

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ ФІЗИКО - ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА ВУГЛЕХІМІЇ  
ім. Л.М.ЛИТВИНЕНКА

На правах рукопису

ВАСИЛЬЄВ Олександр Дришович

КІНЕТИКА ОКИСНЕННЯ КУМОЛУ ТА АЦЕНАФТЕНУ  
В ПРИСУТНОСТІ ТЕТРААЛКІЛАМОНІЙОВИХ СОЛЕЙ

02.00.04 Фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ ДИСЕРТАЦІЇ

на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Донецьк - 1994

Дисертація є рукопис.

АВ 31.262

Робота виконана в Інституті фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України.

- Науковий керівник - доктор хімічних наук, професор  
Опейда Й.О.
- Науковий консультант - кандидат хімічних наук  
Залевская Н.М.
- Офіційні опоненти - доктор хімічних наук, старший науковий  
співробітник  
Рибаченко В.І.  
кандидат хімічних наук, професор  
Ніколаєвський А.М.
- Провідна організація - Відділення фізико-хімії та технології  
горючих копалин Інституту фізичної  
хімії ім. Л.В.Писаржевського  
НАН України. м. Львів

Захист відбудеться "5" 12 1994 року о \_\_\_\_\_ год.  
на засіданні спеціалізованої вченої ради К 016.21.01 в  
Інституті фізико-органічної хімії та вуглехімії ім.  
Л.М.Литвиненка НАН України / 340114, м. Донецьк, вул.  
Р.Луксембург, 70/.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту  
фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН  
України / 340114, м. Донецьк, вул. Р.Луксембург, 70/.

Автореферат розісланий "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 1994 р.

Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради, кандидат хімічних наук,  
старший науковий співробітник

О.М.Шендрик

ЛНБ ім. В. Стефани.  
АН України

ЛНБ України ім.В.Стефаника



00755928 (-)

### ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Кисневімісні похідні алкіларенів - продуктів нафто- та коксохімії знаходять застосування у багатьох процесах органічного синтезу. Гідропероксид кумілу, отриманий окисненням ізопропілбензолу, використовується для промислового синтезу фенолу та ацетону. Кисневімісні похідні аценафтену є сировиною для отримання синтетичних смол, барвників, пластифікаторів, дубильних речовин, електроізолюючих мас.

Одним з перспективних методів одержання кисневімісних похідних є окиснення вуглеводнів молекулярним киснем у рідкій фазі в присутності катализаторів, серед яких онійові солі дають можливість забезпечити високу ефективність при проведенні процесу в м'яких умовах. Можливості широкого варіювання структури онійової солі дозволяють цілеспрямовано впливати на швидкість та селективність процесу. Онійові катализатори простіші за утилізацією та не так шкідливі екологічно як традиційно застосовувані сполуки металів змінної валентності.

На теперішній час є небагато систематичних досліджень зв'язку структури онійової солі з її каталітичною активністю в реакціях окиснення вуглеводнів, а також залежності ефективності каталізу від структури окиснюваного субстрату.

Мета роботи. Мета роботи полягала у дослідженні кінетичних закономірностей рідиннофазного окиснення кумолу та аценафтену молекулярним киснем в присутності тетраалкіламонійових солей та зв'язку структури четвертинної амонійової сполуки з її каталітичною активністю в реакціях окиснення.

Для досягнення наміченої мети передбачалось:

- вивчити вплив концентрації субстрату та катализатора на кінетичні параметри окиснення вуглеводнів;
- провести аналіз та математичне моделювання кінетики початкової стадії окиснення;
- дослідити процес розпаду гідропероксиду кумілу в присутності четвертинних амонійових солей;
- вивчити склад та кінетику утворення продуктів каталізованого окиснення аценафтену.

