

УДК 541.124—13

## СОПРЯЖЕННЫЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

*Нагиев Т. М.*

Проанализированы результаты основных работ, посвященных исследованию химического сопряжения в реакциях окисления различных субстратов перекисью водорода в газовой фазе. Рассмотрены общие признаки механизма химического сопряжения при окислении перекисью водорода в газовой и жидкой фазах.

Библиография — 81 ссылка.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1654
II. Химическое сопряжение в реакциях окисления перекисью водорода в газовой фазе . . . . .	1655
III. Химическое сопряжение в реакциях жидкофазного окисления перекисью водорода . . . . .	1668
IV. Свойство перекиси водорода индуцировать химические реакции окисления и новые области ее возможного применения . . . . .	1670

### I. ВВЕДЕНИЕ

Многие практически важные реакции прямого окисления различных субстратов молекулярным кислородом не отвечают требованиям сегодняшнего дня, поскольку практически все существующие в настоящий момент технологические процессы протекают с низкой селективностью.

В создании современных химико-технологических процессов окисления все большее значение приобретает использование химически связанных форм кислорода ( $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $ROOH$  и т. д.) и принципов протекания сопряженных процессов.

Внимание к исследованиям в области сопряженных цепных реакций окисления сильно возросло благодаря трудам академика Н. М. Эмануэля и его школы [1, 2], в которых впервые им сформулирована концепция о радикальных формах сопряжения химических реакций: «...радикалы, генерируемые одной из реакций, протекающих в системе, выступают в качестве активных реагентов для другой реакции, которая в этих условиях сама по себе практически не идет».

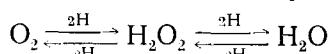
Это положение лежит в основе механизма сопряженного окисления различных субстратов перекисью водорода.

В обзоре рассматриваются реакции сопряженного окисления перекисью водорода, в которых показано, что  $H_2O_2$  может эффективно использоваться как для открытия новых химических реакций, так для интенсификации и упрощения технологий важных в практическом отношении процессов окисления.

Перекись водорода находит разнообразное применение и ее производство в мире оценивается сотнями тысяч тонн.

Применение  $H_2O_2$  в промышленности в большинстве случаев привело к улучшению качества продукции, снижению ее себестоимости, уменьшению загрязнения окружающей среды, росту производительности, упрощению технологии и т. д.

Благодаря промежуточному положению в редокс-триаде

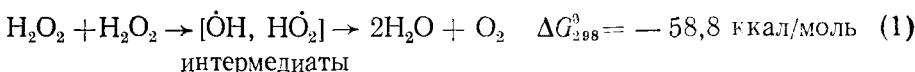


$H_2O_2$  обладает двойственной реакционной способностью и, в зависимости от характера субстрата может выступать и как донор, и как акцептор электронов.

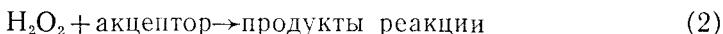
Исследования реакций с участием  $\text{H}_2\text{O}_2$  касались главным образом методов получения, механизма гомогенного и гетерогенного распада  $\text{H}_2\text{O}_2$ , использования  $\text{H}_2\text{O}_2$  в качестве инициатора полимеризации, окислителя для органических субстратов в жидкой фазе с использованием в качестве катализаторов соединений переходных металлов или ферментов. Практически полностью отсутствовали до недавнего времени работы по использованию  $\text{H}_2\text{O}_2$  в качестве окислителя в газовой фазе.

## II. ХИМИЧЕСКОЕ СОПРЯЖЕНИЕ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Использование перекиси водорода в качестве окислителя в газовой фазе (как будет показано ниже) позволяет эффективно окислять ароматические соединения, спирты, галогенсодержащие соединения [3] и даже азот [4]. При этом предполагается, что окисление обусловлено наличием химического сопряжения [5, 6]. В качестве первичной реакции в этом случае выступает реакция:



Образующиеся в этой реакции свободные радикалы  $\text{HO}\cdot$  приводят к окислению субстрата согласно суммарному уравнению:



Перекись водорода в системе  $\text{H}_2\text{O}_2$  — акцептор —  $\text{H}_2\text{O}$  трансформируется в активную форму в виде радикала —  $\text{HO}\cdot$  (в нем сохраняются акцептор-донарные свойства  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), который является переносчиком индуцирующего действия первичной реакции на вторичную. Радикал —  $\text{HO}\cdot$  как бы является веществом-посредником между сопрягаемыми реакциями, а «активный кислород», входящий в его состав отвечает за селективное окисление [6].

### 1. Сопряженное дегидрирование различных субстратов перекисью водорода

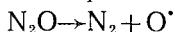
Экспериментальные исследования по обнаружению химического сопряжения в реакциях окисления перекисью водорода в газовой фазе, отраженные в работах [6, 7] проводили в проточной системе, в интегральном реакторе (режим идеального вытеснения), конструкция которого обеспечивала ввод  $\text{H}_2\text{O}_2$  в реакционную зону.

Для того, чтобы решить вопрос о том, какая из частиц является ответственной за окисление в системе  $\text{RH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$  в качестве модельной была выбрана реакция сопряженного дегидрирования этилбензола 15%-ным водным раствором перекиси водорода и молекулярным кислородом. Для сравнения результатов  $\text{O}_2$  подавали в количестве, эквивалентном его содержанию в 15%-ном водном растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$  [7, 8].

Опыты по сопряженному дегидрированию этилбензола (ЭТБ) в интервале 580—620°C показали, что применение перекиси водорода способствует достижению высоких выходов стирола. В расчете на введенный и на прореагировавший ЭТБ при 620°C составляет соответственно 39,3 и 90 масс.%. Причем, в конце реакции не были обнаружены продукты уплотнения (ПУ), а из летучих продуктов наблюдали в основном образование  $\text{CO}_2$  в количествах, не превышающих 1 масс.%.

При дегидрировании этилбензола молекулярным кислородом выходы стирола значительно ниже (8—10 масс.%), чем в первом случае, и на стенках кварцевого реактора наблюдается образование продуктов уплотнения в количестве до 1,7 масс.%. Кроме того, количество  $\text{O}_2$  в газообразных продуктах достигает 80 об.%, в то время как в газообразных продуктах сопряженного дегидрирования перекисью водорода молекулярный кислород отсутствует. Таким образом, дегидрирующим

агентом в системе является перекись водорода, т. е. реакция сопряженного дегидрирования перекисью водорода протекает по механизму, принципиально отличному от механизма высокотемпературного окисления молекулярным кислородом. Хотя само по себе образование атома кислорода при разложении  $H_2O_2$  в углеводородной среде под влиянием гетерогенного фактора маловероятно, но чтобы исключить возможное участие атомов  $O_2$  в дегидрировании, в качестве источника атомов кислорода была использована реакция распада закиси азота [9]:



Степень разложения  $N_2O$  в присутствии бутана и циклогексана при  $500-600^\circ C$  составляет 25 и 30 моль % соответственно [10, 11]. Это свидетельствует о том, что разложение  $N_2O$  не зависит от наличия в среде углеводородов.

Наряду с непредельными соединениями, в продуктах превращения  $C_4H_{10}$  найдено большое число побочных продуктов ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ). Дегидрирование  $C_6H_{12}$  в присутствии  $H_2O_2$  также характеризуется значительно более высокой селективностью при больших глубинах превращения, чем реакция в присутствии  $N_2O$ , где единственной активной промежуточной частицей является атомарный кислород (см. табл. 1) [11, 23].

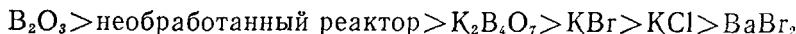
Таблица 1

**Сопряженное дегидрирование циклогексана с участием перекиси водорода и закиси азота [11, 23]**

Система	$C_6H_{10}$ , масс.%	$C_6H_4$ , масс.%	$C_6H_6$ , масс.%	Селективность, %
$C_6H_{12} + H_2O_2$	20	4	3	98
$C_6H_{12} + N_2O$	9	2	7	80

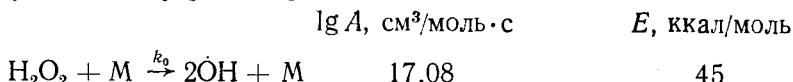
Таким образом, дегидрирование перекисью водорода протекает по механизму, отличному от механизма окислительного дегидрирования молекулярным кислородом и закисью азота. Следовательно, участие атома кислорода в реакции сопряженного окисления субстрата перекисью водорода в качестве активного центра реакции маловероятно и элементарные реакции с его участием в механизме процесса не должны рассматриваться. Правомерность такого вывода подтверждается также исследованием реакции дегидрирования бутана, как перекисью водорода, так и закисью азота [10].

Для того, чтобы установить возможность влияния поверхности на характер взаимодействия  $H_2O_2$  с углеводородами, сопряженное дегидрирование различных алкилбензолов было исследовано в реакторах, обработанных неорганическими солями [12]. Результаты этих опытов свидетельствуют о том, что во всех случаях реакция проявляет значительную чувствительность к характеру поверхности реактора. Выход целевых продуктов растет в ряду:



Полученные результаты коррелируют с данными [13], в которых показано, что кварцевая поверхность, обработанная солями металлов, влияет на скорость гибели радикалов  $HO_2^\bullet$  и уменьшается в том же ряду солей. Это свидетельствует о том, что поверхности, наиболее активные в реакции обрыва цепи за счет гибели  $HO_2^\bullet$  наименее благоприятны для реализации в них сопряженного дегидрирования углеводородов.

