

**РЕЗЮМЕ.** Изучены термические структурные превращения в образцах пирогенного кремнезема и полученного из него кварцевого стекла. Сделан вывод о микрокристаллитной структуре исследованных систем.

**SUMMARY.** The thermal structural transformations in patterns of fumed silica and quartz glass prepared from it are studied. The microcrystallite structure of investigated systems is concluded.

1. Айлер Р. Химия кремнезема: в 2 ч. -М.: Мир, 1982. -Ч. 1, 2.
2. Чуйко А. А., Горлов Ю. И. Химия поверхности кремнезема. Структура поверхности, активные центры, механизмы сорбции. -Киев: Наук. думка, 1992.
3. Палатник Л. С., Черемской П. Г., Фукс М. Я. Поры в пленках. -М.: Наука, 1982.
4. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. -М.: Мир, 1979.
5. Вест А. Р. Химия твердого тела. Теория и применение: в 2 ч. -М.: Мир, 1988.
6. Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Фрондель К. Системы минералогии: в 3 т. -М.: Мир, 1966. -Т. 3: Минералы кремнезема.

7. Оккерсе К. // Структура и свойства адсорбентов и катализаторов. Т. 1. -М.: Мир, 1973. -С. 233—257.
8. Fratssard J., Imelik B. E. // J. Chim. phys. et phys.-chim. biol. -1962. -59, № 4. -P. 415—418.
9. Maciel G. E., Sendorf D. W. // J. Amer. Chem. Soc. -1980. 102, № 25. -P. 7607—7608.
10. Литвица Э. Т., Самосон А. В., Брей В. В., Горлов Ю. И. // Докл. АН СССР. -1981. -259, № 2. -С. 403—408.
11. Озенко В. М., Иващенко В. Г., Чуйко А. А., Миронок И. Ф. // Теорет. и эксперим. химия. -1985. -21, № 6. -С. 475—478.
12. Горлов Ю. И., Головатый В. Г., Конопля М. М., Чуйко А. А. // Там же. -1980. -16, № 2. -С. 207—208.
13. Миронок И. Ф. // Сб.: Физика конденсированных высокомолекулярных систем. -1998. -Вып. 6. -С. 59—61.
14. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов. -Киев: Наук. думка, 1970.
15. Florke O. W. // Forsch. Mineral. -1967. -44, № 2. S. 181—230.
16. Заславский А. М., Мельников А. В., Зверлин А. В. // Физ. и хим. обработки материалов. -1993. -№ 3. -С. 98—104.
17. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. -М.: Металлургия, 1972.
18. Garvie R. C. T. // J. Phys. Chem. -1965. -69, № 4. -P. 1238—1243.

Інститут хімії поверхні НАН України, Київ

Надійшла 20.06.2000

УДК 542.943:547.313

Ю. Б. Трач, Г. М. Міщенко

## ПОЧАТКОВІ СТАДІЇ РІДИННОФАЗНОГО ОКИСНЕННЯ ЦИКЛООКТЕНУ В ПРИСУТНОСТІ $Mn_2O_3$

Досліджено початкові стадії окиснення циклооктену молекулярним киснем в присутності гетерогенного катализатора  $Mn_2O_3$ . Окиснення протікає за радикально-ланцюговим механізмом. Радикалоутворення здійснюється при взаємодії олефіну з поверхнею гетерогенного катализатора.  $Mn_2O_3$  є ініціатором цього процесу і не впливає на стадії продовження і обриву ланцюга. Розраховані кінетичні параметри процесу.

При дослідженні рідиннофазного окиснення вуглеводнів велике значення мають початкові стадії, які значно впливають на кінетику процесу в цілому. В даній роботі досліджено початкові стадії рідиннофазного окиснення циклооктену молекулярним киснем у присутності  $Mn_2O_3$ .

Циклооктен марки "ч." додатково ректифікували на лабораторній колоні зі скляною насадкою ефективністю 30 теоретичних тарілок. Ступінь очистки контролювали хроматографічно на приборі "Цвет-100" з детектором по теплопровідності, а також кінетично (співставленням відтворюваності результатів окиснення різних порцій циклооктену). Хлорбензол марки "ч." очищали за стандартною методикою. Катализатор — реакційний препарат марки "ч." з питомою поверхнею  $7 \text{ м}^2/\text{г}$ , визначеною методом десорбції азоту.

Окиснення проводили молекулярним киснем на газометричній установці [1] при тиску кисню  $1.1 \cdot 10^5$  Па. Окремими дослідями вста-

новлено, що  $Mn_2O_3$  не розчинний в реакційному середовищі і не впливає на швидкість розпаду гомогенного ініціатора АІБН.