Наукова новизна роботи. У роботі вперше систематично досліджено кінетику окиснення молекулярним киснем кумолу та аценафтену - вуглеводнів, що мають, відповідно, третинний чи вторинний

C-H зв'язок в  $\alpha$ -положенні до бензольного кільця, в присутності тетраалкіламонійових каталізаторів. Розроблено метод розрахунку констант швидкості реакцій ініціювання та дезактивації каталізатора в процесах радикально-ланцюгового окиснення, коли радикалоутворення відбувається на стадії виродженого розгалуження на проміжному продукті, а каталізатор, прискорюючий цей процес, дезактивується за кінетичним законом реакції першого порядку. За допомогою цього методу для процесів окиснення кумолу та аценафтену в присутності ряду каталізаторів обчислені константи швидкості вказаних стадій, виконано математичний опис початкового періоду реакції та досліджено вплив структури солей четвертинного алкіламонію на швидкість радикалоутворення при окисненні вуглеводнів. Перевірка точності отриманих таким чином констант стосовно до процесу окиснення кумолу проведена шляхом математичного моделювання. На прикладі тетраетиламонійхлориду вивчено процес дезактивації каталізатора за ходом окиснення кумолу. Досліджено кінетику розкладу гідропероксиду кумілу в присутності тетраетиламонійхлориду.

Теоретична та практична цінність. Отримані кінетичні дані та розроблені способи їх обробки можуть бути застосовані для подальшого вивчення процесів каталізованого окиснення вуглеводнів, зокрема для розробки методів математичного опису подібних процесів на глибоких стадіях окиснення.

Результати дослідження окиснення аценафтену в присутності тетрабутиламонійперхлорату, де досягнуто ступеня перетворення більше 50%, можуть бути взятими за основу для розробки конкурентоздатної технології одержання цінних кисневмісних похідних аценафтену – аценафтенолу, аценафтенону та аценафтенхінону.

Апробація роботи. Результати дослідження доповідались на XVI Українській конференції з органічної хімії /Тернопіль, 1992 р./ та на двох аспіранських конференціях ІнФОВ НАН України.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 2 статті та 1 тези доповіді на конференції; направлено до друку 2 статті.

Структура та обсяг роботи Дисертація складається із вступу, 4 розділів, закінчення, висновків та списку цитованої літератури. Загальний обсяг роботи становить 173 сторінки, вона включає 31 таблицю та 22 рисунки. Використано 134 літературних джерела.

Внесок автора у розробку наукових результатів, що виносять-ся на захист, є основним.

## ЗМІСТ РОБОТИ

### Розділ I. Огляд літератури.

Розглянуто роботи, присвячені окисненню вуглеводнів в при-сутності різних класів каталізаторів, зокрема онійових солей. Проаналізовано механізми реакцій та кінетичні рівняння, що їх описують. Порушені питання зв'язку природи вуглеводнів та ката-лізаторів з кінетичними закономірностями перебігу реакцій окис-нення. Розглянуто розпад гідропероксидів, каталізований онійови-ми сполуками.

### Розділ II. Методика дослідження.

За кінетикою окиснення вуглеводнів стежили, міряючи об'єм поглиненого кисню на газоволюмометричній установці.

Концентрацію гідропероксидів контролювали потенціометричним титруванням водним розчином тіосульфату натрію йоду, що виділя-ється при відновленні гідропероксидів йодидом натрію.

Продукти окиснення аценафтену аналізували методами тонкоша-рової хроматографії на силікагелі "Silufol UV 254" у системі розчинників толуол-етилацетат (5:1) та газорідної хроматогра-фії на хроматографі "Chrom-5" (ЧРСР). Використовувався детектор по іонізації у полум'ї, скляна колонка 3000 x 3 мм, заповнена OV-225 3% на носії "Chromaton-N-super". Газом-носієм був гелій.

Вміст хлорид-іонів визначався потенціометричним титруванням проб 0.001N водним розчином  $AgNO_3$  у середовищі диметилформаміду.

Математичне моделювання кінетики процесів та математична обробка даних експерименту проводились на комп'ютері IBM- PC.

### Розділ III. Вивчення кінетики окиснення кумолу у присутності тетраетил- та тетрабутиламонійових солей.

Вивчено кінетику окиснення кумолу при температурі 358K та тиску кисню 1013гПа в присутності каталізаторів: тетраетиламоній-хлориду (ТЕАХ), тетраетиламонійброміду (ТЕАБ), тетраетиламоній-йодиду (ТЕАЙ), тетраетиламонійбензоату (ТЕАЕн), тетрабутиламо-нійброміду (ТБАБ), тетрабутиламоніййодиду (ТБАЙ), тетрабутиламо-нійбензоату (ТБАЕн), тетрабутиламонійперхлорату (ТЕАПХ).

