

УДК 542.943.5

КВАЗИГЕТЕРОГЕННОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОЗОНИРОВАНИЕ

Якоби В.А

ЗАО «Элстстрой», г.Москва.

Определены условия необходимые для проведения квазигетерогенных каталитических реакций озонирования. Показано что в этих условиях озонирования могут проходить реакции гидроксирования, окислительного сочетания, окислительного галогенирования и другие реакции окисления без разрушения ненасыщенных связей. Описана схема квазигетерогенного каталитического озонирования ароматических соединений. Приведены константы скорости реакции озона с рядом органических и неорганических соединений. Показана возможность ингибирования цепного радикального процесса озонлиза.

Процессы озонирования во многих случаях реализуются путем смешения озонсодержащей газовой смеси с раствором озонируемого соединения. В этих условиях скорость озонирования часто определяется скоростью диффузии озона в жидкой фазе и создаются условия для прохождения квазигетерогенных реакций. В таких реакциях быстрые начальные стадии проходят на поверхности либо в тонком поверхностном слое, а последующие более медленные, проходят во всем объеме жидкой фазы. При этом объем, в котором проходят быстрые начальные стадии реакции в тысячи раз меньше объема, в котором проходят последующие стадии.[1] Эта особенность процесса может оказать существенное влияние на состав продуктов озонирования и скорость их образования. Например, хорошо известно, что в обычных условиях озон быстро взаимодействует с ненасыщенными органическими соединениями по месту двойной связи, он количественно реагирует с красителем Тиоиндиго красный С приводя к его разрушению. Однако в условиях квазигетерогенного каталитического озонирования этот краситель синтезируется и накапливается [2] в реакционной массе.(Рис. 1)

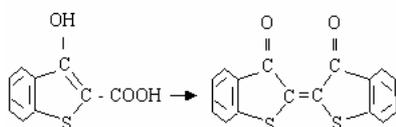


Рис.1 Схема синтеза красителя Тиоиндиго красного С.

Для того чтобы сознательно выбирать условия для проведения квазигетерогенного каталитического озонирования необходимо иметь хотя бы простейшие представления о кинетике проходящих процессов. Предложенная нами схема включает: реакции озона с ароматическими соединениями (маршрут 1); реакции озона с катализатором (маршрут 2); реакции гидроксильного радикала (маршруты 3,1 3,2; 3,3.); реакции окисленной формы катализатора с ароматическим соединением (маршрут 4) и кристаллизацию продуктов реакции. Следует отметить, что реакция озона с ароматическими соединениями проходит

не только по классическому механизму путем образования озонидов и их распадом, но и по цепному радикальному механизму. (Рис.2, маршрут 3,1)

