

Buserite 型氧化锰催化叔丁基过氧化氢歧化分解反应动力学

卢书培¹, 冯利利², 齐 麟¹, 王丽丽¹, 齐兴义¹

(1. 北京航空航天大学 化学与环境学院, 北京 100191; 2. 北京建筑大学 城市雨水系统与水环境教育部重点实验室, 北京 100044)

摘 要: 以 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为锰源, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂, 制备了 4 种含有不同层间阳离子 (Me , $\text{Me} = \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) 的 buserite 型氧化锰 (Me-buserites)。采用 X 射线衍射 (XRD)、电感耦合等离子体原子发射 (ICP-AES) 和 N_2 吸附-脱附 (BET) 对制成 Me-buserites 的晶相结构、元素组成和比表面积进行了表征。采用 25 mL 间歇式玻璃反应器, 考察了 Me-buserites 催化叔丁基过氧化氢歧化分解反应动力学。反应动力学分析表明: 反应底物叔丁基过氧化氢浓度项反应级数为 2, Me-buserites 形式浓度项反应级数为 1, 总反应级数为 3; 表观活化能为 56~125 kJ/mol。与动力学拟合结果相一致的反应机理是由前置平衡和速控两个反应步骤组成。基于 338 K 反应温度准二级速率常数和 0.5 h 反应时间累积 O_2 体积决定的活性顺序为 $\text{Cu-buserite} > \text{Mg-buserite} > \text{Ni-buserite} > \text{Co-buserite}$; 在选定反应条件下, 所有 Me-buserites 的叔丁醇选择性均为 100%。

关 键 词: Buserite 型氧化锰; 叔丁基过氧化氢; 叔丁醇; 歧化分解; 反应动力学

中图分类号: O643 文献标识码: A

Chemical Kinetics of Disproportionation Decomposition of *tert*-Butyl Hydroperoxide Catalyzed by Buserite-type Manganese Oxides

LU Shu-Pei¹, FENG Li-Li², QI Lin¹, WANG Li-Li², QI Xing-Yi¹

(1. School of Chemistry and Environment, Beihang University, Beijing 100191, China; 2. Key Laboratory of Urban Stormwater System and Water Environment of Ministry of Education, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

Abstract: The series of four buserite-type layered manganese oxides (Me-buserites) with different interlayer cations (Me , $\text{Me} = \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) were synthesized by using both $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as Mn source and $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ as oxidant. The as-synthesized Me-buserites were characterized by X-ray diffraction (XRD), inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) and N_2 adsorption-desorption (BET), in order to determine their crystal phases, elemental compositions and specific surface areas, respectively. In a 25 mL batch glass reactor, the disproportionation decomposition of *tert*-butyl hydroperoxide was kinetically investigated with the above Me-buserites as catalysts. The kinetic analyses show that the rate law established herein is second order in *tert*-butyl hydroperoxide, first order in Me-buserites and then third order overall, and that the apparent activation energy ranges from 56 kJ/mol to 125 kJ/mol. In accordance with the kinetic fittings, the proposed mechanism comprises two elementary reaction steps: pre-equilibrium step and rate-determining step. In terms of the pseudo-second-order rate constant and the half an hour-accumulated O_2 volume (both obtained at 338 K), the activity follows the order of $\text{Cu-buserite} > \text{Mg-buserite} > \text{Ni-buserite} > \text{Co-buserite}$. And a 100% selectivity towards *tert*-butyl alcohol is achieved over all the Me-buserites un-

der selected reaction conditions.

Key words: buserite-type layered manganese oxides; *tert*-butyl hydroperoxide; *tert*-butyl alcohol; disproportionation decomposition; chemical kinetics

叔丁醇(TBA)是一种用途广泛的精细化工产品。作为烷基化试剂, TBA 可用于多种药物和香料的合成^[1]。TBA 亦可用作改善燃料油性能的添加剂, 尤其是由 TBA 和甲醇生成的甲基叔丁基醚可显著提高燃料油辛烷值^[2-3]。此外, TBA 经酸催化脱水可制备具有特种用途的高纯度异丁烯^[4]。迄今为止, 工业用 TBA 主要采用丙烯/叔丁烷共氧化法制备, 即哈康法^[5]。作为联产环氧丙烷和 TBA 的工业反应过程, 哈康法制备步骤包括: (1) 在液相反应条件下(373~423 K, 2.5×10^3 kPa), 异丁烷经非催化自氧化生成 TBA 和叔丁基过氧化氢(TBHP)^[6]; (2) 在钼基催化剂作用下, 将分离得到的 TBHP(亦可直接用 TBA 和 TBHP 的混合物)与丙烯反应生成环氧丙烷和 TBA^[7]; (3) 产物混合物再经分馏提纯, 即得环氧丙烷和 TBA。需指出的是哈康法生产的 TBA 常含有一定数量 TBHP, 而 TBA 有关用途大都对 TBHP 含量有严格限制。因此, 探索催化 TBHP 歧化分解反应($\text{TBHP} \rightarrow \text{TBA} + 1/2\text{O}_2$)规律, 开发在温和反应条件下高选择性转化 TBHP 为 TBA 的催化技术, 对 TBA 的有效使用具有十分重要的意义。