Залежність кінетичних параметрів окиснення від концентрації

кумуляції в інтервалі концентрацій 2.15 - 7.17 моль/л вивчалась у суміші хлорбензолу з бензонітрилом (об'ємна частка бензонітрилу у реакційній суміші була постійною і складала 0.2), від концентрації каталізатора в інтервалі  $5 \cdot 10^{-4}$  -  $1.1 \cdot 10^{-2}$  моль/л, розчинник - бензонітрил.

Типові кінетичні криві поглинання кисню при окисненні кумолу наведені на рис. 1. Реакція розвивається після деякого періоду індукції ( $t_{in}$ ) з прискоренням, потім швидкість реакції досягає максимального значення ( $W_m$ ), і далі процес починає сповільнюватися. Основними кінетичними параметрами, що характеризують реакцію, є  $W_m$ , кількість поглинутого кисню за 120 хвилин окиснення та селективність процесу за гідропероксидом (S).

Були встановлені наступні закономірності:

- зі збільшенням концентрації кумолу при незмінних концентрації каталізатора та складі розчинника зростає максимальна швидкість процесу, кількість поглиненого за однаковий час кисню та селективність процесу за гідропероксидом. Виняток становлять бензоати тетраалкіламонію, для яких селективність при всіх концентраціях субстрату залишається постійною та найвищою серед розглянутих солей. Ступінь конверсії кумолу має тенденцію до зростання зі збільшенням його концентрації;

- зі збільшенням вихідної концентрації каталізатора відбувається збільшення максимальної швидкості окиснення та кількості поглиненого кисню. Проте, є деяка границя концентрації (вона досягнута у дослідях з ТЕАІ, ТБАІ, ТЕАБн, ТБАБн, ТБАЕ), при перевищенні якої спостерігається зниження величин цих параметрів. Зростання концентрації каталізатора викликає зниження селективності за гідропероксидом: Найбільш чітко така закономірність виражена у випадку йодидів; для бензоатів зміни селективності мінімальні.

Знайдено, що існує близька до лінійної кореляція між кількістю поглиненого кисню та селективністю окиснення кумолу в гідропероксид незалежно від каталізатора.

Процеси окиснення вуглеводнів киснем в рідкій фазі в присутності онійових сполук відбуваються за радикальноланцюговим механізмом. Про це свідчить крім утворення при каталізі тетраалкіламонійовими солями гідропероксиду як основного продукту, сповільнення процесу в присутності інгібітора, зокрема - іонола.

Наявність самоприскорення реакції, характер залежності се-

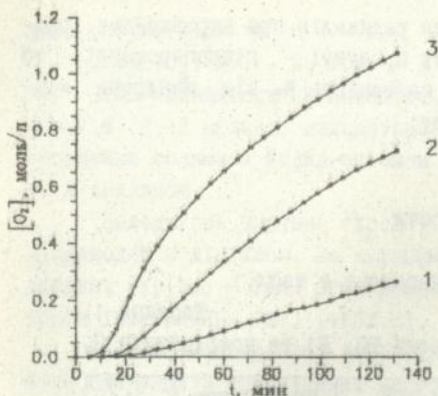


Рис. 1 Кінетичні криві поглинення кисню при окисненні кумолу (RH) в присутності TEAX (Cat).

[Cat]<sub>0</sub> =  $4.3 \cdot 10^{-3}$  моль/л  
[RH]: 1 - 2.15, 2 - 3.58  
3 - 5.74 моль/л.

лективності окиснення за гідропероксидом від концентрації катализатора, а також залежність швидкості реакції від початкової концентрації гідропероксиду свідчать про те, що ініціювання відбувається в результаті його гомолітичного розпаду під дією катализаторів.

Сповільнення реакції з часом говорить про те, що з ходом процесу відбувається дезактивація катализатора, оскільки гальмування не є наслідком витрати вуглеводню при таких низьких ступенях перетворення. (Перевірено дослідями по окисненню в присутності взодізовутиронітрилу). Як перше наближення було прийнято, що дезактивація катализатора є процесом першого порядку.