С этой точки зрения представляет интерес кинетическая оценка распада  $H_2O_2$  на свободные радикалы  $HO_2^\bullet$  и  $\dot{OH}$ . Разложение  $H_2O_2$  в газовой фазе является достаточно хорошо изученным и протекает по следующему механизму [14—16]:



$\text{H}_2\text{O}_2 + \dot{\text{O}}\text{H} \xrightarrow{k_1} \text{HO}_2^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}$	13,0	1,8
$\text{HO}_2^{\cdot} + \text{стенка} \xrightarrow{k_2} \text{HO}_{2\text{адс}}$	1,0	8,2
$\dot{\text{O}}\text{H} + \text{стенка} \xrightarrow{k_3} \text{OH}_{\text{адс}}$	0,3	7,0

где  $M$  — число всех молекул в реакционном объеме;  $A$  — предэкспоненциальный множитель.

В соответствии с этой схемой

$$\frac{[\text{HO}_2^{\cdot}]}{[\dot{\text{O}}\text{H}]} = \frac{k_1}{k_2} [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (3)$$

что позволяет произвести оценку соотношения концентраций активных центров в системе.

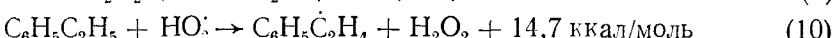
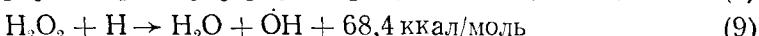
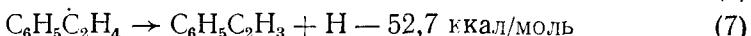
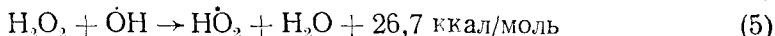
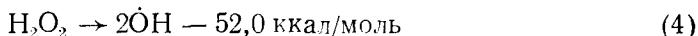
Обычно в условиях эксперимента [4] соотношение (3) лежит в пределах  $10^3 \div 10^7$ , т. е. в газовой фазе концентрация радикала  $\text{HO}_2^{\cdot}$  на много порядков выше, чем  $\dot{\text{O}}\text{H}$ .

Таким образом, дегидрирование в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  очевидно протекает по свободнорадикальному механизму и скорость процесса в основном определяется концентрацией  $\text{HO}_2^{\cdot}$  в системе.

Механизм дегидрирования перекисью водорода можно проиллюстрировать несколькими примерами.

Кинетические закономерности и выход продуктов дегидрирования ЭТБ перекисью водорода [7, 17] в интервале температур 500—600° С, при объемных скоростях подачи этилбензола 0,2—0,8 ч<sup>-1</sup>, и соотношениях  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 : \text{H}_2\text{O}_2$  в интервале от 1:1 до 1:4 зависят от отношения площади поверхности ( $S$ ) к объему ( $V$ ). В оптимальных условиях выход стирола достигает 40 масс.% при селективности 90 масс.%.

Механизм процесса включает следующие элементарные стадии [17]:



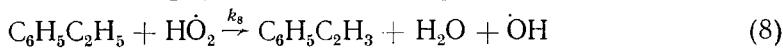
Эта схема учитывает три направления цепного образования стирола в системе  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .

Образующийся в элементарной стадии (4) гидроксильный радикал расходуется в объеме по двум возможным реакциям (5) и (6). Из сопоставления кинетических параметров элементарных стадий (5) и (6), энергии активации которых соответственно равны 1÷2 [14] и 5÷8 ккал/моль [18] видно, что скорость реакции (5) значительно выше скорости реакции (6). Поэтому в системе  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$  из двух путей расходования  $\dot{\text{O}}\text{H}$  наиболее вероятной является стадия (5). Следует обратить внимание на то, что образование углеводородных радикалов за счет реакции  $\text{RH} + \dot{\text{O}}\text{H} \rightarrow \text{R} + \text{H}_2\text{O}$  привело бы на последующих этапах развития процесса к образованию новых свободных радикалов типа  $\text{RO}^{\cdot}$  и  $\text{RO}_2^{\cdot}$ . В результате их превращения следовало ожидать появления среди продуктов реакции наряду с непредельными соединениями также кислородсодержащих веществ и продуктов окислительного крекинга [19]. Однако в продуктах дегидрирования этилбензола органические кислородсодержащие соединения отсутствуют; в области относительно

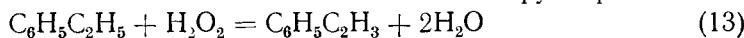
низких выходов стирола (около 20 масс.%) продукты окислительного крекинга также не обнаруживаются [7].

Учитывая это обстоятельство, можно полагать [17], что наиболее вероятной является элементарная реакция (8). Действительно, энергия активации стадии (10) как правило  $E_{10} > 12,5$  ккал/моль ( $\lg A_{10} = -9,4 \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ ) [20], а для стадии (8) — по данным [17, 21],  $E_8$  не более 11,0 ккал/моль ( $\lg A_8 = 9,6 \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ ). Для реакций обрыва цепей за счет гибели свободных радикалов  $\text{OH}^\cdot$  и  $\text{HO}_2^\cdot$  на стенках кварцевого реактора были определены вероятности их захвата [13, 17]:  $\epsilon_{\text{он}} = 0,5 \cdot 10^{-6}$  и  $\epsilon_{\text{но}_2} = 0,2 \cdot 10^{-5}$ .

Таким образом, оценка скоростей элементарных стадий (4)–(12) позволяет предположить, что процесс сопряженного дегидрирования представляет собой неразветвленную цепную реакцию, в которой продолжение цепи включает две стадии:



— брутто-реакция



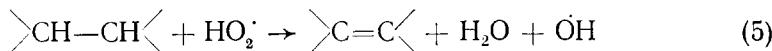
На основании предложенного механизма с помощью метода стационарных концентраций в [21] было получено кинетическое уравнение скорости реакции, адекватно описывающее экспериментальные данные в интервале температур 500–620° С:

$$-\frac{d[\text{ЭТБ}]}{dt} = k_{\text{эфф}} [\text{ЭТБ}] [\text{H}_2\text{O}_2]$$

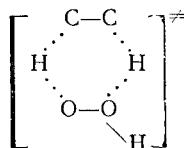
$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_3 k_8}{k_{11}} = 0,35 \cdot 10^{16} \exp(-55300/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{с}$$

Видно, что в выражение для  $k_{\text{эфф}}$  не входит константа скорости реакции (5) и таким образом, лимитирующей стадией продолжения цепи является реакция (8), идущая с участием  $\text{HO}_2^\cdot$ .

Дегидрирование этилбензола перекисью водорода (13) относится к числу сопряженных реакций, поскольку оно индуцируется реакцией разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  (первичная реакция). Оба процесса в системе являются сложными и протекают через общий промежуточный активный центр, радикал  $\text{HO}_2^\cdot$  [7, 22] и в механизме сопряженного дегидрирования центральное место занимает новая элементарная стадия:



Реакция идет через образование шестичленного переходного состояния



которое затем распадается с образованием  $\text{H}_2\text{O}$ , олефина и более активного, чем исходный  $\text{HO}_2^\cdot$ , свободного радикала  $\dot{\text{O}}$ .

Таким образом, совокупность проведенных теоретических и экспериментальных исследований приводит к новому химически конкретизированному механизму сопряженного дегидрирования, состоящего из первичной (индуцирующей) реакции разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  и вторичной (индуцируемой) реакции сопряженного дегидрирования [6].

Применение  $\text{H}_2\text{O}_2$  дает возможность эффективного осуществления реакции неполного дегидрирования циклогексана в циклогексен и циклогексадиен, которая в других условиях термодинамически затруднена [23].

Сопряженное дегидрирование циклогексана перекисью водорода может осуществляться в широком интервале температур ( $450 \div 630^\circ\text{C}$ ), при различных объемных скоростях подачи циклогексена ( $0,1 \div 1,0 \text{ ч}^{-1}$ ) и концентрациях  $\text{H}_2\text{O}_2$  от 5 до 30 масс.%. В оптимальных условиях  $580^\circ\text{C}$  при условном времени контакта  $\tau = 4,2$  с и объемном соотношении циклогексана к водному раствору  $\text{H}_2\text{O}_2$  (20 масс.%) равном 1:3, выходы циклогексана и циклогексадиена соответственно составляют 20 и 4 масс.% при селективности по двойным связям 97 масс.%.

На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые расходования циклогексана и накопления продуктов реакции при  $580^\circ\text{C}$ , из которых видно, что кинетические кривые накопления циклогексадиена и бензола имеют S-образный вид [23]. Эти кинетические данные свидетельствуют о том, что образование продуктов реакции (циклогексадиена и бензола) происходит путем последовательного дегидрирования более насыщенных аналогов. Таким образом, продукты реакции образуются в последовательных стадиях:

	$\lg A_{\text{эфф}}$ , $\text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	$E_{\text{эфф}}$ , ккал/моль
$\text{H}_2\text{O}_2 + \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_{12} \xrightarrow{k_{\text{эфф}}\phi_1} \text{C}_6\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \xrightarrow{k_{\text{эфф}}\phi_2} \text{C}_6\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_8 \xrightarrow{k_{\text{эфф}}\phi_3} \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O} \end{cases}$	24,95 23,95 22,86	63,0 53,0 49,0

Каждая из последовательных реакций, описываемая цепной неразветвленной схемой (4), (8) и (11), представляет собой комбинацию стадий зарождения, продолжения и обрыва цепей.