目前, 有关催化 TBHP 歧化分解反应所用的催化剂多为含第四周期过渡金属离子的有机酸盐或配合物, 如金属硬脂酸盐、金属乙酰丙酮化物和金属卟啉配合物等, 反应则是以小分子有机化合物, 如正戊烷、苯和氯苯等为反应介质的均相催化反应过程^[8-17]。从应用角度来看, 现有文献报道尚存在两个问题: 一是均未实现目标产物 TBA 选择性的 100%, 即除 TBA 外, 反应体系还有其它含氧伴生物, 如二叔丁基过氧化物、丙酮和甲醇等; 二是源于均相反应过程所致的复杂分离过程, 其中涉及 TBA 与残留 TBHP 和杂质产物分离及催化剂回收和循环使用。虽偶见固体催化剂的使用报道, 但关键问题仍是 TBA 选择性较低, 加之较为苛刻的反应条件(423 K, 3.4×10^3 kPa)^[18]。

Me-buserites 是非计量氧化锰。除少量 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 外, 氧八面体配位骨架锰主要为 Mn^{4+} ^[19]。Me 是可离子交换的层间金属阳离子。特有的二维微孔结构(层间距: ~1 nm), 锰离子的价态多重性和 Me 的可调变性使 Me-buserites 成为一类优选固体材料, 广泛用于催化化学^[20-25]、电化学^[26-29]和环境化学^[30]等领域。本工作制备了 4 种 Me-buserites 型氧化锰

($\text{Me} = \text{Mg}^{2+}$ 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+}), 在系统考察 Me-buserites 催化 TBHP 歧化分解反应动力学的基础上, 确定了动力学参数(如反应级数, 表观活化能和准二级速率常数), 并提出了反应机理, 旨在为可能的经 TBHP 歧化分解反应制备 TBA 工业反应过程设计提供相关理论依据。

1 实验方法

1.1 Me-buserites 的制备

Me-buserites 型氧化锰的制备步骤包括: (1) 在搅拌状态下, 将 1.71 g (10.0 mmol) $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯)溶于 20 mL 去离子水后, 缓慢滴加 30 mL 6 mol/L NaOH(分析纯)水溶液, 对生成的深褐色 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 悬浮液持续搅拌 15 min; (2) 将 1.90 g (7.0 mmol) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (分析纯)和 0.35 g (1.4 mmol) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)固体粉末混合物缓慢加入上述 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 悬浮液后, 持续搅拌 1 h; (3) 将所得深褐色沉淀用去离子水反复离心洗涤至洗液 pH=9, 即得 Na-birnessite (另一层状氧化锰晶相, 层间距约为 0.7 nm)。 (4) 将 Na-birnessite 在 200 mL 1 mol/L $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯)水溶液中搅拌成浆后, 在室温离子交换 12 h, 所得固体试样离心洗涤 3 次, 并于室温自然干燥 96 h, 即得 Mg-buserite。 (5) 将所得 Mg-buserite 加入 200 mL 1 mol/L $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{Me} = \text{Co}^{2+}$ 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} , 分析纯)水溶液中, 在室温进行二次离子交换 12 h, 所得固体试样经离心洗涤 3 次, 并在室温自然干燥 96 h, 即得 Me-buserites ($\text{Me} = \text{Co}^{2+}$ 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+})。Me-buserites 其它制备细节见文献[31]。

1.2 Me-buserites 的表征

采用 Rigaku D/max 2200PC X 射线衍射仪进行结构分析, $\text{Cu K}\alpha$ 靶($\lambda = 0.1542$ nm), Ni 滤光, 管压 40 kV, 管流 25 mA, 扫描速度 $6^\circ/\text{min}$, 2θ 范围 $5^\circ \sim 65^\circ$ 。采用 Varian Vista-MPX 电感耦合等离子体原子发射光谱仪进行 ICP-AES 分析。采用 Nova 3200e 微孔分析仪进行 BET 分析, 吸附质分子 N_2 , BET 测定温度为液氮温度。

1.3 动力学实验

在配有气体计量管的 25 mL 可控温间歇式玻璃反应器上进行 Me-buserites 催化 TBHP 歧化分解

反应。将指定量 Me-buserites(mg, -300/+500 目)和 5.00 mL 乙腈(反应介质, 分析纯)依次加入反应器内, 待反应温度恒定后, 再加入 1.00 mL 65wt% TBHP 水溶液(分析纯), 随即封闭反应系统, 并由气体计量管实时记录不同反应时间(t/s)的 O_2 释放体积(V_t/mL)。采用 Varian CP-3800 气相色谱仪进行反应产物分析, 配有 2.5m SE-30 毛细管柱, FID 检测器。

2 结果与讨论

2.1 XRD、ICP-AES 和 BET 分析

图 1 是 Na-birnessite 和 Me-buserites (Me = Mg^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+})的 XRD 图谱。如图 1 所示, Na-birnessite 两个特征衍射峰(001)和(002)的 2θ 分别为 12.5° 和 25.0° , 依据 Bragg 方程算得其沿 z 轴方向点阵面间距为 0.71 nm。Me-buserites 三个特征衍射峰(100)、(102)和(300)的 2θ 分别为 9.3° 、 18.5° 和 27.9° , 由 $2\theta=9.3^\circ$ 和 27.9° 算得其沿 z 轴方向点阵面间距为 0.96 nm。如文献所述^[31], Na-birnessite(层间 H_2O : 一层)经离子交换不仅在其层型结构中引入 Me 离子, 而且还引入一层 H_2O 分子, 从而导致 Me-buserites (层间 H_2O : 二层)有一相对较大点阵面间距。由 BET 分析显示 Me-buserites 的比表面积数值范围在 50~65 m^2/g (见表 1)。