Виходячи з цього, за основу для кінетичного аналізу початкової стадії процесу була прийнята наступна схема:

схема 1

константи швидкості

Cat  $\rightarrow$  неактивна форма

$k_a$

$ROOH \xrightarrow{Cat} RO \cdot (\cdot OH)$

$k_i$

$RO \cdot + RH \rightarrow ROH + R \cdot$

$R \cdot + O_2 \rightarrow ROO \cdot$

$ROO \cdot + RH \rightarrow ROOH + R \cdot$

$k_p$

$ROO \cdot + ROO \cdot \rightarrow$  обрив ланцюга

$k_t$

У цьому випадку швидкість окиснення описується рівнянням:

$$W = k_p \cdot [RH] \cdot (k_i \cdot [ROOH] \cdot [Cat]_0 \cdot \exp(-k_a \cdot t) / k_t)^{0.5} \quad (1)$$

де  $t$  - час.

Показано, що коли основним маршрутом ініціювання ланцюгово-

го процесу окиснення в утворення радикалів при виродженому розгалуженні ланцюгів на проміжному продукті - гідропероксиді, то повинна спостерігатися лінійна залежність  $W_m$  від квадрата концентрації окиснюваного субстрату:

$$W_m = C \cdot \frac{k_p^2 \cdot [RH]^2}{k_t}$$

Параметри кореляційної залежності

$$W_m = B_0 + B_1 \cdot [RH]^2$$

та розраховані коефіцієнти  $C$  наведені у табл. 1.

Таблиця 1.

Параметри кореляційної залежності  $B_0$ ,  $B_1$  та коефіцієнти  $C$ .

Каталізатор	$B_0 \cdot 10^5$	$B_1 \cdot 10^5$	Коефіцієнт кореляції	$C$
ТЭАХ	0.90±1.51	1.04±0.07	0.998	0.19
ТЭЛБ	3.24±1.80	0.64±0.09	0.991	0.12
ТЭАИ	0.84±0.83	1.12±0.04	0.999	0.21
ТЭАБн	0.43±0.64	0.18±0.03	0.985	0.03
ТБАВ	1.72±0.34	0.65±0.02	1.000	0.12
ТБАИ	2.01±1.59	0.91±0.08	0.996	0.17
ТБАБн	-0.13±0.34	0.17±0.02	0.996	0.03
ТБАЛХ	0.72±0.84	0.14±0.04	0.961	0.03

Чисельні значення  $k_1$  та  $k_2$  із кінетичних кривих окиснення розраховувались так. Спочатку визначався період індукції. Потім кінетична крива зглажувалась в координатах поглинений кисень - час інтерполяційними многочленами виду

$$[O_2] = a_0 + \sum a_n \cdot t^n,$$

де  $n = 7 - 9$ , а  $t = t_{\text{експ}} - t_{\text{ін}}$ . Далі виконувалось чисельне диференціювання одержаних многочленів, що давало можливість визначити значення швидкості окиснення ( $W$ ) у будь-який момент часу. Такого роду обробка кінетичних кривих дозволяла при аналізі використовувати комбінації величин швидкостей та  $[O_2]$ , отримуючи їх розгортку у часі (рис. 2).

Для початкового періоду (від 10-ої до 50-ої хвилини) окиснення для більшості досліджених каталізаторів спостерігалася лінійна залежність величини  $\ln(W/[O_2]^{0.5})$  від часу, що випливає з рівняння (1) за умови нехтування розкладом гідропероксиду

кумілу (рис.2):

$$\ln(W/[O_2]^{0.5}) = D_0 + D_1 \cdot t.$$

Дана залежність не виконується для ТЕАБн, ТЕАБн, ТЕАПХ при низькій (2.15 моль/л) концентрації кумолу. У випадку каталізу окиснення солями з йодид-аніоном інтервал лінійності обмежувався 40-ю хвилиною.

Залежність значень  $\exp(D_0)$  від концентрації окиснюваного вуглеводню є лінійною. За кутовими коефіцієнтами прямих у координатах  $\exp(D_0) - [RH]$  були розраховані значення констант швидкості ініціювання ( $k_1$ ) (табл.2).

Константи швидкості дезактивації катализатора ( $k_a$ ) (табл.2) були одержані з усереднених величин  $D_1$  для різних дослідів.

При визначенні констант  $k_1$  та  $k_a$  за вищенаведеним методом було зроблено ряд припущень, а саме:

- швидкість поглинання кисню при окисненні кумола прийнято рівною швидкості нагромадження гідропероксиду, тобто знехтувано процесами розпаду гідропероксиду та виділення кисню на стадії обриту ланцюга; це надавало можливість замінити у рівнянні (1) поточну концентрацію гідропероксиду кількістю поглинутого кисню;
- концентрація вуглеводню за ходом окиснення вважалася незмінною;
- концентрація гідропероксиду на початку самоприскорення процесу вважалася нехтовно малою;
- не враховувався процес розкладу гідропероксиду без утворення радикалів - молекулярний розпад.