Система кинетических уравнений, адекватно описывающая экспериментальные данные имеет вид [24, 25]:

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{C}_6\text{H}_{12}]}{dt} &= k_{\text{эфф}}\phi_1 [\text{C}_6\text{H}_{12}] [\text{H}_2\text{O}_2] \\ -\frac{d[\text{C}_6\text{H}_{10}]}{dt} &= k_{\text{эфф}}\phi_1 [\text{C}_6\text{H}_{12}] [\text{H}_2\text{O}_2] - k_{\text{эфф}}\phi_2 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{C}_6\text{H}_{10}] \\ \frac{d[\text{C}_6\text{H}_8]}{dt} &= k_{\text{эфф}}\phi_2 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{C}_6\text{H}_{10}] - k_{\text{эфф}}\phi_3 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{C}_6\text{H}_8] \end{aligned}$$

Брутто-процесс дегидрирования хорошо описывается цепной радикальной схемой со следующими константами скорости взаимодействия  $\text{HO}_2^\cdot$  с циклогексаном и олефинами:

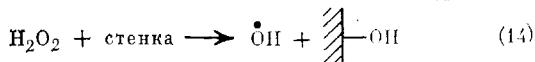
	$\lg A$ , $\text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	$E$ , ккал/моль
$\text{HO}_2^\cdot + \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_{12} \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_8 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{C}_6\text{H}_{10} & 11,65 \\ \text{C}_6\text{H}_8 & 10,65 \\ \text{C}_6\text{H}_6 & 9,86 \end{cases}$	$\begin{cases} 15,2 \\ 13,2 \\ 9,2 \end{cases}$

Высокая селективность процесса (95—99 масс.%), а также отсутствие кислородсодержащих продуктов реакции позволяет исключить ряд технологических операций, связанных с выделением значительного количества трудноразделяемых компонентов. Кроме того, высокая селективность позволяет полнее использовать сырьевые ресурсы.

Актуальной проблемой является синтез пиридиновых оснований и их производных, а также получения соответствующих N-окисей [26]. Реализация механизма химического сопряжения в реакции окисления 4-этилпиридина (4-ЭТП) перекисью водорода [27] привела к созданию нового способа получения 4-винилпиридина (4-ВНП) и N-окиси 4-винилпиридина. В полном кварцевом реакторе в интервале объемных скоростей подачи 4-ЭТП от 0,065 до  $0,783 \text{ ч}^{-1}$  и при соотношении 4-ЭТП и 20%-ного водного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  равном 1:3, реакция протекает с вы-

сокой селективностью вплоть до температуры 640° С. В оптимальных условиях (620° С) выход 4-ВНП составляет 20,9 масс. % при селективности 92 масс. %. В тех же условиях, в реакторе, заполненном кварцевыми гранулами, выход 4-ВНП значительно увеличивается и составляет 44,3 масс. % при селективности 96 масс. % (табл. 2) [28].

Рост выхода 4-ВНП при заполнении реакционной зоны гранулами кварцевого стекла вероятно связан с тем, что в изученных условиях в реакторе с кварцевой насадкой наряду с гомогенным распадом  $H_2O_2$  имеет место гетерогенное разложение:



При зарождении цепи по реакции (14) имеется выигрыш энергии по сравнению с гомогенной реакцией, равной теплоте образования связи  $M-OH$ . По-видимому, увеличение значения  $S/V$ -фактора при прочих равных условиях способствует увеличению концентрации активных центров и, следовательно, росту выхода целевого продукта.

Кинетические параметры брутто-реакции, а также стадии взаимодействия 4-ЭТП с  $HO_2^{\cdot}$  приведены ниже [29]:

	$\lg A$ , см <sup>3</sup> /моль·с	$E$ , ккал/моль
$4\text{-ЭТБ} + H_2O_2 = 4\text{-ВНП} + 2H_2O$	23,8	51,0
$4\text{-ЭТБ} + HO_2^{\cdot} \rightarrow 4\text{-ВНП} + H_2O + OH$	10,8	10,2

В жидкой фазе и в области низких температур  $H_2O_2$  может быть использована для N-оксидирования пиридиновых оснований, в качестве катализатора процесса в этом случае применяются органические кислоты и их ангидриды. Практический интерес представляет синтез N-окисей без использования катализатора, так как при этом добавляются ингредиенты, дающие трудновыводимые из системы продукты разложения.

Окисление 4-ЭТП перекисью водорода показало, что максимальный выход N-окиси 4-ВНП (рис. 2) [30] достигается при 300° С. В оптимальных условиях при этой температуре основным продуктом реакции является N-окись 4-ВНП, выход которой составляет 33 масс. % при селективности 98 %. Повышение температуры от 200 до 300° С способствует увеличению выхода N-оксида, вероятно, в связи с ростом скорости генерации активных центров при распаде  $H_2O_2$ . Дальнейшее увеличение температуры от 300 до 400° С приводит к снижению выхода селективности образования N-окиси 4-ВНП. При температуре 400° С образуется и лишь около 7 масс. % N-окиси.

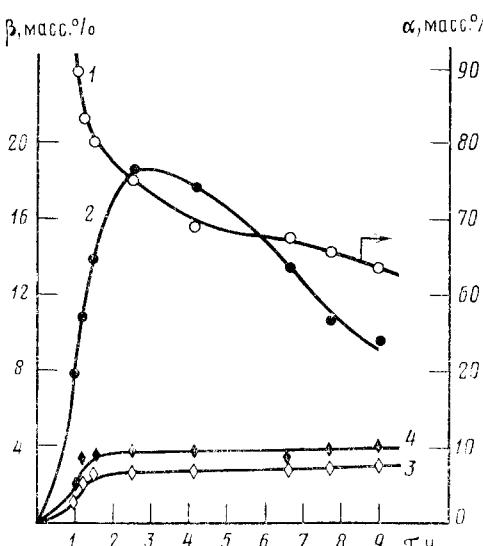


Рис. 1. Кинетические кривые расходования ( $\alpha$ ) циклогексана (1) и накопления ( $\beta$ ) циклогексена (2), циклогексадиена (3) и бензола (4) при сопряженном дегидрировании циклогексана;  $V_0=0,237$  ч<sup>-1</sup>, соотношение  $C_6H_{12}$ : 20%-ный водный раствор  $H_2O_2=1:3$  (по объему), 580° С,  $\tau$  — условное время контакта [23]

19,8 масс. % 4-ВНП; 9,1 масс. % пиридина  
В итоге этих исследований показано, что в зависимости от условий окисления реакцию сопряженного окисления 4-ЭТП перекисью водо-

Таблица 2

Влияние  $S/V$ -фактора на выход 4-ВНП [28]

$S/V$ -фактор, $\text{см}^{-1}$	Выход 4-ВНП (масс.%) в зависимости от температуры, $^{\circ}\text{C}$		
	600	620	640
Полный реактор $S/V = 0,8$	15,2	20,9	21,8
С кварцевой насадкой $S/V = 8,2$	39,1	44,3	46,7

да можно направить в сторону образования как 4-ВНП, так и N-окиси 4-ВНП.

Возможность сопряженного дегидрирования олефинов перекисью водорода была подтверждена на примерах дегидрирования пропилена в аллен и изоамиленов в изопрене [31, 32].

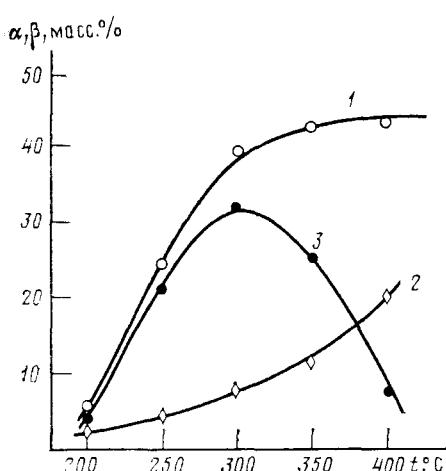


Рис. 2

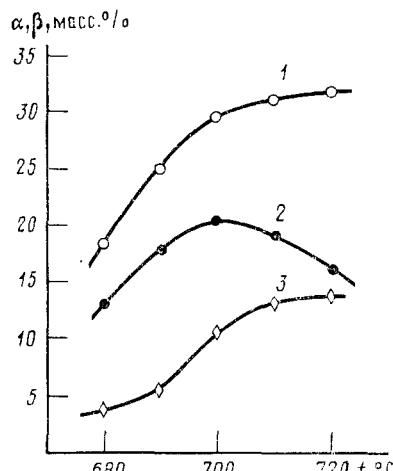


Рис. 3

Рис. 2. Влияние температуры на степень конверсии ( $\alpha$ ) 4-ЭТП (1), выходы ( $\beta$ ) 4-ВНП (2), N-окиси 4-ВНП (3) при сопряженном окислении 4-ЭТП;  $V_0 = 0,045 \text{ ч}^{-1}$ , [4-ЭТП] :  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 : 3$ , концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 30 масс.% [30]

Рис. 3. Влияние температуры на степень конверсии ( $\alpha$ ) пропилена (1), выходы аллена (2) и метилацетиlena (3) при сопряженном дегидрировании пропилена; время контакта  $0,045 \text{ с}$  [34]

Известный процесс окислительного дегидрирования пропилена в аллен в присутствии иода [33] при температуре  $625$ – $700^{\circ}\text{C}$  характеризуется малыми выходами аллена 3,6 масс.% и низкой селективностью его образования (6 масс.%). В случае сопряженного дегидрирования пропилена в оптимальных условиях (при  $700^{\circ}\text{C}$ ) выходы аллена и метилацетиlena составляют соответственно  $\sim 20$  масс.% и 10 масс.% [34] (рис. 3). С увеличением температуры выше  $700^{\circ}\text{C}$  выход метилацетиlena продолжает расти, в то время как выход аллена снижается.