采用文献[32]所述方法确定 Me-buserites 分子式: (1) 依据 Me-buserites 晶体结构的电中性, 阳离子价态如 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 $Mn^{3.6+}$ (引自文献[32])和阳离子质量百分含量(ICP-AES 分析数据), 计算出 Me-buserites 的 H_2O 质量百分含量; (2) 将 Na、Me、Mn 和 H_2O 质量百分含量转化为摩尔联比,

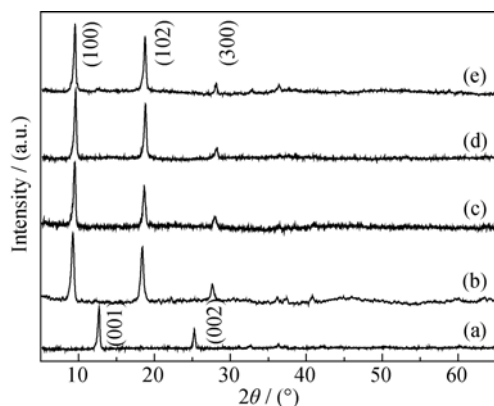


图 1 Na-birnessite 和 Me-buserites 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Na-birnessite and Me-buserites

(a) Na-birnessite; (b) Mg-buserite; (c) Co-buserite; (d) Ni-buserite; (e) Cu-buserite

表 1 Me-buserites 分子式和 BET 表面积

Table 1 Molecular formulas and BET surface areas of Me-buserites catalysts

Me-buserite	Molecular formula	$S_{BET} / (m^2 \cdot g^{-1})$
Mg-buserite	$Na_{0.03}Mg_{3.99}Mn_{14.00}O_{30.11} \cdot 19.05H_2O$	61
Co-buserite	$Na_{0.02}Mg_{3.29}Co_{0.54}Mn_{14.00}O_{29.54} \cdot 19.56H_2O$	63
Ni-buserite	$Na_{0.03}Mg_{1.32}Ni_{1.43}Mn_{14.00}O_{28.68} \cdot 14.17H_2O$	57
Cu-buserite	$Na_{0.03}Mg_{1.32}Cu_{3.40}Mn_{14.00}O_{31.23} \cdot 16.43H_2O$	56

并将其中 Mn 相关量规定为 14 即得如表 1 所示 Me-buserites 分子式。

2.2 动力学分析

动力学数据拟合与分析的前提是动力学数据的采集, 即准确实时跟踪反应底物浓度随反应时间的变化。如前所述, 现已知文献报道的 TBA 选择性均小于 100%。因此, 对于催化 TBHP 歧化分解反应动力学考察, 一般采用碘量法^[33]或通过原位紫外-可见光谱法^[34]测定不同反应时间的 TBHP 浓度。若通过对催化剂和反应条件的筛选, 实现 TBHP 分解反应的完全歧化, 即 TBHP 的过氧键双氧按等分方式全部转化为 TBA 的羟基氧和 O_2 , 则对 TBHP 浓度的实时测定可用反应体系所释放 O_2 体积的实时测定代替。本研究发现对于 4 种 Me-buserites 和选定反应条件, 气相色谱分析显示除 TBHP 和 TBA 外, 经离心采集的反应母液无其它含氧伴生物; 无 Me-buserites 活性失活现象和影响动力学数据拟合的诱导期。

设 Me-buserites 催化 TBHP 歧化分解反应速率方程如式(1)所示:

$$-\frac{d[TBHP]}{dt} = k_a [TBHP]^\alpha \cdot [Me-buserite]^\beta \quad (1)$$

其中 k_a 为表观速率常数, $[TBHP]$ 为 TBHP 浓度, $[Me-buserite]$ 为 Me-buserites 形式浓度, α 为 TBHP 浓度项反应级数, β 为 Me-buserites 形式浓度项反应级数。 $[Me-buserite] = \text{Me-buserites 添量(mg)} / [65\text{wt\% TBHP 水溶液体积}(1.00 \text{ mL}) + \text{乙腈体积}(5.00 \text{ mL})]$ 。 $[Me-buserite]$ 计算采用两个近似: (1) 忽略 65wt% TBHP 水溶液和乙腈互溶时可能存在的体积效应; (2) 因 Me-buserites 粒径较小, 故假定激烈搅拌可形成 Me-buserites 固体微粒均匀分布于反应介质乙腈之中的悬浮液。

