

ОКИСЛЕНИЕ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

Н.С. Коботаева, Т.С. Скороходова, Е.В. Микубаева, Е.Е. Сироткина

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: see@ipc.tsc.ru

Исследовано окисление изопропилбензола молекулярным кислородом в присутствии нанопорошков металлов (Co, Cu, Ag, Fe, Ni, Zn, Al), полученных электровзрывом соответствующего проводника в атмосфере азота. Показано, что реакция окисления проходит при 60 °С без инициатора, а скорость поглощения кислорода и состав продуктов окисления зависят от вида нанопорошка металла и энергии адсорбции кислорода на металле: нанопорошки Co, Ag, Cu с энергией адсорбции кислорода меньше 400 кДж/моль катализируют реакцию окисления изопропилбензола и реакцию распада гидроперекиси изопропилбензола; нанопорошки Fe, Ni, Zn, Al, энергия адсорбции кислорода на которых больше 400 кДж/моль, селективно окисляют изопропилбензол до гидроперекиси.

Ключевые слова:

Каталитическое окисление изопропилбензола, нанопорошки металлов, электровзрыв проводников, энергия адсорбции кислорода.

Селективное окисление углеводородов различного строения молекулярным кислородом и получение первичных продуктов реакции — гидропероксидов (ГП) всегда привлекало внимание исследователей в связи с практическим значением получаемых из гидроперекисей соединений. В настоящее время большинство методов окисления, реализуемых в промышленных масштабах, основано на реакции автоокисления: это либо термические способы [1], либо способы с использованием металлокомплексных катализаторов — солей металлов переменной валентности (ванадия, кобальта, молибдена, марганца) [2]. Но поскольку основная стадия процесса — образование свободных радикалов и их взаимодействие, то в результате образуется сложная, трудно разделяемая смесь продуктов. Поэтому разработка новых катализаторов процесса селективного окисления углеводородов, работающих при умеренных температурах, является проблемой весьма актуальной.

В последние десятилетия были описаны новые каталитические системы для окисления углеводородов молекулярным кислородом и пероксидом водорода [3, 4]. Среди новых каталитических систем особо можно выделить катализаторы нового поколения на основе наноразмерных, наноструктурированных и нанокпозиционных материалов [5, 6].

Нанокристаллические материалы представляют собой особое состояние конденсированного вещества — ансамбли ультрамалых частиц с размерами до нескольких нм. Необычное поведение нанопорошков (НП) металлов в катализе обусловлено особенностями поведения отдельных частиц и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между ними.

В работах [7, 8] описано использование в качестве катализаторов процесса окисления изопропилбензола (ИПБ) нанокристаллических порошков меди и кобальта, полученных методом электровзрыва проводника (ЭВП) и методом механохимии. Как показано в этих работах, применение

данных каталитических систем позволяет проводить процесс окисления при температуре 60 °С и даже 30 °С и атмосферном давлении с достаточно высокой скоростью. И хотя при использовании НП кобальта и меди в реакции каталитического окисления ИПБ, как и в случае применения солей металлов переменной валентности, наряду с ГП ИПБ образуются и продукты ее разложения — диметилфенилкарбинол (ДМФК) и ацетофенон (АФ), зависимость скорости процесса окисления и состава продуктов окисления от вида и площади удельной поверхности нанопорошка [7, 8] позволили предположить, что при использовании НП других металлов будут получены другие закономерности, и данные исследования помогут найти катализаторы для селективного окисления ИПБ.

В настоящей работе был исследован процесс окисления ИПБ в присутствии нанопорошков Co, Cu, Fe, Ni, Al, Zn, Ag, полученных методом ЭВП в атмосфере азота, с целью выбора катализатора селективного окисления ИПБ в гидроперекись.