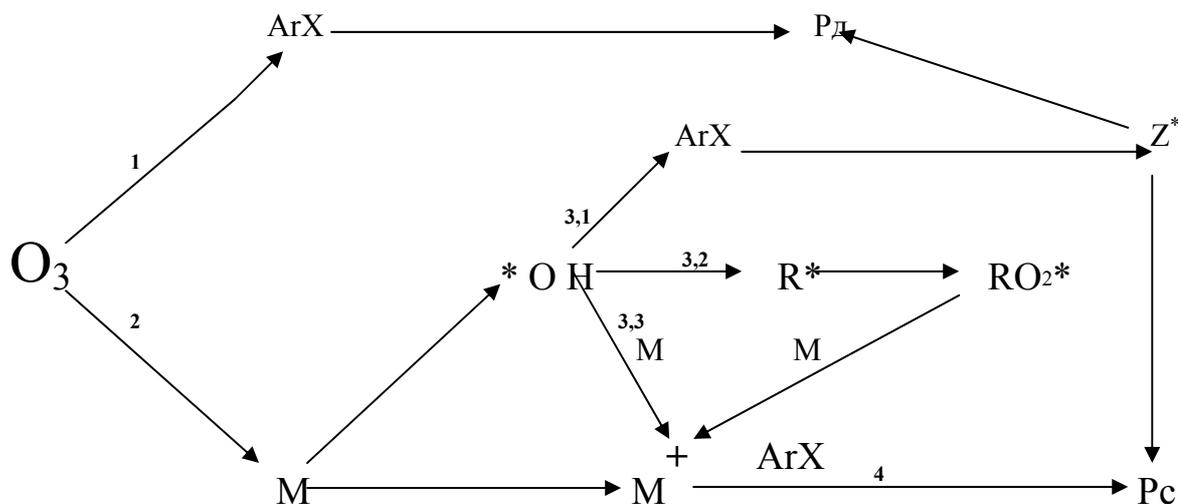
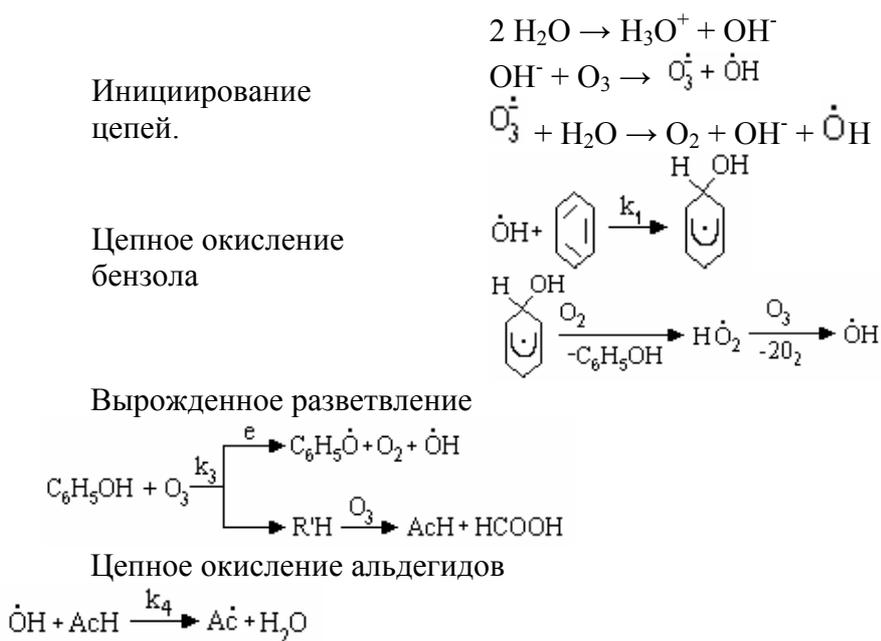
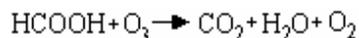
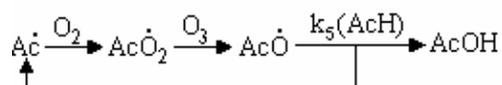


Рис. 2. Схема процессов проходящих при квазигетерогенном каталитическом озонировании ароматических соединений.(ArX). M и M⁺ -восстановленная и окисленная форма катализатора, Pd и Pc – продукты деструктивного и селективного окисления. Z* - циклогексадиенильный радикал. * -знак указывает на наличие неспаренного электрона.

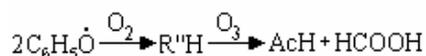
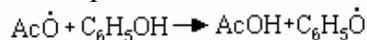
Детально цепной радикальный механизм озонлиза ароматических соединений описан нами ранее [3, 4]. Гидроксильный радикал реагирует практически при каждом соударении с ионом или молекулой ($k \sim 10^9$ л / моль·сек), в этом процессе он является радикалом ведущим цепь.(Рис. 3)

Рис. 3. Схема механизма цепного радикального процесса озонлиза бензола.





Обрыв цепей



AcH и AcOH – насыщенные альдегиды и кислоты

R''H и R''H – ненасыщенные соединения, быстро подвергающиеся озонолузу.