Вивчення залежності швидкості окиснення від вмісту катализатора показало, що із збільшенням кількості катализатора зростає швидкість поглинання кисню (рис. 1), а порядок реакції за катализатором дорівнює 0.5. Швидкість окиснення пропорційна концентрації циклооктену в першому ступені і не залежить від парціального тиску кисню при  $p_{O_2} > 4 \cdot 10^4$  Па. Отже, в умовах реакції порядок реакції за киснем дорівнює 0.

Таким чином, в початковий період процес окиснення циклооктену в присутності  $Mn_2O_3$  можна описати рівнянням:

$$W_{O_2} = k_{\text{еф}} [\text{RH}] [\text{кат}]^{0.5},$$

де  $k_{\text{еф}}$  — ефективна константа швидкості окиснення.

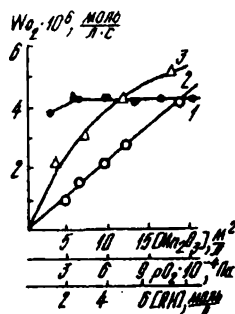


Рис. 1. Залежність швидкості окиснення циклооктену від парціального тиску кисню (1) ( $[Mn_2O_3]=10.8 \text{ м}^2/\text{л}$ ,  $[RH]_0=7.69 \text{ моль/л}$ ), концентрації олефіну (2) ( $[Mn_2O_3]=10.8 \text{ м}^2/\text{л}$ ) і кількості каталізатора  $Mn_2O_3$  (3).  $[RH]_0=7.69 \text{ моль/л}$  при  $T=348 \text{ К}$ .

При введенні в реакційну систему інгібітора ( $\alpha$ -нафтолу) в кількості  $2.0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$  реакція окиснення повністю припиняється, що свідчить про ланцюгово-радикальний механізм процесу.

В присутності гетерогенного каталізатора ланцюгово-радикальний процес може розвиватись як на поверхні каталізатора (чисто гетерогенним шляхом), так і в об'ємі реакційної суміші (гетерогенно-гомогенним шляхом). Якщо ланцюгово-радикальний процес окиснення розвивається гетерогенно-гомогенним шляхом, то каталізатор відіграє лише роль гетерогенного ініціатора, і далі процес розвивається в об'ємі без участі гетерогенного каталізатора. У цьому випадку, згідно з класичною схемою [2], швидкість окиснення описується рівнянням

$$W_{O_2} = \frac{k_2 + k_2'}{\sqrt{k_6}} [RH] \sqrt{W_i} \quad (1)$$

Отже, знайдена експериментально залежність швидкості окиснення (1) буде адекватною залежності (2) при умові, що швидкість ініціювання в присутності  $Mn_2O_3$  ( $W_{i_{\text{гет}}}$ ) залежить від кількості каталізатора і не залежить від парціального тиску кисню та концентрації олефіну згідно з рівнянням

$$W_{i_{\text{гет}}} = k_i [\text{кат}] \quad (2)$$

Відомості про можливість розвитку процесу гетерогенним чи гетерогенно-гомогенним шляхом можна одержати, використавши кінетичний метод [3].

Якщо каталізатор відіграє лише роль гетерогенного ініціатора радикально-ланцюгового процесу окиснення, то при одночасній дії гомогенного АІБН і гетерогенного  $Mn_2O_3$  (гетерогенно-гомогенна реакція) сумарна швидкість окиснення ( $W_{O_2_{\text{сум}}}$ ) повинна бути зв'язана з гомогенним

ним ( $W_{O_2_{\text{гом}}}$ ) і гетерогенним ( $W_{O_2_{\text{гет}}}$ ) процесами співвідношенням

$$W_{O_2_{\text{сум}}} = \sqrt{W_{O_2_{\text{гом}}} + W_{O_2_{\text{гет}}}} \quad (3)$$

Якщо гетерогенний каталізатор не посилає в об'єм радикалів і окиснення відбувається тільки на його поверхні (чисто гетерогенним шляхом), то