Методика эксперимента

Реакцию каталитического окисления ИПБ молекулярным кислородом проводили в стеклянном реакторе барботажного типа на газометрической установке [9] при 60 и 50 °С и атмосферном давлении без инициатора. В реактор помещали 0,7 моль ИПБ и 0,12 мас. % НП металла. Использовали нанопорошки металлов — Co, Cu, Fe, Ni, Zn, Al, Ag, полученные методом электровзрыва проводника в атмосфере азота, с площадью удельной поверхности 11,7; 13,7; 6,59; 6,73; 5,35; 26,7; 2,0 м²/г соответственно. Гидроперекись ИПБ определяли иодометрически по известной методике [10]. Продукты окисления — ацетофенон и диметилфенилкарбинол анализировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе Perkin Elmer Sigma 2B с плазменн-ионизационным детектором на колонке SE — 52 (длина колонки 33 м) в режиме программирования температуры. Рентгеноструктурные исследования

проведены в ИФПМ СО РАН, г. Томск, на приборе ДРОН-1 с использованием кобальтового источника излучения. Запись рентгенограмм проводилась сканированием по точкам с шагом $0,05^\circ$ с записью в файл для последующей компьютерной обработки.

Результаты и обсуждение

Реакционную способность НП металлов в реакции каталитического окисления ИПБ молекулярным кислородом оценивали по скорости поглощения кислорода. Кинетические кривые окисления, представленные на рис. 1 и 2, имеют существенные различия. Процессы окисления ИПБ, протекающие в присутствии НП Co, Ag и Cu (рис. 1), характеризуются отсутствием периода индукции, максимальной и очень высокой скоростью поглощения кислорода в начале реакции и резким падением скорости до минимальной, фактически постоянной величины в течение примерно 10 мин. окисления. Окисление в присутствии НП Fe, Ni, Zn, Al (рис. 2) также начинается без периода индукции, имеет более высокую скорость поглощения кислорода в начале реакции, однако разница между начальной и конечной скоростью поглощения кислорода незначительна.

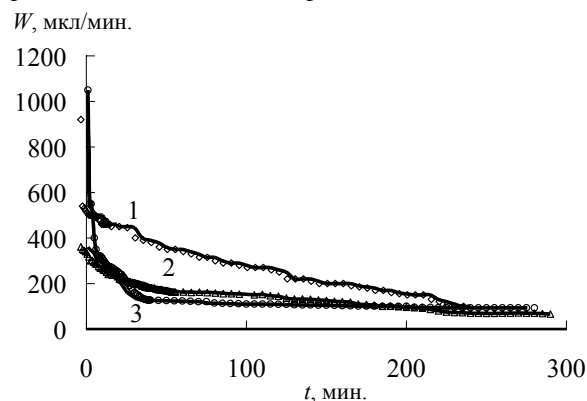


Рис. 1. Кинетические кривые окисления ИПБ в присутствии нанопорошков: 1) кобальта, 2) меди, 3) серебра

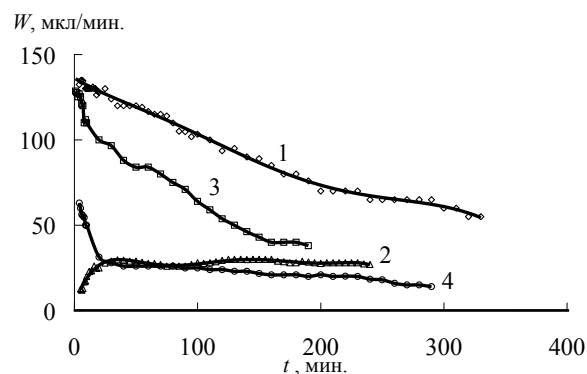


Рис. 2. Кинетические кривые окисления ИПБ в присутствии нанопорошков: 1) железа; 2) никеля; 3) цинка; 4) алюминия

По мере протекания процесса и в том, и в другом случае скорость поглощения кислорода постепенно снижается и становится почти постоянной. Если остановить процесс окисления, а затем через

определенный промежуток времени вновь его возобновить, то начальная скорость поглощения кислорода последующего окисления всегда меньше начальной скорости поглощения кислорода первичного окисления, рис. 3.