Константы скорости реакции озона с некоторыми ароматическими соединениями приведены в таблице № 1, из которой видно что в зависимости от строения скорость реакции изменяется в сотни тысяч раз. Особо следует выделить группу соединений, озонлиз которых замедляется при добавлении ингибитора.

Таблица № 1 Константы скорости окисления ароматических соединений озоном в водном растворе 22⁰С; рН 6-7. Начальная концентрация озонируемого соединения изменялась в пределах одного порядка, в таблице приводится среднее значение исследованного интервала концентраций. k-, k*-эффективные константы скорости в отсутствие и в присутствии ингибитора, соответственно. Ошибка при определении значения величины константы скорости не превышает 20 % (относительных).

Окисляемое соединение (А)	[A] ₀ 10 ⁶ моль/л	[O ₃] 10 ⁶ моль/л	k л/моль·с	k* л/моль·с
C ₆ H ₆	40	20	80	< 0,5
C ₆ H ₅ SO ₃ Na	30	15	120	< 0,5
C ₆ H ₅ NO ₂	10	14	1000	<0,5
C ₆ H ₅ Cl	30	12	120	<0,5
C ₆ H ₅ CH ₂ COOH	20	16	800	<0,5
C ₆ H ₅ COOH	10	15	1000	<0,5
C ₆ H ₅ CH ₂ OH	20	17	1100	<0,5
C ₆ H ₅ CHO	20	13	1000	<0,5
C ₆ H ₅ CH ₃	400	20	<0,5	<0,5
n-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	400	17	20	20
(CH ₃) ₂ CHC ₆ H ₅	50	19	3,4	3,4
CH ₃ C ₆ H ₄ NO ₂	40	14	<0,5	<0,5
C ₆ H ₅ OH	4	12	35 000	35000
C ₆ H ₅ OCH ₃	20	20	700	700
o-HOC ₆ H ₄ COOH	5	14	10 000	10 000
n-HOC ₆ H ₄ COOH	5	16	20 000	20 000
n-(HO) ₂ C ₆ H ₄	20	18	200 000	200 000

Реакции окисленной формы катализатора проходят относительно медленно и реализуются во всем объеме реакционной массы. Константы скорости реакции озона с неорганическими соединениями, вводимыми в реакционную массу, приведены в таблице № 2.

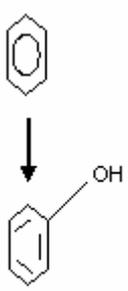
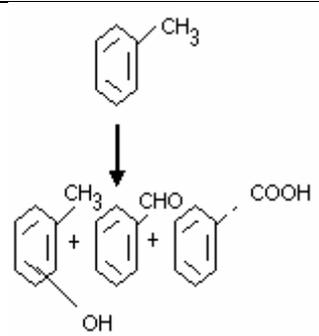
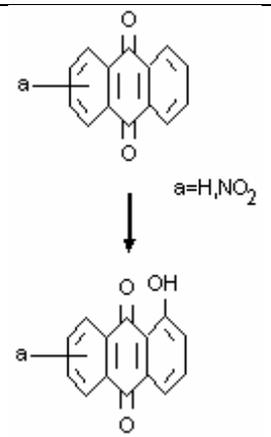
Таблица № 2. Константы скорости реакции озона. 22 °С. Концентрация вещества А изменялась в пределах одного порядка. Ошибка при определении величины константы не превышает 20 % (относительных.)

