

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 541.124:541.128+542.943'7+544.433.3

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ КИСЛОРОДА ТРОЙНОЙ
СИСТЕМОЙ ЭПОКСИД СТИРОЛА – ГИДРОХИНОН – ХЛОРИД МЕДИ(II)
В ВОДНОМ ТРЕТ-БУТАНОЛЕ

© 2020 г. Л. В. Петров^{1*}, В. М. Соляников¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: plv@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 21.12.2018;

после доработки 18.01.2019;

принята в печать 21.01.2019

Изучено окисление кислородом тройной системы эпоксид стирола (ЭС) – гидрохинон (Гх) – хлорид Cu(II) в растворителе трет-бутанол : вода в соотношении 4 : 1 (по объему). Выражение скорости окисления через концентрации: $V = k[\text{CuCl}_2]^1[\text{ЭС}]^0[\text{Гх}]^0$ при $[\text{ЭС}] > [\text{Гх}] > [\text{CuCl}_2]$, объяснено образованием тройного комплекса реагентов, предшествующего окислению. Эффективная константа скорости окисления $k [\text{с}^{-1}] = 92.5 \exp(-22/RT)$ при 323–343 К. Величины отношений концентраций поглощенного кислорода и медного катализатора $[\text{O}_2]/[\text{CuCl}_2] \gg 1$, т.е. окисление каталитическое.

Ключевые слова: окисление, молекулярный кислород, эпоксид стирола, гидрохинон, хлорид меди, катализ, трет-бутанол, вода, свободные радикалы.

DOI: 10.31857/S0207401X20010112

Тематика катализированного соединениями металлов окисления гидрохинона (1,4-дигидроксибензола) и его производных широко представлена в патентной и научной литературе [1]. Реакция катализированного медью окисления гидрохинона (Гх) предложена, в частности, как высокочувствительный тест на присутствие Cu(II) в растворе [2]. Поэтому основная проблема выполнения этой работы состояла в нахождении условий эксперимента, в которых окисление двойной системы (ДС) гидрохинон – соль Cu малозаметно на фоне быстрого окисления интересующей нас тройной системы (ТрС) ЭС – Гх – Cu. Такие условия были найдены: в смеси трет-бутанола и воды в объемном соотношении 4 : 1, тройная система окисляется на порядок быстрее, чем двойная ДС. Кинетика окисления упомянутой тройной системы изучена в этой работе. Система в чем-то аналогична описанной ранее тройной системе ЭС – Гх – кислота: при попытке затормозить ингибитором гидрохиноном окисление двойной системы эпоксид стирола (ЭС) – кислота обнаружено и изучено ускорение поглощения кислорода [3]. При сравнении двух тройных систем, ЭС – Гх – кислота и ЭС – Гх – CuCl₂, возникают вопросы: каков механизм участия эпоксида в появлении радикальных частиц, о которых мы традиционно судим по поглощению кислорода; в чем сходство и различие механизмов действия кислоты и медной соли в этой реакции; какова роль гидрохинона?

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика проведения и обработки опытов по поглощению кислорода на манометрической установке описана в работе [4]. Тройная система ЭС – Гх – CuCl₂ оказалась удобной для изучения. Плавный изгиб кинетических кривых поглощения кислорода позволил достаточно надежно измерять начальные скорости по тангенсам углов наклона касательных к начальным участкам кинетических кривых. В работе использованы очищенный двукратной вакуумной ректификацией в атмосфере аргона эпоксид стирола и водный бидистиллат для приготовления смесей трет-бутанол – вода. Кристаллогидрат CuCl₂ · 2H₂O марки “ЧДА”, гидрохинон марки “reinst” фирмы “AppliChem” и трет-бутанол марки “ЧДА” использованы без какой-либо предварительной обработки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 компактно представлена часть результатов предварительной работы, определившей предмет и условия последующего изучения тройной системы ЭС – Гх – CuCl₂; здесь и всюду ниже CuCl₂ – обозначение соли CuCl₂ · 2H₂O, действовавшей в опытах. Поясним: окисление двойных систем в опытах № 4–6 (табл. 1) испытывалось из-за реальности неконтролируемого значительного вклада окисления трех возможных