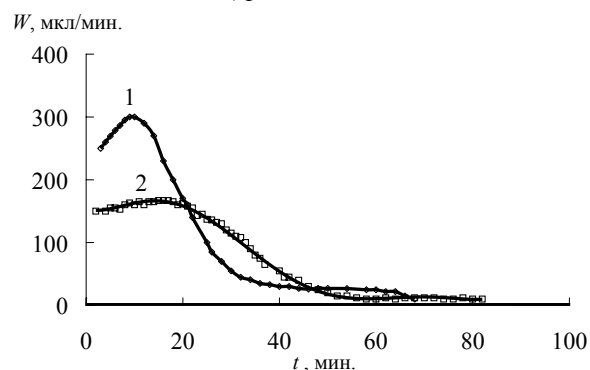


Рис. 3. Кинетические кривые окисления ИПБ в присутствии нанопорошка меди: 1) первое окисление; 2) последующее окисление через сутки

Кислород активно поглощается системой «ИПБ – НП металла» в начале реакции и, вероятно, необратимо сорбируется на поверхности нанопорошка в местах наибольшего скопления дефектов структуры катализатора, блокируя активные центры поверхности. Чтобы прочно удерживаться на поверхности, кислород должен либо взаимодействовать с поверхностью с образованием, например, комплексов с переносом заряда, либо расходоваться на окисление меди. Для проверки последнего предположения были проведены рентгеноструктурные исследования НП Cu до и после реакции окисления. Однако эти исследования не показали дополнительного образования оксидов меди после реакции.

На рис. 4 представлены рентгенограммы НП Cu до и после реакции окисления. Анализ рентгенограмм показал, что различия в структурах исходного и выделенного после реакции НП нет. Так, параметры ячейки различаются менее чем на $0,01\%$, а размер кристаллитов, определенный по угловой зависимости уширения линий, оказался равным 60 и 62 нм в исходном и обработанном состояниях, соответственно.

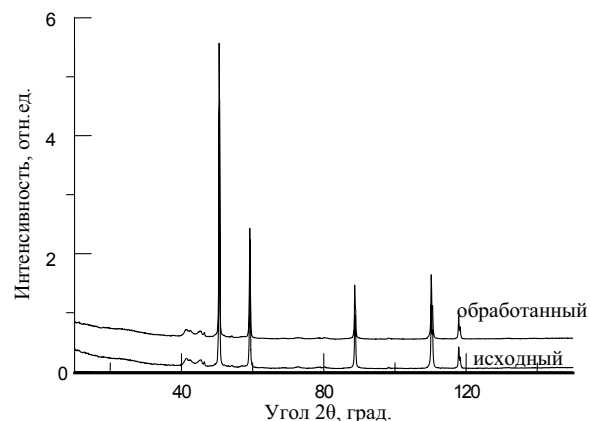


Рис. 4. Рентгенограммы нанопорошка меди до и после реакции окисления

Таким образом, сорбированный на поверхности меди кислород не окисляет медь, но достаточно прочно удерживается на поверхности катализатора, не участвуя в процессе окисления ИПБ и образования продуктов реакции.

Относительно продуктов реакции окисления ИПБ можно отметить следующее. Кинетические кривые накопления ГП (рис. 5) не имеют периода индукции – образование ГП начинается одновременно с процессом поглощения кислорода. Для процессов окисления, протекающих в присутствии НП Fe, Ni, наблюдается линейная зависимость выхода ГП от объема поглощенного кислорода, что показано на примере окисления ИПБ в присутствии НП Fe (рис. 5, кривая 1). Накопление ГП в результате окисления ИПБ в присутствии НП Co, Ag, Cu имеет линейный характер только при низких концентрациях ГП, и далее по мере ее накопления зависимость имеет вид кривой с насыщением (рис. 5, кривая 2, окисление в присутствии НП Co), что указывает либо на комплексобразование между компонентами системы, либо на разложение ГП. Второе предположение более вероятно, т. к. с помощью метода газожидкостной хроматографии в реакционной смеси показано наличие АФ и ДМФК.