由于 Me-buserites 无活性失活现象, 式(1)的 $[Me-buserite]^\beta$ 可视为常数, 所以式(1)可转化为式(2):

$$-\frac{d[TBHP]}{dt} = k' [TBHP]^\alpha \quad (2)$$

其中 $k' = k_a [Me-buserite]^\beta$ 为准速率常数。动力学数据拟合需具体反应级数 α , 并将由式(2)所示速率微分

程转化为相应的积分方程。为此, 假定 $\alpha = 1$ 或 2 (亦可 $\alpha = 3$, 略)。

若 $\alpha = 1$, 则由式(2)得到式(3):

$$-\frac{d[\text{TBHP}]}{dt} = k'[\text{TBHP}] \quad (3)$$

若 $\alpha = 2$, 则由式(2)得到式(4):

$$-\frac{d[\text{TBHP}]}{dt} = k'[\text{TBHP}]^2 \quad (4)$$

因 4 种 Me-buserites 的 TBA 选择性均为 100%, 故反应时间 $t = 0$ 时的 TBHP 初始浓度 $[\text{TBHP}]_0$ 与 TBHP 完全歧化分解所释放的 O_2 总体积 V_∞ 成正比, 即 $[\text{TBHP}]_0 = \lambda V_\infty$ (λ 为比例系数)。而 $[\text{TBHP}]_0$ 和一任意反应时间 t 的 TBHP 浓度 $[\text{TBHP}]_t$ 差值与此时释放的 O_2 体积 V_t 成正比, 即 $[\text{TBHP}]_0 - [\text{TBHP}]_t = \lambda V_t$ 。在常压下, λ 为 $3.6607 \times 10^{-4}/T$, T 是气体计量管温度(K)。在计算 λ 时, $[\text{TBHP}]_0$ 单位为 mg/mL , 压力单位为 Pa , O_2 体积单位为 m^3 (注: 若单位不同, 则 λ 取值不同, 但不同单位对动力学数据拟合结果无影响)。

基于 TBHP 浓度与 O_2 体积的上述关系, 对式(3)和式(4)做反应时间由 0 至 t 的定积分, 则分别得到式(5)和式(6):

$$\ln\left(\frac{1}{V_\infty - V_t}\right) = k't + \ln\frac{1}{V_\infty} \quad (5)$$

$$\frac{1}{V_\infty - V_t} = \lambda k't + \frac{1}{V_\infty} \quad (6)$$

由式(5)和式(6)可见, O_2 体积 V_t 和反应时间 t 的动力学数据拟合方式有两种: (1) 若 $\ln[1/(V_\infty - V_t)]$ 与 t 呈线性关系, 则 TBHP 浓度项反应级数 α 为 1, 直线斜率为准一级速率常数 k' ; (2) 若 $1/(V_\infty - V_t)$ 与 t 呈线性关系, 则 TBHP 浓度项反应级数 α 为 2, 直线斜率为 λ 与准二级速率常数 k' 的乘积 $\lambda k'$ 。

图 2 是由 Cu-buserite 所得动力学数据 V_t 和 V_∞ 的拟合结果。由图 2(a)可见, $\ln[1/(V_\infty - V_t)] \sim t$ 按自然对数拟合的相关系数 $R = 0.9998$, 表明 $\ln[1/(V_\infty - V_t)]$ 与 t 呈对数关系, 而不是线性关系, TBHP 浓度项反应级数 $\alpha \neq 1$ 。由图 2(b)可见, $1/(V_\infty - V_t) \sim t$ 按线性拟合的相关系数 $R = 0.9998$, 表明 $1/(V_\infty - V_t)$ 与 t 呈线性关系, TBHP 浓度项反应级数 $\alpha = 2$ 。

改变 Cu-buserite 添加量(mg)以改变其在反应体系的形式浓度 $[\text{Cu-buserite}]$ (mg/mL), 保持其它反应条件不变, 图 3 是 4 种不同 $[\text{Cu-buserite}]$ 所得 $1/(V_\infty - V_t)$ 与 t 的线性拟合结果。图 3(a~d)的相关系数 R 均大于 0.997, 表明在选定 $[\text{Cu-buserite}]$ 范围内, $1/(V_\infty - V_t)$ 与 t 呈线性关系, 进一步证明 TBHP 浓度项反应级数 $\alpha = 2$ 。此外, 由图 3(a~d)的直线斜率 $\lambda k'$ 可确定 4 种不

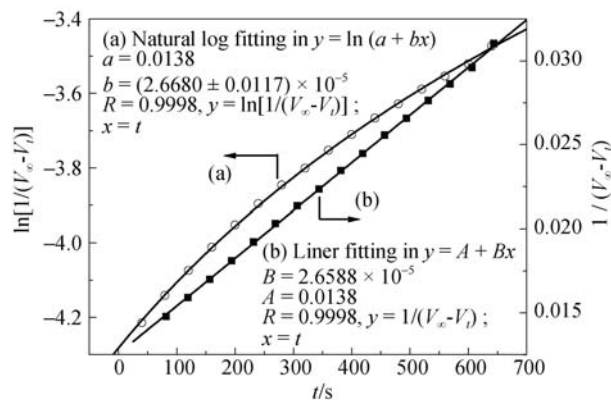


图 2 V_t 和 V_∞ 数据的两种动力学拟合图

Fig. 2 Two kinetic fittings of the V_t and V_∞ data (catalyst: Cu-buserite)