Из рис. 4 можно сделать заключение, что сопряженное дегидрирование изоамиленов, близких по изомерному составу к промышленным фракциям, протекает с достаточно высоким выходом изопрена (25 масс.% при селективности 75 масс.%) [32]. Преимуществом этой реакции перед процессами окислительного каталитического дегидрирования изоамиленов [35], несмотря на относительно низкую селективность, является отсутствие эффекта торможения процесса продуктами реакции.

С практической точки зрения может представлять интерес сопряженное дегидрирование промышленных фракций дизопропилбензола, содержащих 57 масс.% *m*-дизопропилбензола и 34 масс.% *n*-дизопро-

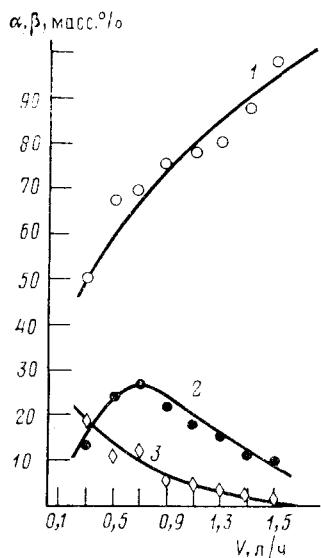


Рис. 4

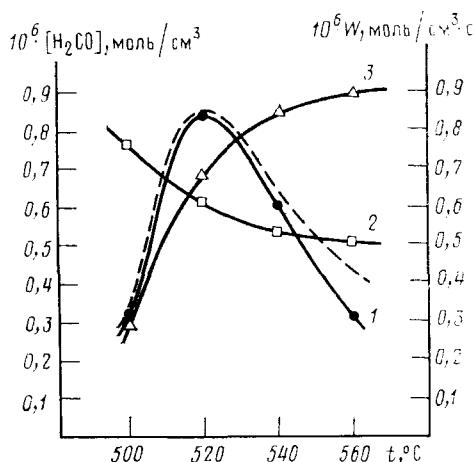


Рис. 5

Рис. 4. Влияние скорости подачи смеси изоамиленов с азотом ( $V_{\text{изо-}C_4H_{10}} : V_{N_2} = 1 : 10$ ) на селективность сопряженного дегидрирования (γ) (1) выход изопрена (2) и выход суммы побочных продуктов (3); скорость подачи 20%-ного водного раствора  $H_2O_2 = 0,185 \text{ мл/ч}$ , температура —  $553^\circ\text{C}$  [32]

Рис. 5. Зависимость концентрации  $H_2CO$  (1); скоростей накопления ( $W$ )  $HO_2^{\cdot}$  (2) и  $CH_3^{\cdot}$  (3) от температуры в процессе окисления метана перекисью водорода;  $[CH_4] : [25\%-ный водный раствор H_2O_2] = 1 : 1$ ; время контакта  $\tau = 1,2 \text{ с}$ ; пунктиром обозначена расчетная кривая для накопления  $H_2CO$  [50]

пилбензола [36]; выход *n*-дизопренилбензола в дегидрогенизате достигает 30 масс.%. Авторы [36], сравнивая полученные данные с результатами каталитического дегидрирования дизопропилбензола на катализаторе «Шелл-105» приходят к выводу, что выход и селективность процесса при сопряженном дегидрировании *n*-дизопропилбензола значительно выше.

Имеются также другие примеры получения олефинов, находящихся практическое применение методом сопряженного дегидрирования, на которых остановимся ниже.

В известной степени рост производства хлоролефинов [37] по существующей технологии ограничивается потерей хлора на побочные образования, поэтому разработку методов дегидрирования хлоралканов, свободных от этого недостатка, следует считать перспективной.

В этом плане представляет интерес окислительное дегидрирование хлористого этила воздухом над катализатором, состоящим из окиси хрома нанесенной на  $Al_2O_3$  [38]. Однако этот процесс характеризуется низким выходом и селективностью, так как при оптимальной температуре  $367^\circ\text{C}$  выход винилхлорида составляет 17 масс.% при конверсии 21 масс.%. Избежать некоторых из этих недостатков удается в результате разработки нового метода получения винилхлорида — сопряженным дегидрированием этилхлорида перекисью водорода [39]. В оптимальных условиях при температуре  $450^\circ\text{C}$  выход винилхлорида составляет 37,8 масс.% при конверсии 52 масс.%, что более чем в два раза превышает показатели процесса [38]. Следует иметь в виду, что галоин-алкены более сложного строения также могут быть синтезированы этим путем.

Оксилительное дегидрирование органических спиртов является относительно новым подходом в разработке промышленных процессов получения альдегидов и кетонов [40—42]. В этом отношении наиболее удачным с технологической точки зрения является способ получения аце-

тальдегида окислением этанола (при 350—490° С) в спиртово-воздушной смеси в присутствии расплавленной окиси ванадия или ванадатов щелочных металлов с промотирующими добавками сульфатов или хлоридов щелочных металлов в качестве катализатора [42]. Выход целевого продукта составляет 65,9 масс.% на пропущенный спирт, при конверсии 69,2 масс.%. Недостатком способа [42] является относительно низкий выход целевого продукта и усложнение процесса за счет использования дорогостоящего катализатора. С целью упрощения процесса и увеличения выхода продукта, окислительное дегидрирование  $C_2H_5OH$  в [43] было проведено с участием перекиси водорода по сопряженному механизму. В результате показано, что варьируя различные параметры реакции в интервале 450—550° С, без применения катализаторов можно достичь достаточно высоких выходов ацетальдегида (до 87 масс.% при селективности не ниже 97 масс.%).

Высокую эффективность применения  $H_2O_2$  в окислении спиртов также можно проиллюстрировать на примере дегидрирования вторичного бутилового спирта (2-БС) в метилэтилкетон (МЭК). В настоящее время процессы окислительного дегидрирования 2-БС в МЭК ведут с использованием в качестве катализаторов таких металлов, как золото и серебро [44, 45]; в интервале температур 520—600° С выход МЭК составляет от 70 до 85 масс.% при селективности 93—96 масс.%. Несмотря на высокую селективность и глубину превращения МЭК, наличие разнообразных побочных продуктов, таких как ацетальдегид, ацетон, диацетил,  $CO$ ,  $CO_2$ , создает дополнительные технологические трудности для выделения МЭК из реакционной среды.

При жидкофазном окислении 2-БС [46] хотя и удается отказаться от применения катализаторов из драгоценных металлов, тем не менее показатели процесса (выход МЭК 23,5 масс.% и селективность 79,4 масс.%) значительно уступают каталитическим процессам. Кроме того при 115—135° С для реализации процесса необходимо вести реакцию под давлением 9—20 атм, а также использовать инициирующие добавки для сокращения периода индукции. От большинства этих недостатков свободен процесс сопряженного дегидрирования 2-БС перекисью водорода, который позволяет повысить селективность до 99 масс.%, упрощает технологию процесса за счет проведения его при атмосферном давлении в отсутствии катализаторов и специальных добавок. Процесс осуществляется в газовой фазе при 460—560° С с выходом МЭК от 26 до 44 масс.%.

Возможность получения непредельных углеводородов и их производных путем сопряжения реакций разложения  $H_2O_2$  и дегидрирования органических соединений позволяет считать этот метод в определенной степени универсальным.

## 2. Сопряженное окисление метана в формальдегид перекисью водорода

В последнее десятилетие проводилось немало исследований, посвященных изучению процесса неполного окисления метана. Повышенный интерес к разработке этого метода обусловлен тем, что метан является практически неиссякаемым природным сырьем, возможность использования которого позволит полностью удовлетворить потребность народного хозяйства в метаноле и формальдегиде.

Исследование механизма окисления метана кислородом в присутствии  $H_2O_2$  в качестве незначительных добавок [47, 48] показало —  $H_2O_2$  обладает промотирующим действием в процессе образования формальдегида. В качестве промежуточных частиц в реакции образуются свободные радикалы  $HO_2^{\cdot}$  и  $CH_3O_2^{\cdot}$ , превращения которых приводят к образованию конечного продукта реакции —  $H_2CO$ . В этой реакции  $H_2O_2$  остается промежуточным продуктом и накапливается в весьма незначительных количествах [47]. Основным окисляющим агентом является молекулярный кислород и механизм окисления с добавками  $H_2O_2$  не от-

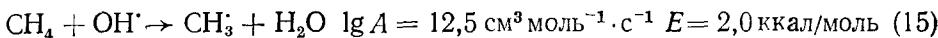
личается существенно от механизма окисления  $O_2$  в отсутствие  $H_2O_2$ .

В то же время окисление различных субстратов перекисью водорода в газовой фазе протекает по механизму, отличному от такового с участием молекулярного кислорода [48].

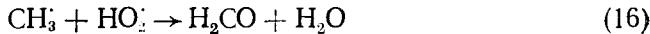
Окисление метана в формальдегид можно осуществить методом со-праженного окисления  $CH_4$  в присутствии  $H_2O_2$  с высокой эффективностью [49, 50].

Выход  $H_2CO$  при окислении  $CH_4$  перекисью водорода проходит через максимум с ростом температуры реакции (рис. 5) [50]. Такой характер зависимости видимо связан с тем, что  $H_2CO$  при температуре выше  $520^\circ C$  вступает во вторичные реакции. Максимальный выход  $H_2CO$  (39 масс.%) на пропущенный метан достигается при  $520^\circ C$ , при более высоких температурах  $H_2CO$  окисляется до  $CO$ . Содержание  $CO$  в продуктах реакции растет с ростом температуры.