Вещество (А)	10 ⁶ моль/ л		Условия	К л / моь.с
	[А]	[O ₃] ₀		
FeSO ₄	4	10	H ₂ O	3000
	4	10	0,001M H ₂ SO ₄	3000
	6300	130	70 % H ₂ SO ₄	150
MnSO ₄	4	10	H ₂ O	5000
	4	10	0,02 M HCl	1100
	4	10	0,001M H ₂ SO ₄	1100
	6300	130	70 % H ₂ SO ₄	110
Cr ₂ (SO ₄) ₃	60 000	130	H ₂ O	<0,001
	60 000	130	70 % H ₂ SO ₄	< 0,001
VOSO ₄	6 000	130	70 % H ₂ SO ₄	74
HCl	100 000	12	H ₂ O	0,03
	100 000	12	0,001M H ₂ SO ₄	0,03
KBr	44	10	H ₂ O	180
	44	80	CH ₃ COOH	20
KJ	100	10	H ₂ O	10 000 000
H ₂ O ₂	10	12	H ₂ O	500

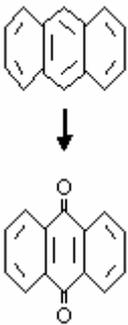
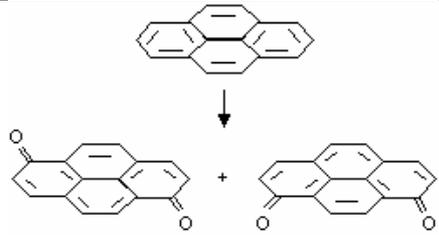
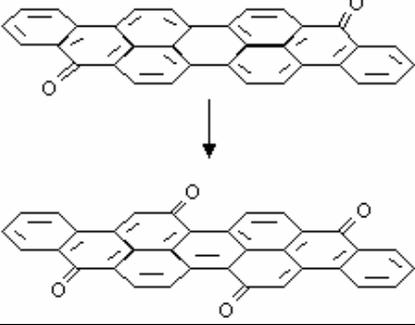
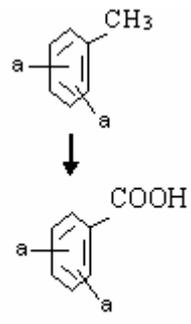
Изложенные представления о квазигетерогенных каталитических реакциях позволили нам впервые методом озонирования провести ряд не обычных процессов

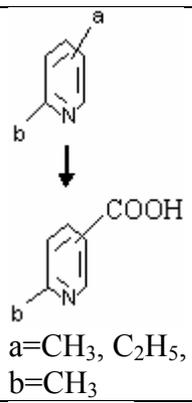
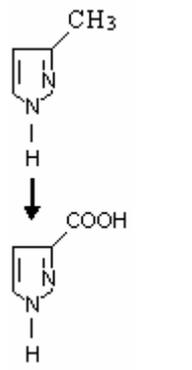
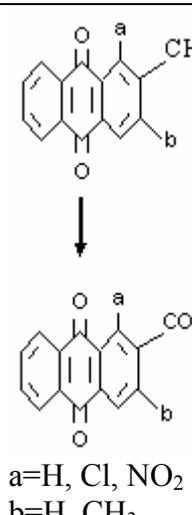
гидроксилирования, окислительного сочетания, окислительного галогенирования и других процессов окисления без разрушения ненасыщенных связей. Результаты этих исследований сведены в таблице № 3.

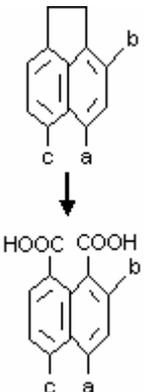
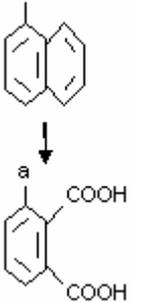
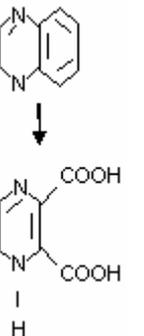
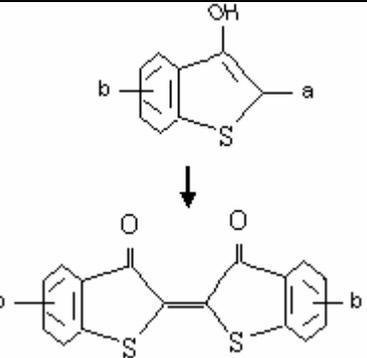
Таблица 3 Сопоставления данных окисления различных соединений кислородом и озоном. Загружено окисляемого соединения (А) и вводимой добавки $(0, I-I)10^{-2}$ моль/л; $[O_3I_0=(0, I-I)10^{-3}$ моль/л. n – Количество молей поглощенного O_3 на I моль А; x – степень превращения А; q – избирательность по продуктам, указанным в графе I.