Таким образом, все исследованные в реакции каталитического окисления ИПБ нанопорошки металлов можно условно разделить на «активные» и «малоактивные». При окислении в присутствии «активных» порошков (НП Co, Cu, Ag) образуется основной продукт окисления – ГП ИПБ, а также АФ и ДМФК.

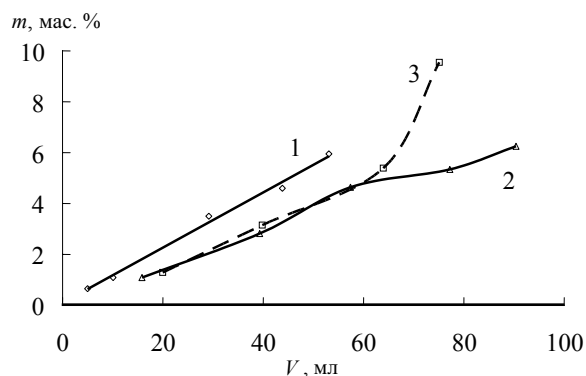


Рис. 5. Зависимости количества гидроперекиси ИПБ от объема поглощенного кислорода при окислении ИПБ в присутствии нанопорошков: 1) железа; 2) кобальта при 60 °С, 3) кобальта при 50 °С

Для объяснения полученных экспериментальных результатов необходимо выяснить, какие факторы (физико-химические свойства исследованных нанопорошков металлов) влияют на скорость поглощения кислорода и состав продуктов окисления ИПБ.

В работе [7] приводится описание процесса окисления ИПБ молекулярным кислородом в присутствии НП Cu, полученных методом ЭВП и методом механохимии, и показано, что скорость по-

глощения кислорода возрастает с увеличением площади удельной поверхности нанопорошков меди, полученных ЭВП в атмосфере азота. В данном случае, согласно рис. 1 и 2, подобная зависимость отсутствует: площадь удельной поверхности НП Cu больше, чем НП Co и Ag, однако начальная скорость поглощения кислорода в системах с НП Co и Ag значительно выше, чем в системе с НП Cu. Скорость окисления ИПБ в присутствии НП Al, имеющего самую большую площадь удельной поверхности из всех исследованных НП металлов, минимальна. Процессы окисления в присутствии НП Fe, Ni, Zn, имеющих сравнимые площади удельной поверхности, характеризуются различной скоростью поглощения кислорода.

Из литературы известно [1], что образование продуктов реакции в процессе окисления ИПБ на металлических катализаторах проходит по радикально-цепному пути. НП металлов, полученные методом ЭВП, по своим физико-химическим свойствам несколько отличаются от металлов в компактном состоянии. Согласно экспериментальным данным [11] ультрадисперсные порошки, полученные методом ЭВП, имеют очень большую избыточную энергию. Такой избыток энергии обусловлен не только вкладом поверхностной энергии, но и энергией внутренних дефектов и зарядовых структур [12, 13]. Поэтому для выяснения, будет ли процесс окисления радикально-цепным и в присутствии нанопорошков металлов, применили метод ингибиторов. На рис. 6 показана кинетика накопления ГП ИПБ при окислении ИПБ в присутствии НП Co при 60 °С без добавки и в тех же условиях, но с добавкой ингибитора – ионола (2,6-ди-третбутил-п-крезол) с концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Видно, что без ингибитора процесс накопления ГП ИПБ идет без периода индукции. В присутствии ионола, который полностью подавляет образование радикалов, ГП начинает образовываться только спустя 25 мин. после начала окисления, то есть после того, как ингибитор полностью прореагирует.