В реакции окисления метана перекисью водорода важное значение приобретает реакция (15):



Концентрация  $HO_2 \cdot$  в системе  $H_2O_2 - H_2O - CH_4$  будет определяться соотношением скоростей протекания реакций (5) и (15). При мольном соотношении  $CH_4 : H_2O_2 = 1 : 1$ , соответствующем оптимальному условию получения формальдегида, имеем  $[HO_2 \cdot] / [OH] = 0,22 \cdot 10^4$  и скорости элементарных реакций (5) и (15) с учетом реакции (16)



практически равны и лежат в интервале  $(0,46 \div 0,60) \cdot 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup>с.

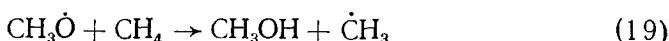
Следовательно, образующиеся в реакции (4) радикалы  $OH$  практически с одинаковой скоростью взаимодействуют с  $H_2O_2$  и  $CH_4$ .

В этом отношении, окисление  $CH_4$  перекисью водорода занимает особое место, так как в присутствии других соединений, например, этилбензола, циклогексана и др. соотношение концентрации  $[HO_2 \cdot] / [OH] \gg \gg 10^4$  [17], т. е. ведущим активным центром является  $HO_2 \cdot$ . В оптимальных условиях при окислении метана концентрации  $\dot{CH}_3$  и  $HO_2 \cdot$  связаны соотношением:  $[HO_2 \cdot] / [\dot{CH}_3] < 10^2$ . Это обстоятельство позволяет принять, что перекрестная рекомбинация по реакции (16) является основным путем образования  $H_2CO$ . Были рассмотрены [15] другие альтернативные пути образования формальдегида, такие как:

$$\begin{array}{ccc} lg A, & E, \\ \text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с} & \text{ккал/моль} \end{array}$$



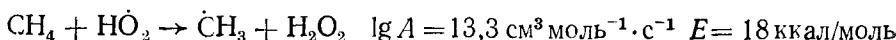
Элементарные стадии (17) и (18), по-видимому, не играют заметной роли, так как образование метоксильного радикала по реакции (17) должно было бы привести к накоплению в системе метанола по реакции (19), что не наблюдается [50].



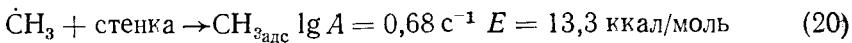
Добавки  $CH_3OH$  в систему  $CH_4 - H_2O_2 - H_2O$  приводят к однозначному заключению о том, что  $CH_3OH$  не является промежуточным продуктом в реакции селективного окисления  $CH_4$  перекисью водорода [50, 51].

В условиях селективного окисления  $CH_4$  перекисью водорода не наблюдалось также образования  $CO$  и  $CO_2$ , поэтому при относительно низких температурах и малых временах контакта в предполагаемом механизме окисления  $CH_4$  элементарные стадии их образования не учитывались.

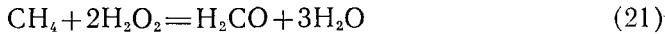
Кроме того в схему окисления не вошла и стадия (15)



в силу ее малой вероятности из-за высокого значения энергии активации. К элементарным реакциям (4), (5), (11), (12), (15) и (16) был добавлен еще обрыв цепи за счет гибели  $\dot{\text{CH}}_3$  [51]:



Итоговое уравнение сопряженной реакции окисления метана перекисью водорода с учетом этих стадий имеет следующий вид:



В результате этих исследований был предложен наиболее вероятный механизм, согласно которому химическое сопряжение между реакциями распада  $\text{H}_2\text{O}_2$  и окислением метана осуществляется за счет общих интермедиатов — свободных радикалов  $\dot{\text{OH}}$  и  $\dot{\text{HO}}_2$  [50].

На основании предлагаемого механизма образования  $\text{H}_2\text{CO}$  была составлена следующая система кинетических уравнений, адекватно описывающих экспериментальные данные (см. рис. 5) [50]:

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} &= k_{15} [\text{CH}_4] [\dot{\text{OH}}] \\ \frac{d[\dot{\text{OH}}]}{dt} &= 2k_4 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{M}] - k_5 [\text{H}_2\text{O}_2] [\dot{\text{OH}}] - k_{15} [\text{CH}_4] [\dot{\text{OH}}] - k_{12} [\dot{\text{OH}}] \\ \frac{d[\dot{\text{HO}}_2]}{dt} &= k_5 [\text{H}_2\text{O}_2] [\dot{\text{OH}}] - k_{16} [\dot{\text{CH}}_3] [\dot{\text{HO}}_2] - k_{11} [\dot{\text{HO}}_2]^2 \\ \frac{d[\dot{\text{CH}}_3]}{dt} &= k_{15} [\text{CH}_4] [\dot{\text{OH}}] - k_{16} [\dot{\text{CH}}_3] [\dot{\text{HO}}_2] - k_{20} [\dot{\text{CH}}_3] \end{aligned}$$

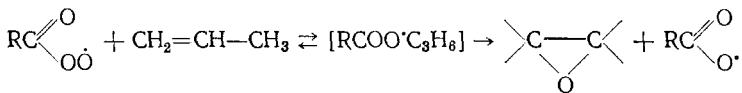
При расчете на основании [52] предполагали, что предэкспоненциальный множитель элементарной стадии (16)  $\lg A_{16} = \lg A_{17}$ . Энергию активации рекомбинации свободных радикалов принимали близкой к нулю.

В итоге этих исследований найдены условия селективного сопряженного окисления метана перекисью водорода в формальдегид и предложен механизм процесса.

### 3. Сопряженное окисление пропилена перекисью водорода

Катализитическое эпоксидирование олефинов связанным кислородом ( $\text{ROOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , надкислоты) в жидкой фазе послужило предметом обстоятельный обзора [53], в котором можно почерпнуть подробные сведения о кинетике и механизме гомогенного катализа этих процессов в присутствии соединений V и VI групп.

Заслуживает внимания одностадийный метод получения окисей олефинов при сопряженном окислении олефинов с другими, более легко окисляющимися органическими соединениями — альдегидами, кетонами и т. д. [2, 54]. Для эпоксидирования олефина в такой системе используется активный кислород перекисных радикалов.



В этих работах была показана принципиальная возможность эпоксидирования олефинов перекисными радикалами, простейший представитель которых радикал  $\dot{\text{HO}}_2$ .

В последние годы с целью осуществления селективного окисления пропилена в качестве окислителя из соображений стоимости и доступности все чаще используется  $\text{H}_2\text{O}_2$  [55]. Для прямого эпоксидирования в жидкой фазе перекись водорода, однако, малореакционноспособна и поэтому необходимо использовать различные способы ее активации, такие, например, как реакция с карбоновыми кислотами или с некоторыми неорганическими ангидридами, сопровождающиеся образованием

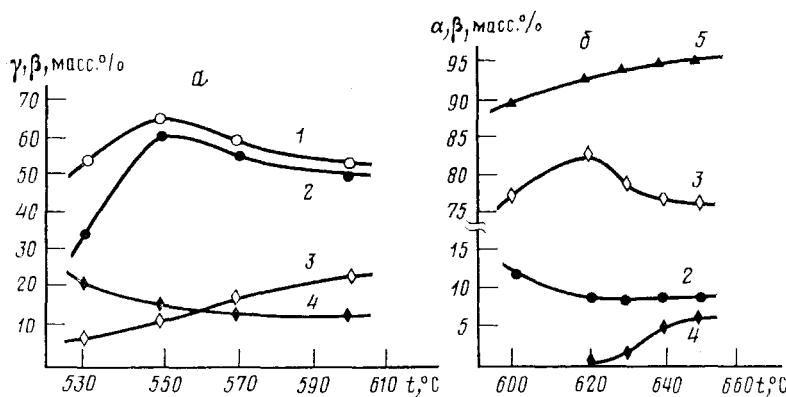


Рис. 6. Зависимость селективности ( $\gamma$ ) (1) и выхода ( $\beta$ ) (2) оксида пропилена, а также выходов акролеина (3), побочных продуктов (4) и расход пропилена ( $\alpha$ ) (5) при сопряженном окислении перекисью водорода; а) 30 масс.-%  $H_2O_2$ ,  $V_{H_2O_2} = 1,3$  мл/ч,  $V_{C_3H_6} = 150$  см<sup>3</sup>/ч; б) 10 масс.-%  $H_2O_2$ ,  $V_{H_2O_2} = 3,78$  мл/ч,  $V_{C_3H_6} = 900$  см<sup>3</sup>/ч [59]

активных соединений. Можно привести исследования [56, 57], в которых в качестве эпоксидирующего реагента используются надкислоты, образующиеся при взаимодействии  $H_2O_2$  с муравьиной и уксусной кислотами. В этом плане наиболее интересными представляются реакции эпоксидирования олефинов надкислотами в момент их образования из ангидрида кислот и  $H_2O_2$ . В образовании окисей олефинов при взаимодействии олефинов в ряду окислов Ti, W, V, Ge, Mo, U и Ru, используемых в качестве катализаторов, наиболее эффективным катализатором является окислы вольфрама или вольфрамовая кислота, образующиеся при взаимодействии окислов с  $H_2O_2$  [58].

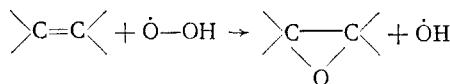
Одним из нетривиальных путей синтеза таких важных продуктов, как окись пропилена, акролеин и аллен является газофазное окисление пропилена перекисью водорода по сопряженному механизму [31, 59].

Успехи в области исследования механизма газофазного и жидкофазного окисления углеводородов позволяют четко обозначить рамки реализации определенного пути реакции в зависимости от конкретных условий ее проведения [60].