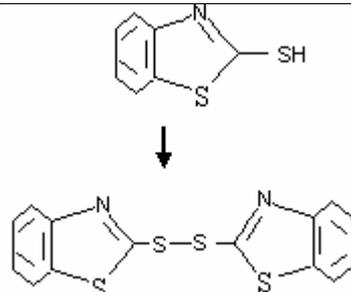
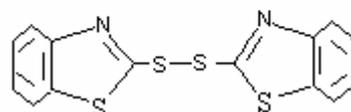
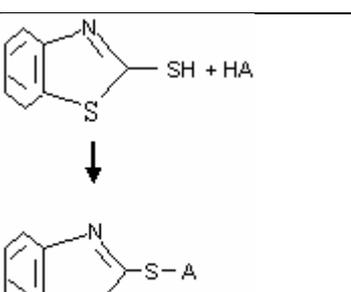
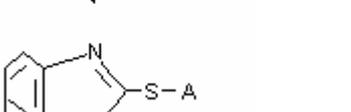
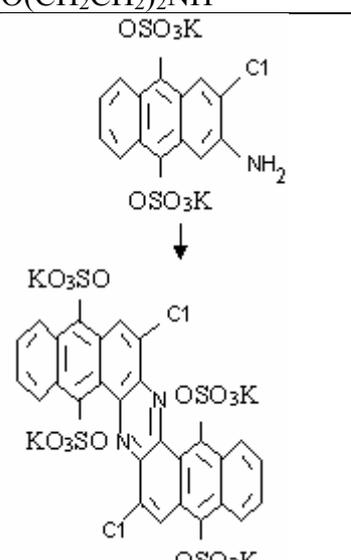
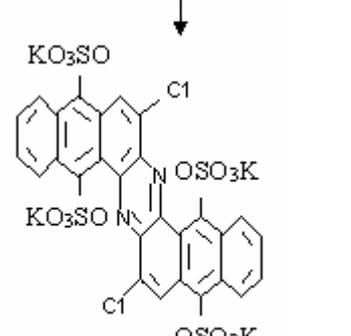
Схема реакции	Условия			n	x	q
	Растворитель, °С	Окислитель	Добавка			
1	2	3	4	5	6	7
Гидроксилирование						
	200°	O ₂	-	-	0	0
		O ₃	-	1	5	66
	200°	O ₂	-	-	0	0
		O ₃	-	1	10	80
	70% H ₂ SO ₄ 100°	O ₂	- B(OH) ₃	-	0 0	0 0
		O ₃	- B(OH) ₃	1	15 20	5 80

1	2	3	4	5	6	7
	80% H ₂ SO ₄ 20-80°	O ₂	- Mn ²⁺	-	0 0	0 0
		O ₃	- Mn ²⁺	1	60 100	0 90
	80% H ₂ SO ₄ 20°	O ₂	- Mn ²⁺	-	0 0	0 0
		O ₃	- Mn ²⁺	3	20 100	0 90
Получение кетопроизводных						
	CH ₃ COOH 0°	O ₂	- HCl HCl+ C ₂ H ₄ Cl ₂	-	0 0 0	0 0 0
		O ₃	- HCl HCl+ C ₂ H ₄ Cl ₂	1	60 95 100	20 70 90
	изо- C ₄ H ₉ OH H ₂ O, KOH 20°	O ₂	-	-	60	97
		O ₃	-	0,02	100	97