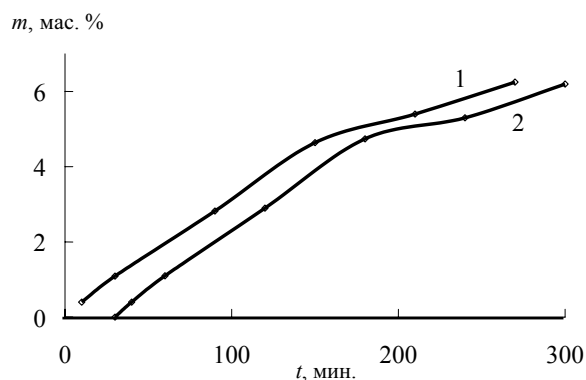
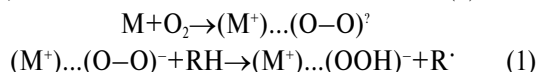


Рис. 6. Кинетика накопления ГП ИПБ при окислении ИПБ в присутствии нанопорошка меди при 60 °С: 1) с ингибитором; 2) без ингибитора

Без катализатора при 60 °С и атмосферном давлении реакция окисления ИПБ практически не идет (отсутствуют даже следовые количества ГП

ИПБ), то есть термическое окисление не оказывает влияние на кинетику его каталитического окисления и, следовательно, зарождение первичных радикалов происходит на поверхности НП, а процесс в целом идет по гетерогенно-гомогенному механизму.

Первая стадия процесса окисления – поглощение кислорода системой «ИПБ + НП металла», адсорбция его на поверхности катализатора и, вероятно, взаимодействие с металлом по схеме (1):

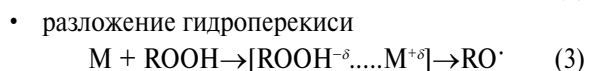
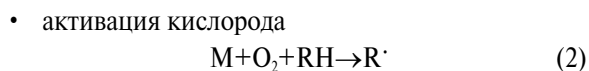


При взаимодействии металлоидов (O_2 , S, N) с поверхностью металла характер связывания различный, но для кислорода установлено, что он заряжается отрицательно [14]. Если первой стадией процесса окисления является активация кислорода на поверхности металла, то, вероятно, величина скорости поглощения кислорода должна зависеть от энергии адсорбции кислорода на металле.

Сведения о величине энергии адсорбции кислорода на металле, имеющиеся в литературе [15–17], показывают, что наименьшую величину энергии адсорбции кислорода имеют Ag и Co (266,0 и 392,0 кДж/моль соответственно), а наибольшую – алюминий (828,0 кДж/моль). В этой же последовательности – Ag, Co, Cu, Fe, Zn, Ni, Al, согласно рис. 1 и 2, уменьшается и скорость поглощения кислорода в реакции каталитического окисления ИПБ.

Таким образом, имеется обратная зависимость величины скорости поглощения кислорода в реакции окисления от величины энергии адсорбции кислорода на металле. Этот факт может косвенно указывать на стадию взаимодействия металла с кислородом (активация кислорода на металле) в процессе окисления ИПБ.

При окислении ИПБ в присутствии НП Co, Cu, Ag в реакционной смеси обнаружена ГП ИПБ и продукты ее разложения – АФ и ДМФК. Вероятно, в данном случае зарождение радикалов в силу высокой активности НП проходит по двум конкурирующим реакциям (схемы 2 и 3):



Гидроперекись ИПБ так же, как и кислород, является акцептором электронов, поэтому при накоплении определенного количества ГП в системе (~3,5...4,0 %) происходит ее адсорбция на поверхности катализатора и разложение по схеме (3).

Еще один интересный факт был отмечен при исследовании процесса окисления ИПБ в присутствии НП металлов. На рис. 7 представлены кинетические кривые окисления ИПБ в присутствии НП Co при температуре 50 и 60 °С (кривые 1 и 2 соответственно).

W , мкл/мин.