Так, взаимодействие пропилена с перекисью водорода в зависимости от условий процесса (температуры, времени контакта, соотношения компонентов, концентрации  $H_2O_2$ , S/V-фактора) может приводить либо к эпоксидированию пропилена, либо к его окислению до акролеина, либо к сопряженному дегидрированию.

В интервале 500–580°C протекает в основном реакция сопряженно-го эпоксидирования пропилена перекисью водорода (рис. 6) и в оптимальных условиях выход пропиленоксида в среднем достигает 50 масс.-% [59].

Как уже отмечалось, при газофазном сопряженном окислении перекисью водорода в проточной системе и стационарном режиме концентрация  $H\dot{O}_2$  на несколько порядков выше  $\dot{O}H$ . Этот факт, а также данные [53] по эпоксидированию олефинов алкилперекисными радикалами позволяют предположить, что эпоксидирование олефинов радикалами  $H\dot{O}_2$  в газовой фазе осуществляется за счет реакции:

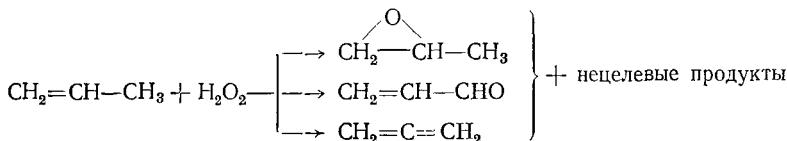


Известно, что скорость эпоксидирования алкилперекисными радикалами определяется их строением. В случае эпоксидирования пропилена перекисью водорода в газовой фазе при 500–580°C и времени контакта  $\tau=4,4$  с, активность  $H\dot{O}_2$  в качестве эпоксидирующей частицы превышает активность  $R\dot{O}_2$ .

Промежуток между 580 и 600°С является переходной областью, в которой одновременно с эпоксидированием пропилена с соизмеримой скоростью идет реакция окисления последнего в акролеин. При 600—640°С и  $\tau=1,2$  с основным продуктом реакции является акролеин и его выход может достигать 80 масс. %.

Повышение температуры выше 680°С и  $\tau=0,045$  с приводит к образованию аллена и метилацетиlena за счет сопряженного дегидрирования пропилена (рис. 3) и в оптимальных условиях выход этих продуктов составляет соответственно  $\sim 20$  масс. % и  $\sim 10$  масс. % [34].

Таким образом, сопряженное окисление пропилена в зависимости от условий может протекать в трех преимущественных направлениях:



В этой системе, как и в рассмотренных выше реакциях окисления перекисью водорода, химическое сопряжение осуществляется согласно схемам (1) и (2) [6].

Таким образом, могут быть обозначены границы различных механизмов сопряженного окисления пропилена перекисью водорода в зависимости от условий (температура и время контакта), а также показаны переходные области механизмов эпоксидирования и мягкого окисления.

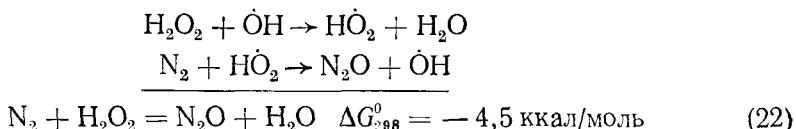
#### 4. Сопряженная окислительная фиксация перекисью водорода

В настоящее время проблема связывания атмосферного азота может быть решена путем как восстановительной [61, 62], так и окислительной фиксации. Известно несколько реакций окисления  $\text{N}_2$  в жестких условиях, например, окисление  $\text{N}_2$  кислородом в электрической дуге, плазме и под воздействием ионизирующего излучения [63]. Реакция прямого окисления  $\text{N}_2$  кислородом эндотермична и ее реализация требует значительных энергозатрат при невысоких выходах. В связи с этим представляют большой интерес разработка таких азотфикссирующих систем, в которых будут использованы принципы протекания сопряженных реакций.

Использование этих принципов в реакции окисления  $\text{N}_2$  перекисью водорода позволит новым путем осуществить азотфиксацию в сравнительно мягких для подобного типа реакций условиях.

Окисление азота перекисью водорода в проточном интегральном реагенте [64—66] позволяет получать выход связанного азота около 19 масс. % [68].

Механизм окисления элементарного азота перекисью водорода до  $\text{N}_2\text{O}$  включает стадию взаимодействия  $\text{N}_2$  с  $\text{HO}_2$ -радикалом, образующимся при распаде  $\text{H}_2\text{O}_2$  [69]:

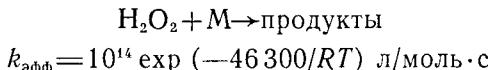


Идентификация зонис азота производилась с помощью методов масс-спектрометрии и газоадсорбционной хроматографии. Водную часть продуктов реакции, в которой предполагалось наличие азотсодержащей кислоты анализировали с помощью масс-спектрометрического метода и качественной реакции с  $\text{AgNO}_3$  [67], хотя последняя и не исключает возможность образования неизвестных форм связанного азота, которые реагируют с  $\text{AgNO}_3$ , давая осадок.

Эффективная константа скорости реакции (22), определенная из экспериментальных данных [70].

$$k_{22} = 10^{14,16} \exp(-45700/RT) \text{ л/моль}\cdot\text{с}$$

Константа скорости второго порядка для  $\text{H}_2\text{O}_2$ , вычисленная из брутто-уравнения:



Предложенный механизм позволяет получить закономерности, адекватные экспериментальным данным в интервале температур 450—600° С при концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  в водном растворе 15—30 масс. % и скоростях подачи: азота от 1 до 5 л/ч,  $\text{H}_2\text{O}_2$  от 8 до 24 мл/ч [71].

При 450° С единственным продуктом является закись азота, причем количество ее составляет 4 масс. % в расчете на исходный азот. Начиная с 500° С наблюдается образование связанного азота и в водной части продуктов реакции, вероятно в виде азотсодержащих кислот, количество которых с увеличением времени контакта растет примерно до 0,1 масс. %.

Таким образом, в результате этих исследований обнаружена новая азотфикссирующая система, позволяющая в окислительной среде, благодаря наличию химической индукции связывать молекулярный азот. Отличительной особенностью сопряженной окислительной фиксации  $\text{N}_2$  перекисью водорода является то, что процесс протекает в относительно мягких условиях по сравнению с другими подобными реакциями (при атмосферном давлении и температурах значительно ниже, чем те, которые обычно требуются для окисления азота кислородом).

Биологическая фиксация молекулярного азота допускает возможность двух различных путей его активирования на самых первых этапах его фиксации: с одной стороны — путем восстановления, с другой — путем окисления [71]. Однако нет никаких доказательств в пользу окислительной фиксации на начальных этапах, хотя она в энергетическом отношении более выгодна.

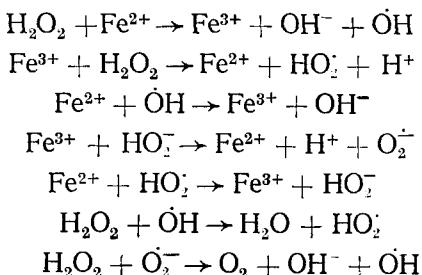
На начальных этапах биохимической фиксации  $\text{N}_2$ , согласно Беррису и Вильсону, имеет место следующий механизм [71]:



В этой схеме, в ее окислительной части неясным остается вопрос об образовании закиси азота. Однако благодаря свойству перекиси водорода индуцировать химические реакции удалось осуществить окислительную фиксацию  $\text{N}_2$  в  $\text{N}_2\text{O}$  по энергетически выгодному пути. Все эти исследования позволяют по-новому поставить вопрос, связанный с выяснением механизма биологической фиксации  $\text{N}_2$ , а также дополнить новым аспектом азотный цикл.

### III. ХИМИЧЕСКОЕ СОПРЯЖЕНИЕ В РЕАКЦИЯХ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Катализитический распад  $\text{H}_2\text{O}_2$  в жидкой фазе в присутствии солей двухвалентного железа, открытый Фентоном [72], описывается следующим стадийным механизмом [73]:

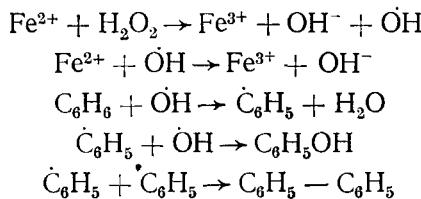


В качестве катализаторов распада  $H_2O_2$  могут быть также использованы соли меди, хрома, ванадия, кобальта и других переходных металлов.

Каталитическая генерация радикалов  $\cdot OH$ , происходящая благодаря попеременному чередованию стадий окисления и восстановления ионов двух- и трехвалентного железа, позволяет получить свободные радикалы при температурах значительно более низких, чем при термическом гомолизе.

Образующиеся в реакции свободные радикалы могут взаимодействовать практически с любыми органическими соединениями в кислых растворах [74].

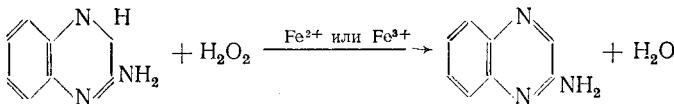
Рассмотрим реакцию окисления бензола в водном растворе перекиси водорода в фентоновской системе, которая приводится как классический пример сопряженных процессов [5]. Добавление соли двухвалентного железа в систему  $C_6H_6 - H_2O_2 - H_2O$  приводит к окислению бензола до фенола и дифенила согласно следующему механизму:



В этой системе явление индукции обусловлено тем, что обе реакции — окисления  $C_6H_6$  и  $Fe^{2+}$  — идут через общие промежуточные частицы — свободные радикалы  $\cdot OH$  [5].