(a) the natural log fitting of $\ln[1/(V_\infty - V_t)]$ versus t ; (b) the linear fitting of $1/(V_\infty - V_t)$ versus t . The line of (b) here is that of (b) in Fig. 3 and for the reaction conditions, also see those shown in Fig.3

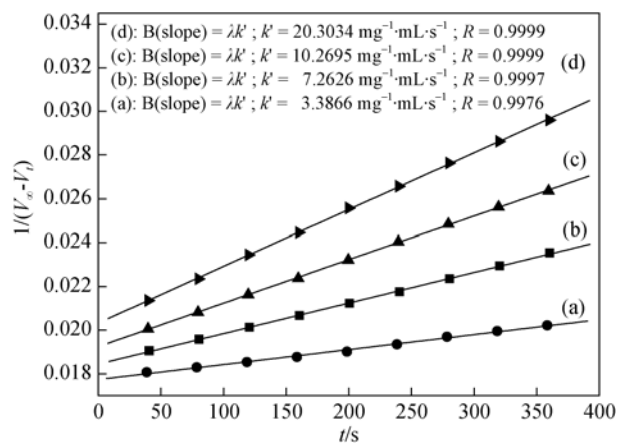


图 3 不同 $[\text{Cu-buserite}]$ 的 $1/(V_\infty - V_t)$ 与 t 的关系曲线

Fig. 3 Plots of $1/(V_\infty - V_t)$ versus t obtained with different $[\text{Cu-buserite}]$ s

Reaction conditions: T 338 K, TBHP (65wt% in H_2O) 1.00 mL, $[\text{Cu-buserite}]_a$ 1.67 mg/mL , $[\text{Cu-buserite}]_b$ 3.33 mg/mL , $[\text{Cu-buserite}]_c$ 5.00 mg/mL , $[\text{Cu-buserite}]_d$ 8.33 mg/mL , acetonitrile 5.00 mL

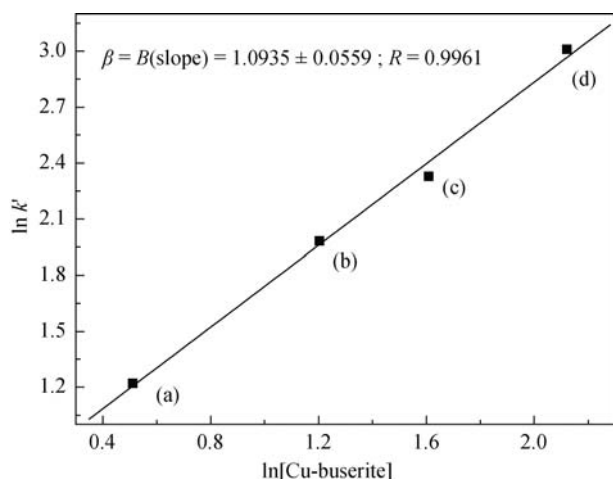
同 $[\text{Cu-buserite}]$ 的准二级速率常数 k' , 结果发现 k' 随 $[\text{Cu-buserite}]$ 的增大而增大。

因 $k' = k_a[\text{Me-buserite}]^\beta$, 该式两边取自然对数得式(7):

$$\ln k' = \beta \ln[\text{Me-buserite}] + \ln k_a \quad (7)$$

由式(7)可见, $\ln k'$ 与 $\ln[\text{Cu-buserite}]$ 呈线性关系, 直线斜率为 Cu-buserite 准浓度项反应级数 β 。图 4 是 $\ln k' \sim \ln[\text{Cu-buserite}]$ 的线性拟合图, 因相关系数 $R = 0.9961$, 表明 $\ln k'$ 与 $\ln[\text{Cu-buserite}]$ 确实呈线性关系, 故由直线斜率 (1.0935 ± 0.0559) 确定 $\beta = 1$ 。

综上所述, Cu-buserite 催化 TBHP 歧化分解反应速率方程的 TBHP 浓度项反应级数 α 为 2, Cu-buserite 准浓度项反应级数 β 为 1, 总反应级数 $(\alpha + \beta)$ 为 3。

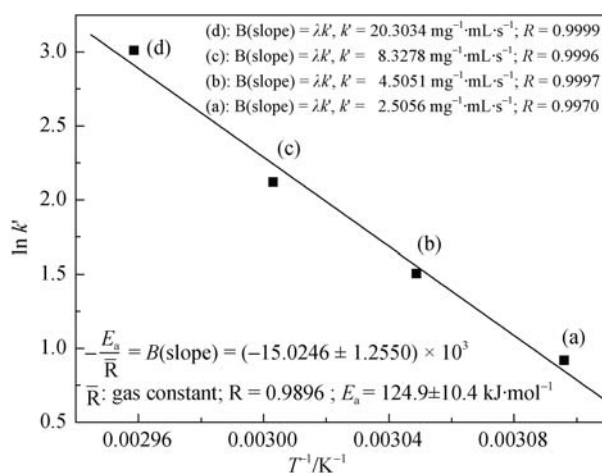
图 4 $\ln k'$ 与 $\ln[\text{Cu-buserite}]$ 的线性拟合图Fig. 4 Plot of $\ln k'$ versus $\ln[\text{Cu-buserite}]$