$$W_{O_2_{\text{сум}}} = W_{O_2_{\text{гом}}} + W_{O_2_{\text{гет}}} \quad (4)$$

Співставивши визначені експериментально значення швидкості окиснення з розрахованими за співвідношеннями (3) і (4) величинами, можна зробити висновок про роль каталізатора. Експериментально визначена швидкість окиснення циклооктену з використанням лише гомогенно-го ініціатора АІБН ( $5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ) при  $T=348 \text{ К}$   $W_{O_2_{\text{гом}}} = 8.45 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$ , швидкість окиснення в присутності лише гетерогенного каталізатора  $Mn_2O_3$  ( $25.5 \text{ м}^2/\text{л}$ ) в цих же умовах  $W_{O_2_{\text{гет}}} = 6.04 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$ . При розвитку процесу на поверхні гетерогенного контакту без виходу радикалів у об'єм сумарна швидкість окиснення з одночасним використанням каталізатора  $Mn_2O_3$  і гомогенно-го ініціатора АІБН, розрахована за співвідношенням (4), повинна дорівнювати  $14.50 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$ . При розвитку радикально-ланцюгового процесу в об'ємі, в тих же умовах, сумарна швидкість окиснення, розрахована за співвідношенням (3), повинна дорівнювати  $10.38 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$ . Експериментально визначена сумарна швидкість окиснення циклооктену в присутності АІБН і  $Mn_2O_3$  дорівнює  $10.31 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$ , що практично співпадає з розрахованою величиною за співвідношенням (3). Отже, з одержаних даних можна зробити висновок, що процес окиснення циклооктену в присутності  $Mn_2O_3$  розвивається гетерогенно-гомогенним шляхом. Однак такий висновок буде справедливим лише в тому випадку, якщо каталізатор є лише гетерогенним ініціатором процесу і не приймає участі на стадіях продовження і обриву ланцюга, тобто не впливає на співвідношення  $(k_2 + k_2')/\sqrt{k_6}$ .

Для визначення швидкості ініціювання нами використовувалася метод змішаного ініціювання з використанням гомогенного ініціатора (АІБН) і гетерогенного каталізатора [3], який є надійнішим і менш трудомістким, ніж метод інгібіторів.

Якщо прийняти, що величина співвідношення  $(k_2 + k_2')/\sqrt{k_6}$  у присутності гетерогенного каталі-

затора є такою ж, як і у присутності АІВН, то сумарна швидкість окиснення циклооктену в присутності  $Mn_2O_3$  і АІВН може бути описана рівнянням

$$W_{O_2_{\text{сум}}} = \frac{k_2 + k_2'}{\sqrt{k_6}} [RH] \sqrt{W_{i_{\text{гом}}} + W_{i_{\text{гет}}}}$$

яке трансформується у рівняння прямої у координатах  $W_{O_2_{\text{сум}}} = f(W_{i_{\text{гом}}})$ :

$$W_{O_2_{\text{сум}}}^2 = \frac{(k_2 + k_2')^2}{\sqrt{k_6}} [RH]^2 W_{i_{\text{гет}}} + \frac{(k_2 + k_2')^2}{\sqrt{k_6}} [RH]^2 W_{i_{\text{гом}}}$$

З лінійних залежностей  $W_{O_2_{\text{сум}}}^2 = f(W_{i_{\text{гом}}})$  розраховані значення  $(k_2 + k_2')/\sqrt{k_6}$  і  $W_{i_{\text{гет}}}$  при різних кількостях  $Mn_2O_3$ . Як видно з табл. 1, одержане значення величини  $(k_2 + k_2')/\sqrt{k_6}$  задовільно співпадає з величиною  $(k_2 + k_2')/\sqrt{k_6}$  в присутності тільки гомогенного ініціатора АІВН. Це підтверджує припущення про відсутність впливу гетерогенного контакту на стадії продовження і обриву ланцюга.

Для з'ясування хімізму процесу ініціювання за участю гетерогенного контакту  $Mn_2O_3$  проведено дослідження впливу на швидкість ініціювання кількості каталізатора (рис. 2), концентрації олефіну і парціального тиску кисню (табл. 2).

З рис 2 і табл. 2 видно, що швидкість ініціювання збільшується із збільшенням кількості каталізатора в системі і не залежить від концентрації олефіну та концентрації кисню. Це свідчить про те, що реакція ініціювання на початкових стадіях має перший порядок за каталізатором, нульовий за киснем і олефіном. Отже, в початковий момент окиснення радикалоутворен-

Таблиця 1

Кінетичні параметри окиснення циклооктену в присутності  $Mn_2O_3$  і АІВН ( $[RH]_0 = 7.69$ ,  $[AIBH] = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $T = 348$  К)

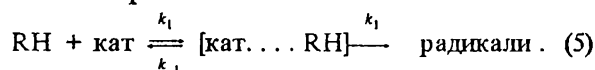
$Mn_2O_3$ , м <sup>2</sup> /л	$(k_2 + k_2')/\sqrt{k_6} \cdot 10^3$ , (л/моль·с) <sup>1/2</sup>	$W_{i_{\text{гет}}}$ · 10 <sup>7</sup> , моль/л·с
0	1.68 ± 0.02	0
12	1.65 ± 0.03	1.02 ± 0.02
18	1.69 ± 0.02	1.80 ± 0.03
24	1.66 ± 0.03	2.24 ± 0.02