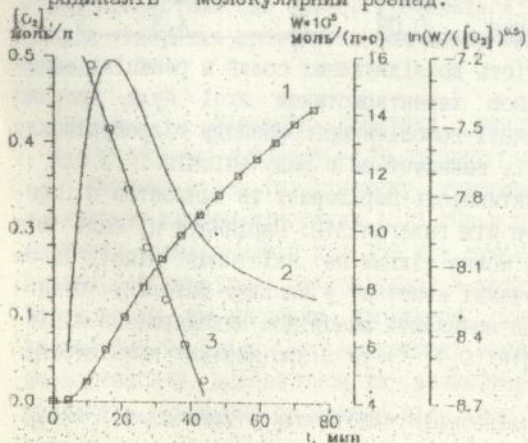


Рис.2. Експериментальна кінетична крива окиснення кумолу (RH) в присутності ТЕАІ (Cat) (точки  $\square$ ), апроксимована многочленом 7-го ступеня (лінія 1), швидкість окиснення (2) та пряма в координатах  $\ln(W/[O_2]^{0.5}) - t$  (3).  
 $T = 358K$ ,  
 $[RH] = 3.58$  моль/л,  
 $[Cat]_0 = 5.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л

Було здійснено математичне моделювання початкової стадії окиснення з метою перевірки ступеня впливу зроблених припущень на точність визначання констант  $k_1$  та  $k_a$  (за допомогою програмного пакету KINETICS - розробка Ярославського політехнічного інституту).

Встановлено, що розрахунок констант швидкості реакцій ініціювання та дезактивації каталізатора за описаним вище методом дає значення констант з похибкою порядку 5% для  $k_1$  та 20% для  $k_a$ , за умовою, що величина початкової концентрації гідропероксиду знаходиться в інтервалі  $1 \cdot 10^{-6}$  - 0.01 моль/л і кількість гідропероксиду, що розпався без утворення радикалів, не перевищує 1/3 кількості, розпаденого за радикальним маршрутом.

Таблиця 2.

Значення констант  $k_1$  та  $k_a$  для процесу окиснення кумолу в присутності тетраалкіламонійвих каталізаторів при 358К.

Каталізатор	$k_1$ , л/(моль·с)	$k_a \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>
тетраетиламонійхлорид	0.44	10.0
тетраетиламонійбромід	0.30	9.6
тетраетиламоніййодид	0.57	15.1
тетраетиламонійбензоат	0.11	14.2
тетрабутиламонійбромід	0.48	9.2
тетрабутиламоніййодид	0.86	15.7
тетрабутиламонійбензоат	0.01	9.7
тетрабутиламонійперхлорат	0.03	4.3

Каталітична активність досліджуваних солей в реакціях окиснення кумолу, узагальненою характеристикою якої було вибрано константу швидкості реакції гомолітичного розпаду гідропероксиду під дією каталізатора  $k_1$ , зменшується в ряду аніонів  $I^- > Cl^- > Br^- > ClO_4^-$ ,  $C_6H_5COO^-$ . Активність перхлорату та бензоатів є приблизно на порядок нижчою ніж галогенідів. Порівняти ці солі між собою та з галогенідами можна тільки на якісному рівні із-за великих похибок у визначенні констант у випадку каталізу бензоатами та перхлоратом, що виникають внаслідок недодержання лінійності між параметром  $\ln(W/[O_2]^{0.5})$  та  $t$  при низьких концентраціях кумолу.

Дезактивація каталізаторів відбувається найшвидше у випад-

ку йодидних каталізаторів; найдовше зберігає каталітичну активність перхлорат.

Процес дезактивації каталізатора з ходом реакції окиснення кумолу вивчався на прикладі TEAX. Проводилося порівнювання двох величин: концентрації активної форми каталізатора, розрахованої з кінетичних кривих окиснення, та концентрації хлорид-іонів, яка визначалася методом потенціометричного титрування. Биявилось, що з ходом процесу обидві величини зменшуються, але зниження концентрації активної форми каталізатора відбувається значно швидше. Показано, що причиною дезактивації каталізатора може бути його взаємодія з продуктами окиснення з утворенням каталітично неактивних комплексів, і, отже, обчислена раніше  $K_a$  є ефективною.