Как уже отмечалось выше, ионы  $Fe^{2+}$  являются эффективными катализаторами распада  $H_2O_2$ , поэтому химическое сопряжение в этой системе не будет отличаться от описанного в предыдущем разделе [6].

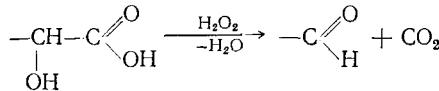
С помощью  $H_2O_2$  в присутствии следов ионов железа сравнительно легко осуществляется дегидрирование 2-амино-3,4-дигидроиноксалина в 2-аминохиноксалин [75]:



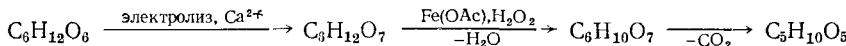
Дегидрирование осуществляется за счет взаимодействия свободных радикалов  $\cdot OH$  с  $H(3)$  и  $H(4)$  атомами водорода 2-амино-3,4-дигидроиноксалина. Не исключена возможность того, что ионы железа дополнитель но активируют молекулу субстрата.

В реакции расщепления углеводов по Руффу [76] также, по-видимому, важную роль играют свободные радикалы.

Реакция  $\alpha$ -оксикислот с  $H_2O_2$  в присутствии солей трехвалентного железа протекает по брутто-уравнению:



При последовательном превращении *D*-глюкозы в *D*-арabinозу



стадия превращения альдоновой кислоты в 2-кетоальдоновую кислоту является реакцией дегидрирования. Роль  $H_2O_2$  в этой реакции, вероятно, аналогична вышеописанным: в качестве окислителя в этом случае являются высокоактивные частицы, образующиеся при разложении  $H_2O_2$  в присутствии ионов железа в качестве катализатора.

Протекание сопряженных реакций распада  $H_2O_2$  и окисления  $H_2CO$  и  $HCOOH$  в присутствии платинированных графитов и  $Pt/(Pt$  с добав-

ками Pb) показано в [78]. Из этих работ следует, что существенное влияние на соотношение продуктов окисления оказывают марка графита, условия осаждения Pt, концентрация реагентов, процентное содержание добавки Pb.

Детальный механизм окисления дигидроксифумаровой и винной кислот перекисью водорода в присутствии ионов железа и меди рассмотрен в [79].

В газовой фазе в условиях сопряженного окисления перекисью водорода концентрация  $\text{HO}_2$  ( $2 \cdot 10^{-9}$  моль/см<sup>3</sup>) на много порядков выше, чем  $\text{OH}$  ( $7 \cdot 10^{-13}$  моль/см<sup>3</sup>) и обычно отношение начальных концентраций  $\text{HO}_2$  и  $\text{OH}$  имеет порядок  $10^4$  [50].

Однако в соответствии с (3) при сильном разбавлении перекиси водорода ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-13}$  моль/см<sup>3</sup>) в системе будут присутствовать главным образом радикалы  $\text{OH}$  и они будут ответственны за дальнейшее превращение субстрата.

Поскольку взаимодействие субстрата с радикалами  $\text{OH}$  и  $\text{HO}_2$  приводит к образованию разных продуктов, состав продуктов должен зависеть от степени разбавления  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Согласно [80],  $\text{OH}$  ведет неселективное окисление, а  $\text{HO}_2$ , напротив, способствует селективному газофазному окислению субстратов перекисью водорода. Поэтому в системе  $\text{RH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$  снижение концентрации реагентов приводит к росту конверсии и снижению селективности реакции, в то время как обычно снижение концентрации реагентов приводит к росту селективности и снижению выхода продуктов реакции. Подобная ситуация имеет место не только в случае весьма малых концентраций  $\text{H}_2\text{O}_2$  в водном растворе, но и в жидкофазной (фентоновской) системе, в которой ведущим активным центром является  $\text{OH}$ .

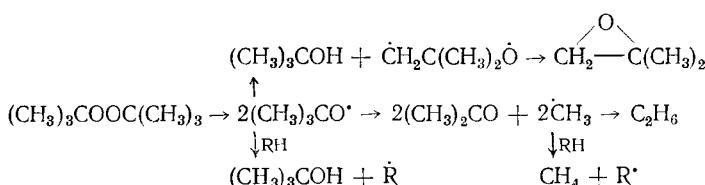
На основании этого можно сделать вывод, что в фентоновской системе принципиально невозможно достичь высокоселективного окисления субстрата.

#### IV. СВОЙСТВО ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА ИНДУЦИРОВАТЬ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ И НОВЫЕ ОБЛАСТИ ЕЕ ВОЗМОЖНОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Механизм химического сопряжения в реакциях окисления перекисью водорода можно сформулировать следующим образом: свойство перекиси водорода индуцировать химические реакции обусловлено образованием при ее распаде активных центров, принимающих участие в другой несамопроизвольной реакции (например, фиксации азота, дегидрирования и т. д.).

Интересен вопрос, могут ли более сложные представители перекисных соединений такие, как органические гидропероксиды и пероксиды обладать свойством индуцировать химические реакции.

С этой целью рассмотрим механизм цепного распада наиболее широко используемого в химии инициатора — пероксида дитретбутила [81]:



Разложение пероксида дитретбутила в газовой фазе при  $300^\circ\text{C}$  или в растворах при  $\text{pH} \geq 7$  идет в различных направлениях по сложному цепному механизму с образованием различных продуктов реакции —

$(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ ,  $\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\diagdown}\overset{\text{O}}{\diagup}\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ . Многообразие путей цепного распада связано с образованием нескольких активных промежуточных соединений —  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet$ ,  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\dot{\text{O}}$ ,  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ,  $\dot{\text{R}}$ , превращение

которых в присутствии субстрата ( $\text{RH}$ ) приводит к образованию большого числа побочных продуктов.

Поэтому, если попытаться использовать органические пероксиды в качестве компонента в сопряженных реакциях мягкого окисления, то перечисленные выше соображения относительно большого числа активных центров будут серьезным препятствием. В такой системе наряду с разложением органической перекиси будет идти цепное окисление субстрата различными активными центрами с образованием соответствующих продуктов реакции. Таким образом, отсутствие селективности и обилие цепных реакций, которые могут быть инициированы органическим пероксидом, создают большие сложности при использовании таких гидропероксидов для индуцирования несамопроизвольных реакций.

Способность перекиси водорода индуцировать окислительные превращения химических веществ за счет химического сопряжения не только расширяет виды ее применения в новом нетрадиционном направлении, но и углубляет наши знания о механизме действия  $\text{H}_2\text{O}_2$  во многих системах.

Можно с полным основанием утверждать, что расширение областей применения химического сопряжения, вообще, и в частности, в реакциях окисления будет способствовать стимулированию прогресса в этом направлении.

В конечном итоге это приведет к созданию принципиально новых химико-технологических процессов окисления, которые будут отвечать современным требованиям — экономическому использованию энергетических и сырьевых ресурсов, повышению единичной мощности химического реактора, не приводя при этом к загрязнению окружающей среды.

Дешевизна производства  $\text{H}_2\text{O}_2$  по существующей технологии (в основном антрахиноновый метод) лежит в основе расширения использования  $\text{H}_2\text{O}_2$  в современных производствах. Поэтому в настоящее время разработка процессов окисления перекисью водорода отвечает требованиям времени.

Эти исследования, с нашей точки зрения, поднимают еще один весьма важный вопрос для химической технологии, связанный с унификацией химических производств. Удивительно, что такое мощное средство научно-технического прогресса, как унификация, преобразившее многие отрасли промышленности, почти не коснулось химической технологии. Вероятно, подобная ситуация сложилась в связи с тем, что практически каждая внедренная химическая реакция отличается специфическими особенностями, не позволяющими унифицировать как химические процессы в целом, так и отдельные технологические узлы. К этим особенностям можно отнести прежде всего использование в промышленных процессах специфических катализаторов, различных по составу и структурным свойствам, образование побочных продуктов, утилизация которых составляет самостоятельную задачу, очистка от них целевого продукта, а также применение повышенных давлений и различные фазовые состояния компонентов реакционной системы.

Решение проблемы унификации химических производств видится не в разработке отдельных химико-технологических процессов, сильно отличающихся в технологическом и химическом аспектах, а в создании таких химических систем, в которых могут быть реализованы однотипные химические реакции, имеющие много общих признаков.

С полным основанием к таким химическим системам можно отнести сопряженные реакции окисления различных субстратов перекисью водорода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М. В кн.: Горение и взрыв, М.: Наука, 1972, с. 608.
2. Эмануэль Н. М. Хим. физика, 1982, т. 1, с. 91.
3. Нагиев Т. М. Азерб. хим. журн., 1979, № 1, с. 11.
4. Нагиев Т. М., Шахтахтинский Т. Н. IV Международ. симп. по гомогенному катализу. Л., 1984, т. 2, с. 123.
5. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. В кн.: Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1962, с. 237.