将 Arrhenius 公式 $k_a = A \exp(-E_a/\bar{R}T)$ 代入式(7), 得到式(8):

$$\ln k' = -\frac{E_a}{\bar{R}T} + \beta \ln[\text{Me-buserite}] + \ln A \quad (8)$$

其中 A 为指前因子, \bar{R} 为气体常数, E_a 为表观活化能。由式(8)可见, 对固定 $[\text{Cu-buserite}]$, 测定不同反应温度的准二级速率常 k' , 若 $\ln k' \sim 1/T$ 按线性拟合为直线, 则由其斜率 $(-E_a/\bar{R})$ 可确定表观活化能 E_a 。图 5 是 Cu-buserite 催化 TBHP 歧化分解反应的 Arrhenius 图, 即 $\ln k' \sim 1/T$ 的线性拟合图, 相关系数 $R = 0.9896$, 故由直线斜率算得表观活化能 $E_a = (125 \pm 10) \text{ kJ/mol}$ 。

表 2 是 4 种 Me-buserites ($\text{Me} = \text{Mg}^{2+}$ 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+}) 催化 TBHP 歧化分解反应动力学参数一览表。如表 2 所示, 层间阳离子 Me 不同, 表观活化能 E_a 、准二级速率 k' 和 0.5 h 反应时间累积 O_2 体积 $V_{0.5 \text{ h}}$ (反应条件见表 2) 均随之有所不同。依据 k' 和 $V_{0.5 \text{ h}}$ 决定的反应活性顺序为: $\text{Cu-buserite} > \text{Mg-buserite} > \text{Ni-buserite} > \text{Co-buserite}$; 层间阳离子 Me 的种类不同并未改变 Me-buserites 催化 TBHP 歧化分解反应的动力学特征, 即对 4 种

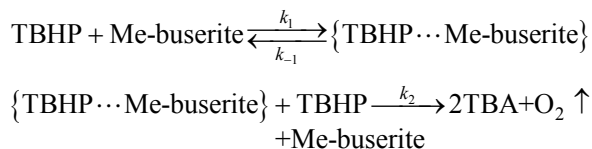
图 5 $\ln k' \sim 1/T$ 的 Arrhenius 图Fig. 5 Arrhenius plot of $\ln k' \sim 1/T$

Reaction conditions: $T_a=323 \text{ K}$, $T_b=328 \text{ K}$, $T_c=333 \text{ K}$, $T_d=338 \text{ K}$, TBHP (65 wt% in H_2O) 1.00 mL, $[\text{Cu-buserite}]$ 8.33 mg/mL, acetonitrile 5.00 mL

TBHP 浓度项反应级数 α 为 2, Me-buserites 准浓度项反应级数 β 为 1, 总反应级数 $(\alpha + \beta)$ 为 3; 因 4 种 Me-buserites 的 S_{BET} 相对值远小于 k' 和 $V_{0.5 \text{ h}}$ 相对值, 即 4 种含有不同层间阳离子的 Me-buserites 催化剂的比表面积无较大差异, 故由 k' 和 $V_{0.5 \text{ h}}$ 决定的上述活性顺序主要归因于层间阳离子 Me 和其囿于的 Me-buserites 型含锰结构。列于表 2 的表观活化能 E_a 值和准二级速率常数 k' 并未呈现常见的顺变关系, 即 E_a 值愈大, k' 值愈小。动力学数据拟合分析显示 4 种 Me-buserites 的表现活化能 E_a 和指前因子 A (未列出) 均有所不同, 而 E_a 和 A 按式(8)决定的 k' 则如表 2 所示。

2.3 反应机理

依据表 2 所示动力学参数, 提出 Me-buserites 催化 TBHP 歧化分解反应机理如下:

表 2 Me-buserites 催化 TBHP 分解反应动力学参数和 0.5 h 反应时间累积 O_2 体积Table 2 Kinetic parameters for disproportionation decomposition of TBHP catalyzed by Me-buserites and the O_2 volume accumulated in a reaction period of 0.5 h

Me-buserite	α	β	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$k'/(\text{mg}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{s}^{-1})^*$	$V_{0.5 \text{ h}}/\text{mL}$
Mg-buserite	2	1	89	8.19	41.7
Co-buserite	2	1	56	2.38	20.0
Ni-buserite	2	1	96	5.66	33.6
Cu-buserite	2	1	125	20.30	55.6

* k' was obtained under the reaction conditions where T 338 K, TBHP (65 wt% in H_2O) 1.00 mL, $[\text{Me-buserite}]$ 8.33 mg/mL and acetonitrile 5.00 mL

如上所示, 反应机理包含两个基元反应步骤, 即前置平衡步骤和速控步骤。在前置平衡步骤中, TBHP 与 Me-buserites 表面活性中心作用生成活性中间体 {TBHP...Me-buserite}, 前置平衡是具有双向基元反应过程的准平衡状态, 正、逆向反应速率常数分别为 k_1 和 k_{-1} 。在速控步骤中, {TBHP...Me-buserite} 再与另一液相 TBHP 发生反应, 生成 TBA 和氧气, 并释放出 Me-buserites。 k_2 为速控步骤速率常数, k_1 、 k_{-1} 与 k_2 值大小有关系: k_1 、 $k_{-1} \gg k_2$ 。