Вивчено кінетику розкладу гідропероксиду кумілу в присутності TEAX при 358 K у суміші хлорбензолу та бензонітрилу (об'ємна частка бензонітрилу в реакційній суміші - 0.5) в атмосфері аргону та кисню. Виявлено, що на 1 введено у реакційну суміш молекулу солі припадає в атмосфері аргону 50, кисню - 65 молекул розкладаючого гідропероксиду. Це дає підставу вважати дію солі в даній реакції каталізом та стверджувати, що каталітичний цикл розпаду гідропероксиду завершується регенерацією каталізатора, що бере участь в процесі. Знайдено, що розклад гідропероксиду кумілу в присутності TEAX супроводжується хемілюмінесценцією. Вивчено кінетику хемілюмінесценції при 343K. Кінетичні криві ХЛ-світіння мають екстремальний характер з максимумом. Це дає підставу припустити, що емітер утворюється в процесах, що включають стадії утворення проміжного комплексу гідропероксиду з каталізатором.

#### Розділ IV. Вивчення кінетики окиснення аценафтену в присутності тетраетил- та тетрабутиламонійових солей.

Вивчено склад та кінетику утворення продуктів окиснення аценафтену киснем при тиску 1013 гПа в присутності тетраалкіламонійових каталізаторів при 358 K у суміші хлорбензолу з бензонітрилом (об'ємна доля бензонітрилу в реакційній суміші - 0.2). Встановлено, що основним продуктом окиснення є гідропероксид аценафтилу-9. Крім нього в оксидаті виявлено та ідентифіковано аценафтенол-9, аценафтенон та аценафтенхінон. Відносний склад продуктів окиснення залежить від часу реакції, структури та

концентрації каталізатора. Частина продуктів окиснення, що утворюються в кількостях, які не перевищують поріг чутливості газохроматографічного аналізу, залишилась неідентифікованою.

Знайдено, що при окисненні аценафтену в присутності тетрабутиламоніюперхлорату; завдяки тривалому часу збереження активної дії цього каталізатора, може бути досягнута ступінь перетворення аценафтену більш ніж 50%. Вихід гідропероксиду залежить від концентрації каталізатора та часу окиснення та складає у середньому 50 - 90% у розрахунку на поглинений кисень.

Склад реакційної суміші на глибоких стадіях окиснення (більше 2 годин) свідчить про протікання вторинних процесів окиснення за участю кисневмісних продуктів.

Аналіз залежності кінетичних параметрів окиснення аценафтену від концентрації субстрату в інтервалі 0.83 - 2.5 моль/л та каталізаторів в інтервалі  $2 \cdot 10^{-4}$  -  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л (при 358K у суміші хлорбензолу з бензонітрилом (об'ємна доля бензонітрилу у реакційній суміші - 0.2)) показав, що закономірності, спостережувані при окисненні кумолу, зберігаються у випадку окиснення аценафтену. Залежність максимальної швидкості окиснення та кількості поглиненого кисню від вихідної концентрації каталізатора в цьому випадку має більш яскраво виявлений екстремальний характер.

Кінетичні криві окиснення аценафтену мають вигляд, подібний до кінетичних кривих окиснення кумолу, що говорить про те, що окиснення аценафтену відбувається за тією ж реакційною схемою, що й окиснення кумолу. Це підтверджується також тим, що виконується лінійна залежність максимальної швидкості окиснення від квадрата концентрації вуглеводню.

Для цих процесів вдалося розрахувати константи  $k_1$  та  $k_2$  за тим же методом, що і для окиснення кумолу (табл.3).

Проте, для йодидів тетраетил- та тетрабутиламонію та перхлорату тетраетиламонію лінійної залежності в координатах  $\ln(W/[O_2]^{0.5}) - t$  не спостерігалось, що зв'язано, у першому випадку, з дуже швидкою дезактивацією йодидних каталізаторів, а у другому випадку - з низькою інтенсивністю процесу окиснення.

Таким чином, в цілому, закономірності впливу структури солі на її каталітичну активність в реакціях окиснення аценафтену зберігаються такими ж, як і для реакції окиснення кумолу. Якщо судити про їх активність за константами швидкості ініціювання,

Таблиця 3.