Таблица 1. Скорости окисления (V) тройных и двойных систем в водно-спиртовых растворах при $[\text{ЭС}] = 0.35$, $[\text{Гх}] = 0.122$, $[\text{CuCl}_2] = 7.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (343 К)

Номер опыта	Тип системы	ЭС	Гх	Сu	H ₂ O, об.%	$V \cdot 10^5$, моль/л · с
1	ТрС	+	+	+	0	0.0
2	ТрС	+	+	+	10	9.0
3	ТрС	+	+	+	20	15.0
4	ДС	–	+	+	10	0.5
5	ДС	+	–	+	10	0.3
6	ДС	+	+	–	10	0.0

двойных систем в суммарную скорость окисления изучаемой тройной системы. Данные табл. 1 (где присутствующие компоненты обозначены “+”, отсутствующие – “–”) показывают, что сумма скоростей окисления двойных систем $V_4 + V_5 + V_6 \ll V_2$, т.е. тройная система является совокупностью трех компонентов-синергистов. Примечательно влияние воды: в безводном трет-бутаноле окисление не идет (ср. строки 1–3 табл. 1).

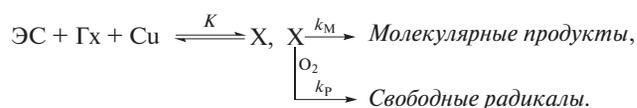
Зависимость $V_{\text{ТрС}}$ от содержания воды в водно-спиртовом растворе представлена на рис. 1 (эти и все последующие опыты по изучению концентрационных зависимостей скорости окисления выполнены при 333 К). Объяснить сложную форму кривой 1 (рис. 1) зависимости $V = f([\text{H}_2\text{O}])$, как и резкий рост скорости с увеличением содержания воды в растворе, видимо, невозможно. Предположения на этот счет без знания механизма окисления беспредметны. Но с использованием данных, представленных на кривой 1 рис. 1, выбраны оптимальные условия определения концентрационных зависимостей скорости окисления изучаемой ТрС: 80 об.% трет-бутанола и 20 об.% H₂O (растворитель БУВ – смесь трет-бутанола и воды данного состава, 333 К).

Кривой 2 на рис. 1 представлена зависимость скорости окисления от содержания кислорода в газе-окислителе. Она отлична по форме от привычных зависимостей от $[\text{O}_2]$ для углеводородов, окисляющихся по радикальному (радикально-цепному) механизму через пероксидный радикал: скорость окисления таких систем перестает расти уже при содержании кислорода 5–10% в газе-окислителе. Скорость же окисления V тройной системы ЭС – Гх – Сu возрастает при увеличении $[\text{O}_2]$ во всем диапазоне концентраций кислорода, представленных кривой 2 рис. 1. Отметим, что характер зависимости не связан с протеканием реакции в диффузионном или диффузионно-кинетическом режиме, о чем свидетельствуют близкие значения скорости поглощения кислорода при разных частотах перемешивания реакционной смеси (рис. 1). Порядок реакции по кислороду,

рассчитанный по характеру этой зависимости, $n = \Delta \lg V / \Delta \lg [\text{O}_2] = 0.67 \pm 0.1$.