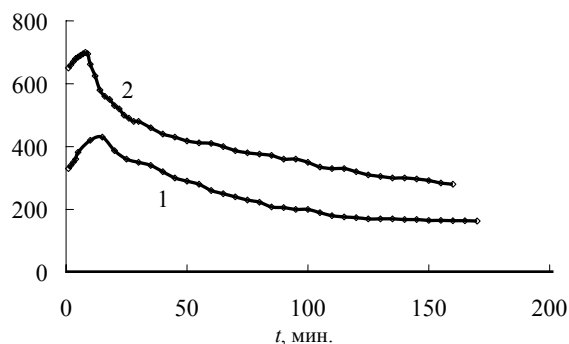


Рис. 7. Кинетические кривые окисления ИПБ в присутствии нанопорошка кобальта при: 1) 50; 2) 60 °С

Согласно рис. 7 понижение температуры реакции на 10 °С снижает скорость поглощения кислорода на 250 мкл/мин. Накопление ГП ИПБ происходит прямо пропорционально количеству поглощенного кислорода при 50 и 60 °С до концентрации ГП ~5,5 мас. % (рис. 5, кривые 2 и 3); далее при 60 °С зависимость количества ГП от времени имеет вид кривой с насыщением, а в реакционной смеси помимо ГП появляются ДМФК и АФ. При температуре 50 °С реакционная смесь содержит только ИПБ и ГП ИПБ. Следовательно, при температуре 50 °С и в присутствии достаточно активных НП Co, Cu, Ag в результате окисления ИПБ образуется только ГП ИПБ, а конкурирующий процесс – разложение ГП при данной температуре не идет. Вероятно, снижение температуры реакции до 50 °С способствует тому, что НП Co уже не является катализатором разложения ГП.

Заключение

Установлено, что все изученные НП металлов (Co, Cu, Fe, Ni, Al, Zn, Ag) можно использовать в качестве катализаторов окисления ИПБ молекулярным кислородом. Реакция окисления в присутствии НП металлов проходит при 60 °С без инициатора по радикально-цепному пути с зарождением радикалов на поверхности катализатора по схеме активации кислорода, в то время как без катализатора в данных условиях реакция практически не идет.

Скорость окисления и состав продуктов окисления зависят от природы НП металла и его физико-химических свойств, одним из которых является величина адсорбции кислорода на металле:

