, ЖФХ, **33**, 1198 (1959).
20. J. Brook, J. Matthews, Disc. Faraday Soc., **10**, 298 (1951).
21. Е. Т. Денисов, Кандидатская диссертация, МГУ (1956).
22. J. Wibaut, A. Strong, Proc. Koninkl. Akad. van Wetenschap, **54B**, 102 (1951).
23. R. Lombard, L. Rommert, Bull. soc. chim., **1956**, 36.
24. Б. Г. Фрейдин, Ж. прикл. химии, **30**, 768 (1957).
25. N. Ota, T. Tezuka, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **57**, 723 (1954).
26. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, М. И. Маркин, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, **33**, 213 (1959).
27. Д. Г. Кнорре, Л. Г. Чучукина, Н. М. Эмануэль, там же, **33**, 877 (1959).
28. Г. Д. Любарский, М. Я. Каган, там же, **6**, 551, (1935).
29. R. Lombard, A. Kohler, Bull. soc. chim., **1954**, 639.
30. F. Haber, J. Weiss, Naturwiss., **20**, 948 (1932).
31. J. H. Baxendale, M. G. Evans, G. S. Park, Trans. Faraday Soc., **42**, 155 (1946).
32. M. S. Kharasch, F. S. Arimoto, W. Nudenberg, J. Org. Chem., **16**, 1556 (1951).
33. J. W. Fordham, H. L. Williams, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4465 (1950); **73**, 1634 (1951).
34. R. G. Orr, H. L. Williams, Can. J. Chem., **30**, 985 (1952).
35. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, М. И. Маркин, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, **33**, 398 (1959).
36. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **123**, 123 (1958).
37. G. L. Banks, A. J. Chalk, J. E. Danson, J. F. Smith, Nature, **174**, 274 (1954).
38. A. J. Chalk, J. F. Smith, Trans. Faraday Soc., **53**, 1214 (1957).
39. А. Корсун, Дипломная работа, ИХФ, 1958.
40. J. A. Sharp, J. Chem. Soc., **1957**, 2026.
41. С. Ваип, А. White, там же, **1951**, 343.
42. G. Hargraves, L. H. Sutcliffe, Trans. Faraday Soc., **51**, 786 (1955).
43. С. Ваип, А. Pennington, C. Tipper, Disc. Faraday. Soc., **10**, 282 (1951).
44. С. Ваип, J. Sharp, J. Chem. Soc., **1957**, 1854.
45. N. Uri, Nature, **177**, 1177 (1956).
46. J. Wibaut, A. Strong, Proc. Koninkl. Akad. van Wetenschap., **55B**, 207 (1952).
47. A. J. Chalk, J. F. Smith, Trans. Faraday Soc., **53**, 1235 (1957).
48. H. Cooper, H. Melville, J. Chem. Soc., **1951**, 994.
49. R. Watson, T. Tom, Ind. Eng. Chem., **41**, 918 (1939).
50. N. Uri, Chem. Rev., **50**, 375 (1952).
51. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, изд-во АН СССР, М., 1958.
52. P. George, E. Rideal, A. Robertson, Proc. Roy. Soc., **185A**, 283 (1946).
53. L. Kalenbergs, J. Phys. Chem., **6**, 1 (1902).
54. S. M. Nelson, R. C. Pink, J. Chem. Soc., **1954**, 4412.
55. E. P. Martin, R. C. Pink, там же, **1948**, 1750.
56. V. D. Tughan, R. C. Pink, там же, **1951**, 1804.
57. S. M. Nelson, R. C. Pink, там же, **1952**, 1744.
58. Б. В. Ерофеев, А. И. Чирко, Уч. записки Белорус. ун-та, 1954, вып. 20, 17.
59. В. К. Цыковский, Окисление керосиновых фракций в присутствии различных катализаторов, Гостехиздат, Л., 1951.
60. P. George, A. Robertson, Trans. Faraday Soc., **42**, 217 (1946).
61. Б. В. Ерофеев, А. И. Чирко, Уч. записки БГУ, 1955, вып. 24, 31.
62. Б. В. Ерофеев, А. И. Чирко, Уч. записки БГУ, 1956, вып. 29, 3, 15.
63. Б. В. Ерофеев, А. И. Чирко, Л. Н. Сорокина, Уч. записки БГУ, 1954, вып. 20, 3.
64. А. И. Чирко, В. П. Мардыкин, Уч. записки БГУ, 1956, вып. 29, 23.
65. Н. М. Эмануэль, сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 117.
66. Н. С. Ениколопян, Г. П. Конарёва, Изд. АН СССР, ОХН, **1966**, 419.
67. В. И. Уризко, М. В. Поляков, ДАН, **95**, 1239 (1954).
68. И. В. Березин, Б. Г. Дзантиев, Н. Ф. Казанская, Л. Н. Синочкина, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, **31**, 554 (1957).
69. Л. С. Вартанян, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, там же, **30**, 862 (1956).
70. G. Rassel, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2977 (1957); **80**, 4987, 4997 (1958).
71. G. Rassel, J. Org. Chem., **24**, 300 (1959).
72. C. Walling, M. F. Mayahi, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1485 (1959).
73. L. Bateman, G. Gee, Proc. Roy. Soc., **195A**, 391 (1948).