Значення констант  $k_1$  та  $k_a$  для процесу окиснення аценафтену в присутності тетраалкіламонійових каталізаторів при 358 К.

Каталізатор	$k_1$ , л/(моль·с)	$k_a \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>
тетраетиламонійхлорид	3.7	2.0
тетраетиламонійбромід	2.2	2.0
тетрабутиламонійбромід	3.0	2.2
тетрабутиламонійперхлорат	0.1	0.7

то вона зменшується в ряду аніонів  $Cl^- > Br^- > ClO_4^-$ . Важко визначити місце в цьому ряду йодидів, для яких константи ініціювання не розраховані, у порівнянні з іншими каталізаторами. Максимальна швидкість окиснення в їх присутності, також як і для кумолу, була вищою ніж решти досліджених каталізаторів, однак, дуже швидко відбувалася їх дезактивація.

Поряд з подібністю кінетичних картин окиснення кумолу та аценафтену слід відзначити також відмінності, які спостерігаються для цих процесів. При окисненні в присутності тетраалкіламонійових каталізаторів більш висока окиснюваність аценафтену зв'язана не тільки зі збільшенням фактора  $k_p/k_t^{0.5}$  в 2.56 раза у порівнянні з кумолом, але також і з підвищенням  $k_1$ , яка перевищує  $k_1$  для кумолу в 4 + 8 разів у присутності різних каталізаторів. Цей факт є ще одним підтвердженням тому, що головним маршрутом ініціювання в реакціях окиснення обох субстратів є утворення радикалів при гомолітичному розриві зв'язку O-O в гідропероксиді під дією каталізатора, бо загальновідомою є більш висока лабільність зв'язку кисень-кисень у вторинних гідропероксидів у порівнянні з третинними. Слід відзначити також, що константи швидкості дезактивації каталізаторів при окисненні аценафтену перевищують аналогічні константи для кумолу.

Встановлена наявність хемілімінесценції при каталізованому онійовими солями окисненні вуглеводнів. Вивчена кінетика хемілімінесценції в процесі окиснення аценафтену в присутності TEAH та TEAB при 343К. Характер кривих хемілімінесценції говорить про те, що реакція, супроводжувана хемілімінесценцією, спочатку розвивається з автоприскоренням, потім швидкість сягає максимального значення, після чого відбувається сповільнення. З припущен-

ням, що найбільш імовірним емітером світіння в реакція рекомбінації пероксильних радикалів, і інтенсивність світіння пропорційна швидкості цієї реакції, оцінено константи швидкості дезактивації зазначених каталізаторів. Виявилось, що при зменшенні температури проведення реакції окиснення на 15K величина константи швидкості дезактивації каталізатора зменшилася в 5.1 раза для ТЕАХ і в 4.3 раза для ТЕАБ у порівнянні з величинами констант  $k_d$ , визначених із кінетичних кривих окиснення, трансформованих в координатах  $\ln(W/[O_2]^{0.5}) - t$  при 358 K.

#### ВИСНОВКИ

1. Систематично досліджена кінетика каталізованого тетраалкіламонійовими солями рідиннофазного окиснення кумолу та аценафтену молекулярним киснем.
2. Встановлено, що первинними та основними продуктами каталізованого тетраалкіламонійовими солями окиснення кумолу та аценафтену є відповідні гідропероксиди.
3. Показано, що окиснення кумолу та аценафтену, каталізоване тетраалкіламонійовими солями, протікає за радикально-ланцюговим механізмом. Запропоновано схему процесу, згідно з якою утворення радикалів, котрі дають початок ланцюгам, відбувається при гомолітичному розпаді гідропероксиду, що каталізується тетраалкіламонійовими солями; з ходом окиснення відбувається дезактивація каталізатора.
4. Розроблено метод, за допомогою якого шляхом математичної обробки кінетичних кривих окиснення в рамках запропонованої схеми розраховані константи швидкості реакцій ініціювання та дезактивації каталізатора та описано початковий період окиснення. Границі застосовності розробленого методу встановлені за результатами математичного моделювання.
5. Встановлено, що каталітична активність тетраалкіламонійових солей в реакціях окиснення залежить від природи як аніонної, так і катіонної частини. Каталітична активність зменшується в ряду аніонів  $I^- > Cl^- > Br^- > C_6H_5COO^-$ ,  $ClO_4^-$  та при переході від тетрабутил- до тетраетиламонійового катіону. Така тенденція зберігається для обох субстратів.
6. Знайдено, що з ходом реакції окиснення кумолу в присутності тетраетиламонійхлориду відбувається зменшення концентрації хлорид-іонів у реакційній суміші. Кінетичний аналіз показав, що де-

зактивація каталізатора не адекватна витраті хлорид-іона і відбувається в результаті взаємодії солі з гідропероксидом або якимось з продуктів його розкладу.