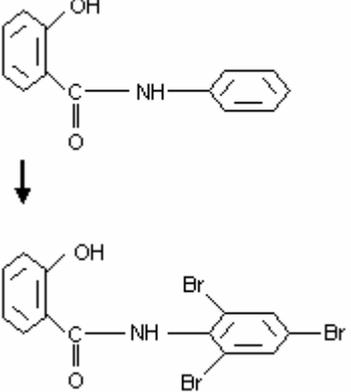
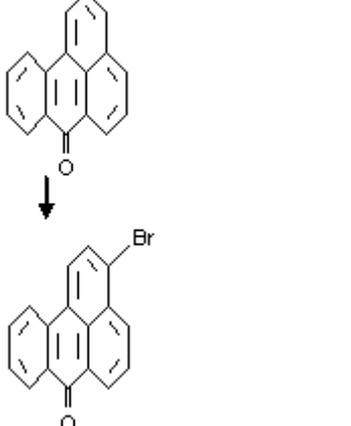
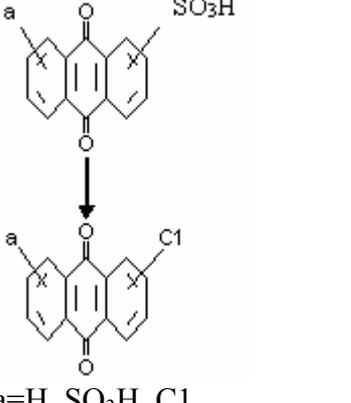
1	2	3	4	5	6	7
Получение хинонов						
	Жирные кислоты (C ₁ - C ₄) 20°	O ₂	- Co ²⁺	-	0 0	0 0
		O ₃	- Co ²⁺	3	100 100	60 90
	30% H ₂ SO ₄ 25°	O ₂	- Mn ²⁺	-	0 0	0 0
		O ₃	- Mn ²⁺	3	20 100	0 90
	90% H ₂ SO ₄ 0°	O ₂	- Mn ²⁺	-	0 0	0 0
		O ₃	- Mn ²⁺	3	80 100	0 60
Получение карбоновых кислот						
 <p>a=H, CH₃, Cl, NO₂</p>	CH ₃ COOH 90°	O ₂	- Co ²⁺ Co ²⁺ , Br	-	0 0 0	0 0 0
		O ₃	- Co ²⁺ Co ²⁺ , Br	3-5	0 0 100	0 0 70-95

1	2	3	4	5	6	7
 <p>a=CH₃, C₂H₅, C(CH₂OH)₃; b=CH₃</p>	70% H ₂ SO ₄ 80°	O ₂	- Cr ³⁺ Cr, Mn	-	0 0 0	0 0 0
		O ₃	- Cr ³⁺ Cr, Mn	3	10 10 100	0 0 90
	70% H ₂ SO ₄ 80°	O ₂	- Cr, Mn	-	0 0	0 0
		O ₃	- Cr, Mn	3	10 100	0 90
 <p>a=H, Cl, NO₂ b=H, CH₃</p>	CH ₃ COOH 40-80°	O ₂	- Co ²⁺	-	0 0	0 0
		O ₃	- Co ²⁺	5	20 100	0 70-90
	70% H ₂ SO ₄ 40-80°	O ₂	- Cr ³⁺ Mn ²⁺ Cr, Mn	-	0 0 0 0	0 0 0 0
		O ₃	- Cr ³⁺ Mn Cr, Mn	4-6	20 20 10-50 90	0 0 0 70-80