Таблиця 2

Залежність швидкості гетерогенного ініціювання ( $W_{i_{\text{гет}}}$ ) від концентрації олефіну (RH) і парціального тиску кисню ( $[RH]_0 = 7.69$  моль/л) при 348 К ( $[Mn_2O_3] = 11.64$  м<sup>2</sup>/л)

[RH], моль/л	$W_{i_{\text{гет}}} \cdot 10^7$ , моль/л·с	$p_{O_2} \cdot 10^{-4}$ , Па	$W_{i_{\text{гет}}} \cdot 10^7$ , моль/л·с
0.82	0.99	5.0	0.98
1.31	1.08	8.0	1.01
1.92	0.98	9.5	0.99
2.50	0.94	10.0	1.02
3.84	1.04	15.0	1.01
4.50	1.02	20.0	1.03
5.10	1.03	25.0	0.97
6.01	0.99	30.0	0.99
7.69	0.98	31.0	1.00

ня, як і припускалось на основі даних з вивчення загальної швидкості окиснення циклооктену у присутності  $Mn_2O_3$ , відбувається через активацію молекули олефіну на поверхні гетерогенного каталізатора за схемою



Радикали, які утворюються на поверхні, виходять в об'єм і ведуть ланцюг окиснення. Швидкість ініціювання, згідно зі схемою (5), описується рівнянням

$$W_{i_{\text{гет}}} = k_i [\text{кат} \dots RH] \quad (6)$$

Виходячи з умов стаціонарності процесу і матеріального балансу для каталізатора, концентрація поверхневого комплексу буде визначатися співвідношенням:

$$[RH \dots \text{кат}] = \frac{k_1 [\text{кат}]_0 [RH]}{k_1 [RH] + (k_{-1} + k_i)}$$

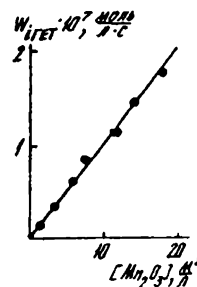


Рис. 2. Залежність швидкості ініціювання від кількості каталізатора  $Mn_2O_3$ .  $[RH]_0 = 7.69$  моль/л,  $T = 348$  К.

Після підстановки даного співвідношення в (6) отримаємо

$$W_{i_{\text{гет}}} = \frac{k_i k_1 [\text{кат.}]_0 [\text{RH}]}{k_1 [\text{RH}] + (k_{-1} + k_i)} \quad (7)$$

Якщо спорідненість каталізатора до олефіну велика, то  $k_1[\text{RH}] \gg k_{-1} + k_i$ , і рівняння (7) набуває вигляду  $W_{i_{\text{гет}}} = k_i [\text{кат.}]_0$ , що і спостерігається експериментально (рис. 2).

За залежністю константи швидкості ініціювання та співвідношення констант швидкості продовження і обриву ланцюга від температури в арреніусових координатах визначено енергію активації цих процесів. Аналітичні вирази температурної залежності цих величин мають вид:

$$\frac{k_2 + k_2'}{\sqrt{k_6}} = (1.4 \pm 0.6) \cdot 10^2 \times \exp \frac{-(32800 \pm 15000)}{RT} \left( \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right)^{1/2}$$

$$k_i = (3.1 \pm 0.5) \cdot 10^{11} \exp \frac{-(130000 \pm 5000)}{RT} \frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \cdot$$

Загальна енергія активації процесу окиснення, знайдена з залежності загальної швидкості окиснення циклооктену в присутності  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  від температури дорівнює  $E_{\text{експ}} = 100 \pm 2$  кДж/моль.

Згідно з рівнянням (2), загальну енергію активації процесу можна виразити залежністю:

$$E = E_2 - \frac{1}{2} E_6 + \frac{1}{2} E_i \cdot$$

Розрахована за цим співвідношенням загальна енергія активації  $E_{\text{розрах}} \approx 97.8$  кДж/моль, вона є достатньо близькою до величини, знайденої експериментальним шляхом.

Отже, одержані результати підтверджують припущення, що окиснення циклооктену в присутності  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  відбувається за ланцюгово-радикальним механізмом, а гетерогенний каталізатор діє на стадії ініціювання через взаємодію з олефіном і практично не впливає на стадії продовження і обриву ланцюгів.

**РЕЗЮМЕ.** Исследованы начальные стадии окисления циклооктена молекулярным кислородом в присутствии гетерогенного катализатора  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

**SUMMARY.** The initial stages of cyclooctene oxidation by molecular oxygen in the presence of heterogeneous catalyst  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  was studied.

1. Цепалов В. Ф. // Завод. лаборатория. -1964. № 1. -С. 111—112.
2. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус Э. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. -М.: Наука, 1965.
3. Гороховатский Я. Б., Корниенко Т. П., Шаля В. В. Гетерогенно-гомогенные реакции. -К.: Техника, 1972.