На рис. 2 приведены примеры кривых окисления при разных исходных значениях $[\text{CuCl}_2]$. Зависимости скорости окисления ТрС от $[\text{CuCl}_2]$, $[\text{ЭС}]$, $[\text{Гх}]$ (кривые 1–3 соответственно) представлены на рис. 3. Скорость окисления пропорциональна концентрации соли меди (первый порядок) и не зависит от концентраций Гх и ЭС, т.е. порядки по этим двум компонентам при $[\text{ЭС}]$, $[\text{Гх}] \gg [\text{CuCl}_2]$ нулевые и $V = k[\text{CuCl}_2]^1[\text{ЭС}]^0[\text{Гх}]^0$, где k [с⁻¹] – эффективная константа скорости сложного процесса окисления тройной системы. Окисление, несомненно, носит каталитический характер. В условиях опытов (см. точки на зависимости 1 рис. 3) отношение количества поглощенного кислорода к исходной концентрации медной соли $[\text{O}_2]_{\text{погл}}/[\text{CuCl}_2] \gg 1$, хотя и падает с увеличением $[\text{CuCl}_2]$. При $[\text{CuCl}_2] = 1.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л это отношение равно 10, при $1.12 \cdot 10^{-3}$ оно составляет 18, при $5.6 \cdot 10^{-4}$ – 28 (продолжительность опытов – 1620 с). По температурной зависимости V (табл. 2) рассчитаны величина брутто-энергии активации окисления $E = (22 \pm 6)$ кДж/моль и константа скорости k [с⁻¹] = $92.5 \exp(-22/RT)$. Малые величины предэкспонента и энергии активации в аррениусовском выражении k – свидетельство сложности окисления тройной системы. Энергия активации в 4 раза ниже, чем в случае кислотно-каталитического окисления ЭС в спиртовой среде [5].

О сложности реакции свидетельствуют и величины частных порядков по ЭС, Гх и CuCl₂ (0, 0, 1 соответственно). В качестве рабочей гипотезы объяснения сложности кинетики, полагаем, приемлема схема образования из трех исходных реагентов комплекса X, предшественника окисления:



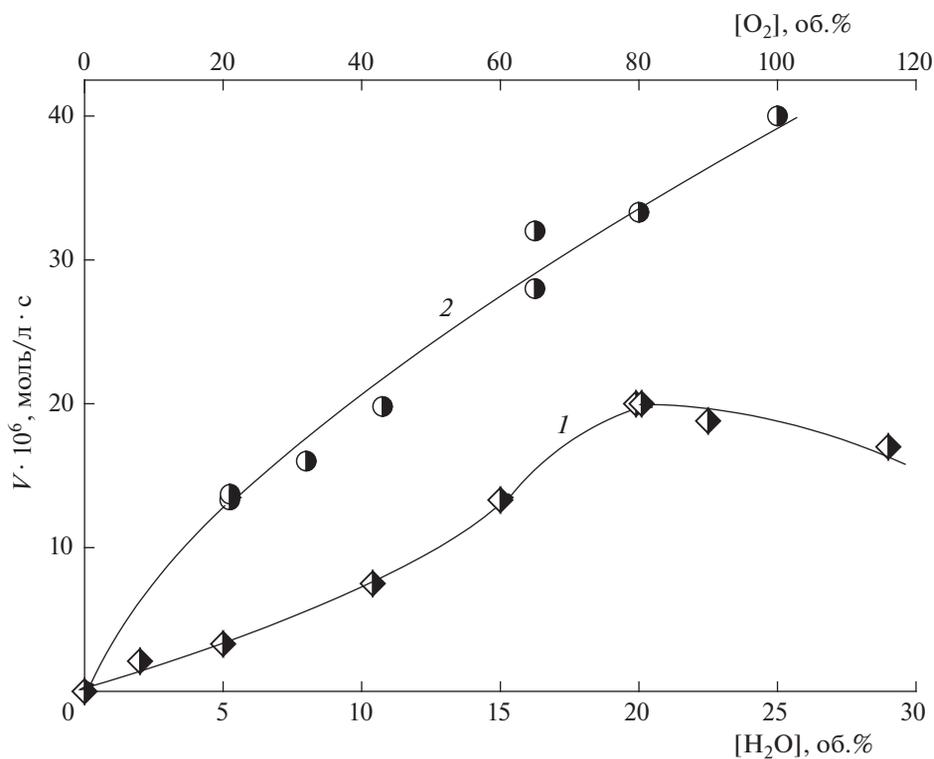


Рис. 1. Зависимость скорости окисления тройной системы ЭС – Гх – CuCl_2 при $[\text{ЭС}] = 0.35$, $[\text{Гх}] = 0.02$ моль/л от содержания: 1 – воды в смеси с трет-бутанолом, $[\text{CuCl}_2] = 5.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2 – кислорода в газовой смеси-окислителе, $[\text{CuCl}_2] = 1.12 \cdot 10^{-3}$ моль/л (перекрывающиеся точки соответствуют 3–5-кратному изменению рабочей частоты встряхивания реактора в атмосфере воздуха); растворитель – БУВ, 333 К.