7. Досліджено кінетику розпаду кумілгідропероксиду в присутності тетраетиламонійхлориду. Встановлено, що на одну введenu молекулу каталізатора припадає  $\approx 60$  молекул розкладеного гідропероксиду.

8. Вивчено склад та кінетику утворення продуктів окиснення аценафтену в присутності тетраалкіламонійових солей. Основними продуктами окиснення, крім гідропероксиду аценафтилу-9, є аценафтенол-9, аценафтенон та аценафтенхінон. Встановлено, що на глибоких стадіях процесу значну роль відіграють вторинні реакції окиснення за участю кисневмісних продуктів.

9. Виявлено, що процеси розпаду гідропероксиду кумілу та окиснення аценафтену в присутності алкіламонійових каталізаторів супроводжуються хемілюмінесценцією. Вивчено кінетику хемілюмінесценції. Характер кінетичних кривих хемілюмінесценції, що спостерігається при каталітичному розпаді гідропероксиду кумілу дозволяє припустити, що цей процес включає стадію утворення проміжного комплексу гідропероксиду з каталізатором.

#### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. И.А.Опейда, Ч.М.Залевская, А.Ю.Васильев, Н.А.Туровский, С.Ю.Целинский. Исследование каталитической активности тетраэтил-аммонийбензоата в реакции окисления кумола. // Нефтехимия. - 1992. - 32, №4. - С.509-514.
2. И.А.Опейда, Н.М.Залевская, Г.Д.Тицкий, А.Ю.Васильев. Катализ тетрабутиламмониевыми солями окисления углеводородов. // Укр. хим. журн. - 1993. - 59, №10. - С.1072-1077.
3. И.А.Опейда, Н.М.Залевская, А.Ю.Васильев. Действие аммониевых солей в реакции окисления кумола. // XVI Українська конференція з органічної хімії.- Тернопіль, 1992. - Тези. Частина II. - С.306.

#### АННОТАЦІЯ

Васильев А.Ю. Кинетика окисления кумола и аценафтена в присутствии тетраалкиламмониевых солей.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - "Физическая химия", Институт физико-органической химии и углерода им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк, 1994 г.

Систематически изучена кинетика катализированного солями четвер-

тичного амонію жидкофазного кулярним кислородом, дослідження метрив окислення від структури слідует радикально-цепному механізму; виникновение радикалов, даючих начало цепям окислення, происходит при распаде образующихся гидропероксидов под действием катализатора; имеет место дезактивация катализатора в ходе окисления. Разработанный метод определения констант скорости отдельных стадий процесса и получено математическое описание начального периода окисления. Границы применимости метода и величины погрешностей, возникающих при расчете констант, определены путем математического моделирования.

SUMMARY

Vasilyev A.Yu. The kinetics of cumene and acenaphthene oxidation in the presence of tetraalkylammonium salts.

Thesis, Candidate of Sciences (Chemistry), speciality - Physical Chemistry, L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic & Coal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, 1994.

The kinetics of the quarternary ammonium salt catalysed liquid-phase oxidation of cumene and acenaphthene by molecular oxygen has been investigated systematically; the dependence of the oxidation kinetics parameters on the salt structure has been studied. The process has been shown to follow a radical chain mechanism; the radicals initiating oxidation chains arise as a result of the catalytic decomposition of the formed hydroperoxides; the catalyst deactivation occurs in the course of the oxidation. The rate constants of some stages of the process have been calculated using a developed method. The mathematical description of the initial period of the oxidation has been obtained. The method applicability limits and the range of the errors in the calculated constants have been determined using mathematical modelling.

Ключові слова: кумол, аценафтен, окиснення, рідиннофазне, вільнорадикальне, солі амонію четвертинні, катализатори, кінетика.