- НП Ag, Co, Cu, обладающие наименьшей из всех исследованных нанопорошков энергией адсорбции кислорода на металле, отнесены к активным, т. к. катализируя процесс окисления ИПБ они являются и катализаторами разложения основного продукта реакции – гидроперекиси ИПБ;
- НП Fe, Ni, Zn, Al отнесены к малоактивным, т. к. окисление ИПБ в их присутствии проходит с невысокой скоростью (~от 210 до 50 мкл/мин), однако при использовании данных порошков появляется возможность селективного окисления изопропилбензола только до гидроперекиси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. — М.: Химия, 1981. — 680 с.
2. Блюмберг Э.А., Майзус З.К., Нориков Ю.Д., Скибида И.П. Роль комплексообразования с участием гомогенных и гетерогенных катализаторов в механизме жидкофазного окисления // Доклады АН СССР. — 1978. — Т. 242. — № 2. — С. 358–361.
3. Маравин Г.Б., Авдеев М.В., Багрий Е.И. Окислительная функционализация насыщенных углеводородов на металлокомплексных катализаторах порфиринового ряда (обзор) // Нефтехимия. — 2000. — Т. 40. — № 1. — С. 3–21.
4. Джаннини М.Дж.Д.М., Шульпина Л.С., Шухардт У., Шульпин Г.Б. Окисление алканов пероксидом водорода, катализируемое системой «ванадат-ион-пиразин-2-карбоновая кислота» в присутствии пиридина // Нефтехимия. — 2005. — Т. 45. — № 6. — С. 447–452.
5. Бухтияров В.И., Слинко М.Г. Металлические наносистемы в катализе // Успехи химии. — 2001. — Т. 70. — № 2. — С. 167–181.
6. Сергеев Г.Б. Нанохимия металлов // Успехи химии. — 2001. — Т. 70. — № 10. — С. 915–933.
7. Скороходова Т.С., Коботаева Н.С., Сироткина Е.Е. Изучение реакционной способности нанопорошков меди в модельной реакции окисления изопропилбензола // Журнал прикладной химии. — 2005. — Т. 78. — Вып. 5. — С. 767–771.
8. Sirotkina E.E., Kobotaeva N.S., Svarovskaya N.V., Skorohodova T.S., Sedoi V.S. Investigation of Chemical and Catalytic Activity of Fine Metal Powders // 32nd International Annual Conference of ICI. — Karlsruhe, Germany, 2001. — P. 97–105.
9. Эммануэль Н.М., Гладышев Г.П., Денисов Е.Т., Цепалов В.Ф., Харитонов В.В., Пиотровский К.Б. Порядок тестирования химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов. — Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1976. — 35 с.
10. Общий практикум по органической химии / Под ред. А.Н. Коста. — М.: Мир, 1965. — 678 с.
11. Ильин А.П. Об избыточной энергии ультрадисперсных порошков, полученных методом ЭВП // Физика и химия обработки материалов. — 1994. — № 3. — С. 94–97.
12. Ильин А.П. Особенности энергонасыщения малых металлических частиц, сформированных в сильно неравновесных средах // Физика и химия обработки материалов. — 1997. — № 4. — С. 93–97.
13. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2005. — 413 с.
14. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. — М.: Мир, 1978. — 482 с.
15. Герасимов В.В., Герасимова В.В. Оценка величины энергии адсорбции кислорода на металлах // Журнал физической химии. — 1990. — Т. 64. — Вып. 12. — С. 3382–3384.
16. Bond G.G. Catalysis by Metals. — L., N.Y.: Acad. Press, 1962. — 250 p.
17. Теория хемосорбции / Под ред. Дж. Смита. — М.: Мир, 1982. — 246 с.

Поступила 07.05.2008 г.

УДК 541.64:547.759.32

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 9-ВИНИЛКАРБАЗОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

А.А. Ляпков, Е.И. Ионова, В.М. Сутягин, Н.А. Никонова

Томский политехнический университет
E-mail: alex@chtd.tpu.ru

С использованием адиабатической установки изучены закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола под действием тетрахлорида титана в растворе толуола. Предположено, что наиболее вероятным типом растущих частиц являются сольватно разделенные ионные пары. Образование активных центров происходит за счет прямого присоединения тетрахлорида титана по винильной связи мономера. Рассчитаны эффективные значения константы скорости сольватации катализатора и роста цепи.

Ключевые слова:

Катионная полимеризация, 9-винилкарбазол, адиабатическая установка, термометрический метод, константы скорости.

Несмотря на обилие работ по препаративной полимеризации 9-винилкарбазола (ВК) имеется мало публикаций, в которых бы приводились кинетические данные по катионной полимеризации этого мономера. Подобные данные представляют интерес не только в плане оценки реакционной способности ВК, но и для общей теории катионной полимеризации винильных мономеров.

В работе [1] показано, что скорость катионной полимеризации ВК под действием стабильных органических катионов в 100 раз выше аналогичной величины для простых виниловых эфиров. Позже

А.А. Ляпков [2, 3] подробно исследовал полимеризацию ВК в растворе под действием диэтилалюминийхлорида и показал, что реакция протекает через стадию образования комплекса с переносом заряда между мономером и диэтилалюминийхлоридом, а также определил константу роста цепи. В.Д. Филимонов [4] установил связь между логарифмом относительной активности 3-замещенных 9-винилкарбазолов в сополимеризации их с винилбутиловым эфиром под действием $\text{SnCl}_4 + \text{CF}_3\text{COOH}$ с константами σ_p -заместителей в уравнении Гамета. Аналогичная связь была установлена В.М. Сутяги-