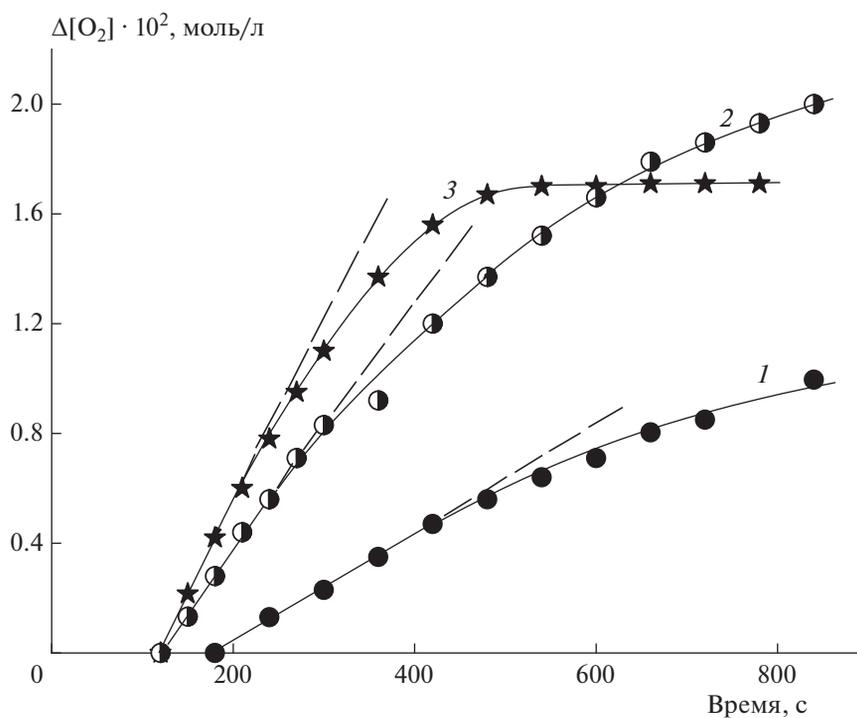


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода тройной системой при $[\text{ЭС}] = 0.35$, $[\text{Гх}] = 0.029$ моль/л и следующих значениях $[\text{CuCl}_2]$, моль/л: 1 – $5.6 \cdot 10^{-4}$, 2 – $1.12 \cdot 10^{-3}$, 3 – $1.68 \cdot 10^{-3}$; растворитель – БУВ, 333 К.