1	2	3	4	5	6	7
 <p> $a = \text{H, Br, NO}_2, \text{COCH}_3, \text{COC}_6\text{H}_5$ $b = \text{H, SO}_3\text{H, NO}_2,$ $c = \text{H, NO}_2$ </p>	<p>CH_3COOH</p> <p>$50-90^\circ$</p>	<p>O_2</p>	<p>- Co, Br</p>	<p>-</p>	<p>0 0</p>	<p>0 0</p>
 <p>$a = \text{H, SO}_3\text{H, NO}_2$</p>	<p>$30\% \text{H}_2\text{SO}_4$</p> <p>$90^\circ$</p>	<p>O_2</p>	<p>- Mn^{2+}</p>	<p>-</p>	<p>0 0</p>	<p>0 0</p>
 <p>$a = \text{H, SO}_3\text{H, NO}_2$</p>	<p>$40\% \text{H}_2\text{SO}_4$</p> <p>$90^\circ$</p>	<p>O_2</p>	<p>- Mn^{2+}</p>	<p>-</p>	<p>0 0</p>	<p>0 0</p>
Окислительные сочетания						
 <p> $a = \text{H, COOH};$ $b = \text{CH}_3, \text{Cl, OC}_2\text{H}_5$ </p>	<p>$5\% \text{Na}_2\text{CO}_3$ в H_2O 20°</p>	<p>O_2</p>	<p>- KJ</p>	<p>-</p>	<p>0 0</p>	<p>0 0</p>
		<p>O_3</p>	<p>- KJ</p>	<p>1</p>	<p>100 100</p>	<p>20-40 50-96</p>

1	2	3	4	5	6	7
	CH ₃ OH 0°	O ₂	- KJ	-	0 0	0 0
	CH ₃ OH 0°	O ₃	- KJ	1	60 100	20 98
	0°	O ₂	- KJ	-	0 0	0 0
	0°	O ₃	- KJ	1	40 100	20 80
HA= C ₆ H ₁₁ NH ₂ или O(CH ₂ CH ₂) ₂ NH						
	H ₂ O, NaOH 0°	O ₂	- KJ	-	20 20	0 0
	H ₂ O, NaOH 0°	O ₃	- KJ	3	60 100	0 85
$R-NH-NH-R$ \downarrow $R-N=N-R$ R=CONH ₂ , CCN(CH ₃) ₂	H ₂ O, HCl	O ₂	- HJ, HBr	-	0 0	0 0
$R-N=N-R$ R=CONH ₂ , CCN(CH ₃) ₂	H ₂ O, HCl	O ₃	- HJ, HBr	1 1	10 100	- 90

1	2	3	4	5	6	7
Окислительное галогенирование						

	$\text{H}_2\text{O}, \text{HCl}$ 20°	O_2	- KBr	- 	0 0	0 0
	$\text{H}_2\text{O}, \text{HCl}$	O_2	- KBr	- 	- 0	- 0
 <p>a=H, SO_3H, Cl</p>	H_2SO_4 10%-ная HCl 90°	O_2	- Mn^{2+}	- 	0 0	0 0
		O_3	- Mn^{2+}	3	100 100	60-90 80-99

Литература

1. Якоби В.А. Сборник материалов 27-го Всероссийского семинара «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии» Под ред. В.В.Лунина, В.Г.Самойловича и С.Н.Ткаченко.- М. Изд-во «Университет и школа» 2004г., с.136-151.
2. Якоби В.А. Ципенюк В.П. , Игнатов В.А., Пономарев Б.А., Карпухин П.П. ЖПХ.1974. №11.С.2417-2420.
3. Якоби В.А. Ж. Физ. Химии 1992. Т 66. №4. С.867-870.
4. Якоби В.А., Шпак Л.П., Иванова Н.Н., Пономарев В.А., Ферсюк З.И. Bulgarian Academy of sciences Известие по химии. Т19. №2 С.206-213.
5. Якоби В.А. ДАН УССР. 1979.сер. « Б ». С.746-750.
6. Якоби В.А., Днепроvский Ю.А. ДАН УССР.1978. Сер. «Б ». С.734-741
7. Галстян Г.А., Якоби В.А., Ристер А.И., Галстян Т.М. ЖПХ.1976.№6. С1330-1333.