6. Нагиев Т. М. Хим. физика, 1983, т. 6, с. 823.
7. Нагиев Т. М. Азерб. хим. журн., 1967, № 1, с. 135.
8. Нагиев Т. М., Меджидов Н. Д., Нагиева З. М., Зульфугарова С. З. Там же, 1976, № 4, с. 153.
9. Kaufman F. Progress in Reactions Kinetics, 1961, v. 1, p. 1.
10. Нагиев М. Ф., Нагиев Т. М., Бабаев Р. М., Тагиева Ш. А. Азерб. хим. журн., 1973, № 5—6, с. 139.
11. Нагиев М. Ф., Нагиев Т. М., Поладова Л. М. Азерб. хим. журн., 1975, № 3, с. 153.
12. Нагиев М. Ф., Нагиев Т. М., Меджидов Н. Д. Докл. АН СССР, 1972, т. 205, с. 256.
13. Варданян И. А., Сачян Г. А., Налбандян А. Б. Там же, 1970, т. 193, с. 253.
14. Кондратьев В. Н. В кн.: Константы скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1970, с. 351.
15. Charles K. Combustion Institute, 1982, v. 46, N 2, p. 191.
16. Азатян В. В. Хим. физика, 1982, т. 4, с. 491.
17. Nagiev M. F., Nagiev T. M. In: Advances in Chemistry series-133, Chemical Reaction Engineering, Washington, 1974, p. 698.
18. Anbar M., Neta P. Int. J. Appl. Rad. and Isotops, 1967, v. 18, p. 493.
19. Огородников Н. А., Поляк С. С., Штерн В. Я. Кинетика и катализ, 1969, т. 10, с. 1439.
20. Sampson R. J. J. Chem. Soc., 1963, p. 5095.
21. Нагиев М. Ф., Нагиев Т. М. Докл. АН СССР, 1970, т. 195, с. 254.
22. Нагиев Т. М., Зульфугарова С. З., Нагиева З. М. Азерб. хим. журн., 1980, № 6, с. 156.
23. Нагиев Т. М., Агаева С. И., Байрамов Ф. Г., Нагиева З. М. Там же, 1977, № 4, с. 16.
24. Nagiev T. M., Agaeva S. I., Nagieva Z. M., Bayramov F. G., Sultanova A. I., Ramazanova Z. Yu. V Symp. Computers in Chemical Engineering, Czechoslovakia, 1977.
25. Нагиев Т. М., Агаева С. И., Байрамов Ф. Г., Мамедова А. А., Нагиева З. М., Рустамова Р. Т. Азерб. хим. журн., 1978, № 2, с. 21.
26. Чумаков Ю. И. В кн.: Пиридиновые основания. Киев: Изд-во Техника, 1965, с. 191.
27. Нагиев Т. М., Мамедъяров Г. М., Али-заде Н. И. Авт. свид. СССР 547446 (1975); Бюл. изобр., 1977, № 7.
28. Нагиев Т. М., Мамедъяров Г. М., Али-заде Н. И. Азерб. хим. журн., 1977, № 5, с. 13.
29. Нагиев Т. М., Мамедъяров Г. М., Али-заде Н. И. Там же, 1979, № 5, с. 10.
30. Нагиев Т. М., Мамедъяров Г. М., Нагиева З. М., Али-заде Н. И. Авт. свид. СССР. 1068430 (1981); Бюл. изобр., 1984, № 3.
31. Нагиев Т. М., Агаева С. И., Касимова В. П., Нагиева З. М., Искендеров Р. А., Разбекова Н. Н. Авт. свид. СССР 722890 (1978); Бюл. изобр. 1980, № 11.
32. Нагиев Т. М., Байрамов Н. В. Азерб. хим. журн., 1978, № 2, с. 5.
33. Тменов Д. Н., Раевская Л. Н., Шапошникова Л. П., Политайко Р. И., Ермоленко И. В., Носова Э. В. В сб.: Нефтепереработка и нефтехимия, М., 1975, № 4, с. 32.
34. Нагиев Т. М., Агаева С. И., Нагиева З. М. Азерб. хим. журн., 1981, № 3, с. 143.
35. Nishikawa E., Veki T., Morita C. Bull. Japan Petr. Inst., 1970, v. 12, p. 88.
36. Димов А., Александрова И. Азерб. хим. журн., 1983, № 1, с. 131.
37. Chim. Act., 1971, N 1447, 37.
38. Castaneu R., Vandamme R. Compt. rend., 1965, v. 261, 4729.
39. Нагиев М. Ф., Нагиев Т. М., Мамедъяров Г. М., Калантаров Р. Ф. Авт. свид. СССР 503842 (1972); Бюл. изобр. 1976, № 7.
40. Борисов А. М., Лапиш А. И., Малютин Н. Р., Карасев В. Н., Гайворонский В. И., Никитин Ю. С., Башилов Л. С. Авт. свид. СССР 618368 (1974); Бюл. изобр. 1978, № 29.
41. Курина Л. Н., Морозова В. П. Журн. физ. химии, 1977, т. 11, с. 2257.
42. Козьминых О. К., Макаревич Н. А., Кетов А. Н., Костин Л. П., Бурнышев В. С. Авт. свид. СССР 352874 (1970); Бюл. изобр. 1972, № 29.
43. Нагиев Т. М., Зульфугарова С. З., Искендеров Р. А. Авт. свид. СССР 891623 (1980); Бюл. изобр. 1981, № 47.
44. Haung I.-Der., Polinski L. M., Rao Kushns K. Пат. США, 891623 (1979).
45. Гвоздовский Г. Н., Гущевский А. Б., Мушенко Д. В., Петров А. Н., Малов Ю. И. Авт. свид. СССР 482434 (1973); Бюл. изобр. 1975, № 32.
46. Пнева Е. Я., Селищина Л. П., Андрианова Н. А., Крохмалюк А. Е., Сисин М. Ф., Леонтьев А. С., Юдаев А. И. Авт. свид. СССР 697494 (1974); Бюл. изобр. 1979, № 42.
47. Варданян И. А., Ян С., Налбандян А. Б. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 1100.
48. Басевич В. Я., Когарко С. М., Березин О. Ю. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 9, с. 1986.
49. Нагиев Т. М., Гасанова Л. М. Авт. свид. СССР 1011627 (1981); Бюл. изобр., 1983, № 14.
50. Нагиев Т. М., Гасанова Л. М. Хим. физика, 1984, т. 3, с. 1461.
51. Степухович А. Д., Улицкий В. А. В кн.: Кинетика и термодинамика радикальных реакций крекинга. М.: Химия, 1975, с. 222.
52. Басевич В. Я., Кочарко С. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, № 12, с. 2658.
53. Скибиди И. П. Успехи химии, 1975, т. 44, с. 1729.
54. Блюмберг Э. А., Валов П. И., Нориков Ю. Д., Эмануэль Н. М. Докл. АН СССР, 1966, т. 167, с. 579.

55. Griesbaum K., Swodenk W. Entwicklungen und Entwicklungstendenzen in der Petrochemie. Erdöl und Kohle Ergdas — Petrochem. 1980, v. 33, p. 34.
56. Сверн Д., Скаллан Дж. Т., Дикел Г. Б. В сб.: Синтезы органических препаратов, т. 2. М., 1961, с. 19.
57. Fernholz H. Ber., 1951, B. 84, S. 110.
58. Gall R., Greenspan M. Ind. Eng. Chem., 1955, v. 47, p. 147.
59. Нагиев Т. М., Мамедъяров Г. М., Нагиева З. М., Агаева С. И. XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Баку, 1981, № 4, с. 268.
60. Денисов Е. Т. Хим. физика, 1982, т. 1, с. 105.
61. Шилов А. Е. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 863.
62. Харди Р., Боттомли Ф., Берис Р. В кн.: Проблемы фиксации азота. М.: Мир, 1982, с. 734.
63. Веденников, Кобезев В. С., Рудой И. Б. В кн.: Технология соединений связанного азота. М.: Высшая школа, 1967.
64. Нагиев М. Ф., Нагиев Т. М., Байрамов В. М., Искендеров Р. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 213, с. 256.
65. Нагиев Т. М., Зараббеков С. З., Шахтахтинский Т. Н. Азерб. хим. журн., 1978, № 1, с. 156.
66. Нагиев Т. М., Садыхов Р. Б., Наги-заде П. С. Журн. физ. химии, 1979, № 4, с. 235.
67. Реми Г. В кн.: Курс неорганической химии, М.: Мир, 1972, т. 1, с. 824.
68. Нагиев Т. М., Зараббеков С. З. Азерб. хим. журн., 1979, № 6, с. 142.
69. Нагиев Т. М., Нагиев Ч. М. Там же, 1973, № 5—6, с. 131.
70. Нагиев Ч. М., Зараббеков С. З. Там же, 1978, № 6, с. 39.
71. Любимцев В. И. В кн.: Биохимия фиксации молекулярного азота. М.: Наука, 1969, с. 157.
72. Fenton H. S. J. Chem. Soc., 1894, N 65, p. 899.
73. Uri N. Chem. Rev., 1952, v. 50, p. 375.
74. Розанцев Э. Г., Шолле В. Д. В кн.: Органическая химия свободных радикалов. М.: Химия, 1979, с. 33.
75. Pfister K., Sulliran A. P., Weiland I., Tishler M. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 73, p. 4955.
76. Физер Л., Физер М. В кн.: Реагенты для органического синтеза, 1970, т. 2, с. 79.
77. Ефимова Г. И., Машников И. В., Богдановский Г. А. Кинетика и катализ, 1978, т. 29, с. 5.
78. Хорозова Е. Г., Щерев Г. И., Елфимова Н. И., Богдановский Г. А. Всесоюзн. конф. по катализу. реакциям, Алма-Ата, 1978, с. 95.
79. Сычев А. Я., Травин С. О., Дука Г. Г., Скурлатов Ю. И. В кн.: Каталитические реакции и охрана окружающей среды. Кишинев, Штиинца, 1983, с. 271.
80. Сычев А. Я., Исак В. Г., Пораннмелер У. Журн. физ. химии, 1979, т. 53, № 11, с. 2790.
81. Ашмор П. А. В кн.: Катализ и ингибирование химических реакций. М.: Мир, 1966, с. 386.

Институт теоретических проблем  
химической технологии АН АзербССР, Баку