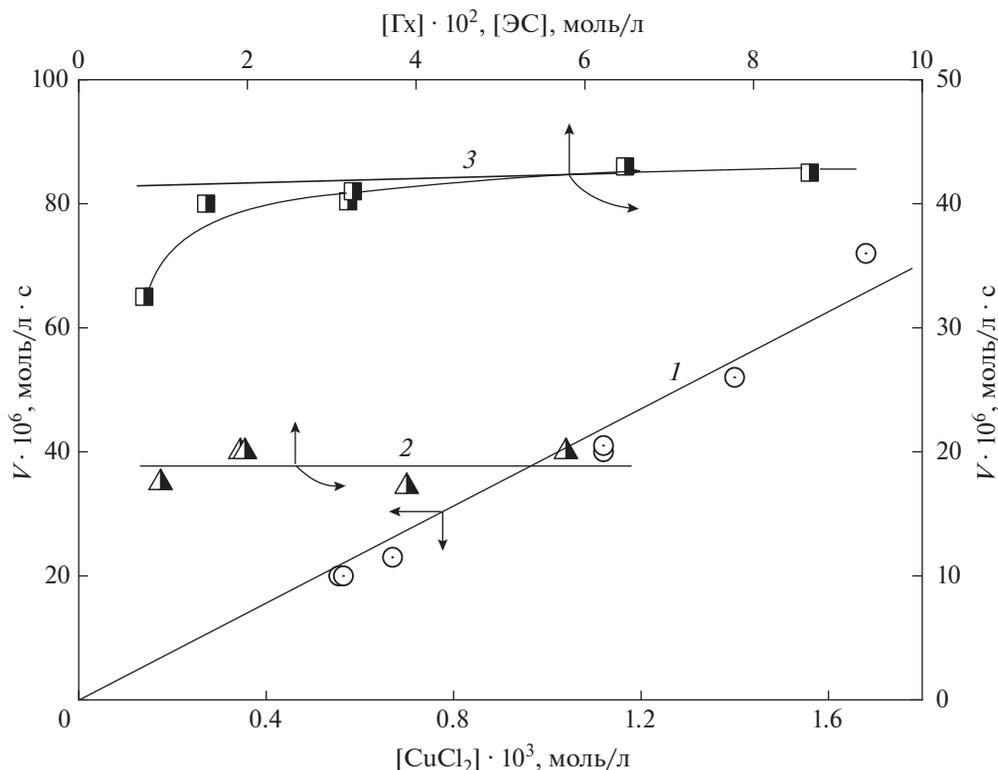


Рис. 3. Зависимости скорости окисления тройной системы ЭС – Гх – CuCl_2 в растворе БУВ при 333 К от: 1 – $[\text{CuCl}_2]$ при $[\text{ЭС}] = 0.35$, $[\text{Гх}] = 0.029$ моль/л; 2 – $[\text{ЭС}]$ при $[\text{Гх}] = 0.029$, $[\text{CuCl}_2] = 5.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 3 – $[\text{Гх}]$ при $[\text{ЭС}] = 0.35$, $[\text{CuCl}_2] = 1.12 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Здесь K – константа равновесия, k_M – константа скорости нерадикального превращения X , k_p – константа скорости образования свободных радикалов по реакции комплекса X с кислородом. При $[\text{CuCl}_2] \ll [\text{Гх}]$ и $[\text{ЭС}]$ $K = [X]/[\text{ЭС}][\text{Гх}]([\text{CuCl}_2] - [X])$, $[X] = K[\text{ЭС}][\text{Гх}][\text{CuCl}_2]/(1 + K[\text{ЭС}][\text{Гх}])$, при $K[\text{ЭС}][\text{Гх}] > 1$, $[X] = [\text{CuCl}_2]$ и в согласии со схемой скорость окисления $V = k_p[\text{O}_2][\text{CuCl}_2][\text{ЭС}]^0[\text{Гх}]^0 = k[\text{CuCl}_2][\text{ЭС}]^0[\text{Гх}]^0$, где k – эффективная константа скорости радикалообразования. Природа отклонения зависимости $V = f([\text{O}_2])$ от линейности (рис. 1, кривая 2) неизвестна. Возможно, причина заключается в дезактивации медного ката-

лизатора продуктами окисления: чем быстрее с ростом $[\text{O}_2]$ окисление, тем заметнее снижение скорости окисления из-за дезактивации катализатора продуктами окисления. Возможно, впрочем, дезактивируют катализатор и продукты окисления, и продукты молекулярного, нерадикального превращения комплекса X .

Работа выполнена по теме государственного задания (номер государственной регистрации 01201361859).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Radel R.J., Sullivan J.M., Hatfield J.D. // Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development. 1982. V. 21. № 4. P. 566.
2. Рыжкова В.И., Долманова И.Ф. // ЖАХ. 1974. Т. 29. № 6. С. 1222.
3. Петров Л.В., Соляников В.М. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 4. С. 474.
4. Петров Л.В., Соляников В.М. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 1. С. 107.
5. Петров Л.В., Соляников В.М. // Нефтехимия. 1999. Т. 39. № 2. С. 107.

Таблица 2. Исходные данные для расчета энергии активации окисления тройной системы ЭС – Гх – CuCl_2 при $[\text{ЭС}] = 0.35$, $[\text{Гх}] = 0.029$, $[\text{CuCl}_2] = 1.12 \cdot 10^{-3}$ моль/л (растворитель – БУВ)

t , °С	T , К	$V \cdot 10^5$, моль/л · с
69.5	342.5	4.81
60	333	3.90
50	323	3.00