依据上述反应机理, 可导出 Me-buserites 催化 TBHP 歧化分解反应速率方程如式(9)所示:

$$-\frac{d[\text{TBHP}]}{dt} = k_2 \times \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{TBHP}]^2 \cdot [\text{Me-buserite}] \quad (9)$$

比较式(1)可知, 式(9)的 $k_2 \cdot k_1 / k_{-1}$ 即为式(1)中的表观速率常数 k_a 。

将 $k_2 \cdot k_1 / k_{-1}$ 和 $[\text{Me-buserite}]$ 合并, 即得准二级速率常数 $k' = k_2 \cdot k_1 / k_{-1} [\text{Me-buserite}] = k_a [\text{Me-buserite}]$, 则式(9)转变为式(10):

$$-\frac{d[\text{TBHP}]}{dt} = k' [\text{TBHP}]^2 \quad (10)$$

由式(9)和式(10)可见, 对 Me-buserites 催化 TBHP 歧化分解反应, TBHP 浓度项反应级数 α 为 2, Me-buserites 准浓度项反应级数 β 为 1, 总反应级数 ($\alpha + \beta$) 为 3。提出的反应机理的合理性在于由其导出的速率方程与由动力学数据拟合所确定的速率方程一致。当然, 骨架阳离子 Mn^{4+} 和层间阳离子 Me 的催化作用权重和两者可能存在的协同作用, 活性中间体 {TBHP...Me-buserite} 与液相 TBHP 作用并转化为 TBA 和氧气的基元反应过程细节尚待进一步研究。

3 结论

在 25 mL 间歇式玻璃反应器上, 考察了 4 种 Me-buserites (Me = Mg^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+}) 催化 TBHP 歧化分解反应动力学, 研究表明:

1) 在温和反应条件下 ($\leq 338 \text{ K}$), Me-buserites 显示出较高催化 TBHP 歧化分解反应活性, TBA 选择性为 100%, 由反应速率常数 k' 和 0.5 h 反应时间累积 O_2 体积 $V_{0.5 \text{ h}}$ 所决定的反应活性顺序为: $\text{Cu-buserite} > \text{Mg-buserite} > \text{Ni-buserite} > \text{Co-buserite}$;

2) 就反应速率方程而言, Me-buserites 表现出相同的动力学特征, 即 TBHP 浓度项反应级数 α 为 2, Me-buserites 准浓度项反应级数 β 为 1, 总反应级数 ($\alpha + \beta$) 为 3;

3) 与反应动力学数据拟合结果相一致的反应机

理由前置平衡步骤和速控步骤组成。

参考文献:

- [1] SCHWEGMAN J J, HARDWICK L M, AKERS M J. Practical formulation and process development of freeze-dried products. *Pharmaceutical Development & Technology*, 2005, **10**(2): 151–173.
- [2] SALANITRO J P. Understanding the limitations of microbial metabolism of ethers used as fuel octane enhancers. *Current Opinion in Biotechnology*, 1995, **6**(3): 337–340.
- [3] MENEZES E W D, CATALUNA R, SAMIOS D, *et al.* Addition of an azeotropic ETBE/ethanol mixture in euro super-type gasolines. *Fuel*, 2006, **85**: 2567–2577.
- [4] SHI FENG, XIONG HAI, GU YAN-LONG, *et al.* The first non-acid catalytic synthesis of *tert*-butyl ether from *tert*-butyl alcohol using ionic liquid as dehydrator. *Chemical Communications*, 2003, **34**(33): 1054–1055.
- [5] MIMOUN H, MIGNARD M, BRECHOT P, *et al.* Selective epoxidation of olefins by oxo[N-(2-oxidophenyl) salicylidenaminato] vanadium(V) alkylperoxides. On the mechanism of the Halcon epoxidation process. *Journal of the American Chemical Society*, 1986, **108**(13): 3711–3718.
- [6] WINKLER D E, HEARNE G W. Liquid phase oxidation of isobutane. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1961, **53**(8): 655–658.
- [7] COYLE J J. Decomposition of Hydroperoxides in Propylene Epoxidation Reaction product. U.S. Patent NO. 4059598, 1977.
- [8] DIXIT P S, SRINIVASAN K. The effect of clay-support on the catalytic epoxidation activity of a manganese(III)-Schiff base complex. *Inorganic Chemistry*, 1988(24): 4507–4509.
- [9] RIAHI A, HENIN F, MUZART J. Homogeneous chromium(VI)-catalyzed oxidations of allylic alcohols by alkyl hydroperoxides: influence of the nature of the alkyl group on the product distribution. *Tetrahedron Letters*, 1999, **40**(12): 2303–2306.
- [10] STOJANOVA M, KARSHALYKOV C, KANAZIREV V, *et al.* On the reactivity of H-, Ga- and Cu-MFI zeolites towards *t*-butyl hydroperoxide (TBHP). *Applied Catalysis A General*, 1996, **143**(1): 175–183.
- [11] ROTHENBERG G, WIENER H, SASSON Y. Pyridines as bifunctional co-catalysts in the CrO_3 -catalyzed oxygenation of olefins by *t*-butyl hydroperoxide. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 1998, **136**: 253–262.
- [12] HOUGHTON R P, RICE C R. Cobalt(II)-catalysed decomposition of hydroperoxides. Implications for alkane functionalization. *Polyhedron*, 1996, **15**(11): 1893–1897.
- [13] TURRA N, NEUENSCHWANDER U, BAIKER A, *et al.* Mecha-

