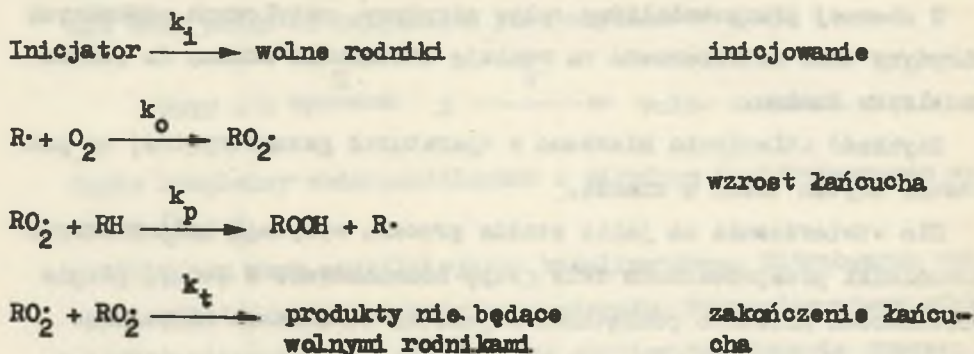


Władysław KARMIŃSKI, Zdzisław KULICKI, Zbigniew STEC

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej

WPLYW ROZPUSZCZALNIKÓW NA KINETYKĘ PROCESU UTLENIANIA KUMENU
DO WODORONADTLENKU KUMENU

Utlenianie kumenu, podobnie jak innych substancji organicznych jest skomplikowanym wolnorodnikowym procesem łańcuchowym. Składa się z trzech stadiów: inicjowania, wzrostu łańcucha i zakończenia łańcucha. Przebiega według następującego schematu:



Przy założeniu, że reakcja utleniania zachodzi według powyższego schematu i przyjęciu stanu stacjonarnego otrzymuje się wyrażenie na szybkość powstawania wodoronadtlenku:

$$\frac{d(\text{ROOH})}{dt} = \frac{1}{2} \cdot k_1 \cdot k_p \cdot k_t^{-\frac{1}{2}} \cdot (\text{RH}).$$

Obojętne rozpuszczalniki mogą wpływać na poszczególne elementarne reakcje (inicjowanie, wzrost i zakończenie łańcucha).

W procesie ciekłofazowego utleniania główną rolę odgrywają nadtlenowe rodniki RO_2 i szybkość reakcji zależy od ich aktywności i stężenia. Obecność w układzie utlenianym rozpuszczalnika może wpływać na zmianę aktywności rodników, co związane jest z powstaniem wiązania wodorowego pomiędzy RO_2 i cząsteczkami rozpuszczalnika zawierającymi grupę wodorotlenową [1] lub powstaniem π -kompleksu rodnika nadtlenowego z aromatycznymi węglowodorami [2].

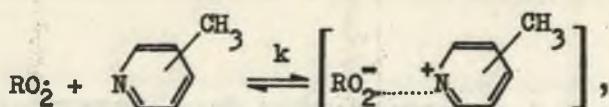
Z drugiej strony należy uwzględnić fakt, że procesy ciekłofazowego utleniania są łańcuchowe ze zdegenerowanymi łańcuchami i rozpuszczalnik może wpływać na rozpad wodoronadtlenku, co prowadzi do powstania nowych łańcuchów reakcji i zmiany szybkości utleniania.

W obecnej pracy badaliśmy wpływ pirydyny, metylowych pochodnych pirydyny oraz nitrobenzenu na reakcję utleniania kumenu do wodoronadtlenku kumenu.

Szybkość utleniania mierzono w aparaturze gazometrycznej na podstawie ubytku tlenu w czasie.

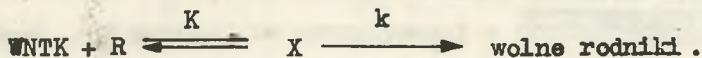
Dla stwierdzenia na jakie stadia procesu wpływają badane rozpuszczalniki przeprowadzono dwie grupy doświadczeń. W jednej grupie doświadczeń mierzono początkowe szybkości utleniania mieszanin kumenu z poszczególnymi rozpuszczalnikami w obecności takich inicjatorów jak: azodwuzobutyronitryl (AIBN), azodwucykloheksanonitryl (ACHN) i nadtlenek dwukumylowy (ROOR).

W drugiej grupie doświadczeń utleniano mieszaniny kumenu z rozpuszczalnikami wobec wodoronadtlenku kumenu (WNTK). Wyniki uzyskane w pierwszej grupie doświadczeń wskazują, że pirydyna oraz nitrobenzen są obojętnymi rozpuszczalnikami procesu utleniania. Pikkoliny, lutydyny i kolidyny w tym przypadku inhibują proces utleniania. Zjawisko to można wytłumaczyć tworzeniem się kompleksów metylowych pochodnych pirydyny z rodnikami nadtlenokumylowymi:



które inhibują reakcję. Różnice w zachowaniu pirydyny i metylowych pochodnych pirydyny wynikają z większej zasadowości tych ostatnich, co wpływa na większą trwałość kompleksu. Również względy steryczne odgrywają tu rolę. Położenie grupy metylowej w pozycji 2 może utrudniać powstanie kompleksu i w tym przypadku inhibicja jest mniejsza niż wynika z zasadowości.

Jeżeli w układzie reakcyjnym znajdował się WNTK wszystkie badane rozpuszczalniki powodowały zwiększenie szybkości utleniania. Wynika to z tego, że powyższe rozpuszczalniki tworzą kompleksy z WNTK związane wiązaniem wodorowym, które rozpadają się szybciej niż WNTK przez co zwiększona jest szybkość reakcji



Takie kompleksy wodoronadtlenków z pirydyną i nitrobenzenem są znane [3, 4].

Pirydyna jest najsilniejszym katalizatorem. Nitrobenzen zwiększa szybkość reakcji w mniejszym stopniu. Przyspieszający efekt metylowych pochodnych pirydyny na stadium inicjowania procesu znacznie przewyższa działanie inhibicyjne na proces utleniania i sumarycznie dodatek metylowych pochodnych pirydyny znacznie przyspiesza proces utleniania, gdy w układzie reakcyjnym znajduje się wodoronadtlenek kumenu.

LITERATURA

- [1] Блюмберг Э.А., Малиевский А.Д., Эмануэль Н.М.: Нефтохимия 3 541 1963.
- [2] Блюмберг Э.А., Малиевский А.Д., Эмануэль Н.М.: Докл А.Н. СССР 136 1130 1961.
- [3] Золотова Н.В., Денисов Е.Т.: Изв. А.Н. СССР серия хим. 4 767 1966.
- [4] Шевчук И.П., Кучер Р.В., Рукосуева А.В.: Нефтохимия 7 751 1967.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛИ НА ХОД ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА

THE EFFECT OF SOLVENTS ON THE PROCESS OF CUMENE AUTOXIDATION
TO CUMENE HYDROPEROXIDE