- nism of the catalytic deperoxidation of *tert*-butyl hydroperoxide with cobalt(II) acetylacetonate. *Chemistry - A European Journal*, 2010, **16**(44): 13226–13235.
- [14] WEST Z J, ADAMS R K, ZZBARNICK S. Homogeneous catalysis of liquid-phase hydroperoxide decomposition in hydrocarbons. *Energy Fuels*, 2011, **25**(3): 897–904.
- [15] YADAV G D, ASTHANA N S. Selective decomposition of cumene hydroperoxide into phenol and acetone by a novel cesium substituted heteropolyacid on clay. *Applied Catalysis A General*, 2003, **244**(2): 341–357.
- [16] LUO Y, MAEDA S, OHNO K. Decomposition of alkyl hydroperoxide by a copper(I) complex: insights from density functional theory. *Tetrahedron Letters*, 2008, **49**: 6841–6845.
- [17] RYAN P, KONSTANTINOV I, SNURR R Q, *et al.* DFT investigation of hydroperoxide decomposition over copper and cobalt sites within metal-organic frameworks. *Journal of Catalysis*, 2012, **286**(4): 95–102.
- [18] KNIFTON J F. Method for One-step Synthesis of Methyl *t*-butyl ether. U.S. Patent NO. 4827048, 1989.
- [19] CUI H, LIU X, TAN W, *et al.* Influence of Mn(III) availability on the phase transformation from layered buserite to tunnel-structured todorokite. *Clays & Clay Minerals*, 2008, **56**(4): 397–403.
- [20] WONG S T, CHENG S. Pillared layered manganese oxide synthesis and redox properties. *Journal of Thermal Analysis*, 1993, **40**: 1181–1192.
- [21] WONG S T, CHENG S. Catalytic properties of layered and pillared buserites. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 1993, **40**: 509–516.
- [22] YANG MING, LING QIANG, YANG HONG-XIAO, *et al.* Enhanced catalytic activity of K-birnessite MnO₂ confined in carbon nanotubes for selective oxidation of benzyl alcohol. *Catalysis Communications*, 2014, **46**: 238–241.
- [23] WIECHEN M, ZAHARIEVA I, DAU H, *et al.* Layered manganese oxides for water-oxidation: alkaline earth cations influence catalytic activity in a photosystem II-like fashion. *Chemical Science*, 2012, **7**(7): 2330–2339.
- [24] IYER A, DEL-PILAR J, KING'ONDU C K, *et al.* Water oxidation catalysis using amorphous manganese oxides, octahedral molecular sieves (OMS-2), and octahedral layered (OL-1) manganese oxide structures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(10): 6474–6483.
- [25] ATRIBAK I, BUENO-LOPEZ A, GARCIA-GARCIA A, *et al.* Catalytic activity for soot combustion of birnessite and cryptomelane. *Applied Catalysis B Environmental*, 2010, **93**(3/4): 267–273.
- [26] ZHANG XUAN-XUAN, RAN FEN, FAN HUI-LI, *et al.* Hydrothermal synthesis and electrochemical measurements of interconnected porous carbon/MnO₂ composites. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, **30**(5): 881–890.
- [27] SUN ZHENJIE, SHU DONG, CHEN HONGYU, *et al.* Microstructure and supercapacitive properties of buserite-type manganese oxide with a large basal spacing. *Journal of Power Sources*, 2012, **216**(11): 425–433.
- [28] ATHOUEL L, MOSER F, DUGAS R, *et al.* Variation of the MnO₂ birnessite structure upon charge/discharge in an electrochemical supercapacitor electrode in aqueous Na₂SO₄ electrolyte. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(18): 7270–7277.
- [29] GHODBANE O, PASCAL J L, FAVIER F. Microstructural effects on charge-storage properties in MnO₂-based electrochemical supercapacitors. *Acs Applied materials & Interfaces*, 2009, **1**(5): 1130–1139.
- [30] RAMALINGAM K, KAMATCHI T, SUMOD P. Synthesis, spectral, thermal and CO₂ absorption studies on birnessites type layered MnO₆ oxide. *Transition Metal Chemistry*, 2006, **31**(4): 429–433.
- [31] CHING S, KRUKOWSKA K S, SUIB S L. A new synthetic route to todorokite-type manganese oxides. *Inorganica Chimica Acta*, 1999, **294**(2): 123–132.
- [32] MA Y, LUO J, SUIB S L. Syntheses of birnessites using alcohols as reducing reagents: effects of synthesis parameters on the formation of birnessites. *Chemistry of Materials*, 1999, **11**(8): 1972–1979.
- [33] MAIR R D, GRAYPNER A J. Determination of organic peroxides by iodine liberation procedures. *Analytical Chemistry*, 1964, **36**(1): 194–204.
- [34] LIU Y, TSUNOYAMA H, AKITA T, *et al.* Efficient and selective epoxidation of styrene with TBHP catalyzed by Au₂₅ clusters on hydroxyapatite. *Chemical Communications*, 2010, **46**(4): 550–552.