

Г. Г. Елиманова, Н. Н. Батыршин, Х. Э. Харлампи

ВЛИЯНИЕ МУРАВЬИНОЙ И БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ НА РЕАКЦИЮ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ОКТЕНА-1

Ключевые слова: муравьиная кислота, бензойная кислота, гидропероксид этилбензола, октен, эпексидирование.

Исследовано влияние муравьиной и бензойной кислот на процесс эпексидирования октена-1. Показано, что бензойная кислота снижает технологические показатели, а при увеличении содержания бензойной кислоты до 1 % мас. реакция эпексидирования не протекает совсем. Муравьиная кислота увеличивает конверсию гидропероксида, но при этом снижает селективность образования оксида олефина.

Keywords: formic acids, benzoic acids, hydroperoxide ethylbenzene, octene, epoxidation.

The effect of formic and benzoic acids on the process of epoxidation octen-1. It is shown that benzoic acid reduces the technological characteristics and with increasing of the benzoic acid to 1 wt%. epoxidation reaction does not proceed. Formic acid increases the conversion of ethylbenzenehydroperoxide, but reduces the selectivity of olefin oxide.

Ранее нами было изучено влияние муравьиной и бензойной кислот на процесс приготовления комплексного молибденового катализатора эпексидирования олефиновых углеводородов гидропероксидом этилбензола (ГПЭБ). По результатам исследования было определено, что бензойная кислота полностью подавляет реакцию взаимодействия металлического молибдена с гидропероксидом этилбензола. Муравьиная кислота не оказывает влияния в процессе приготовления катализатора, но ее присутствие в комплексном молибденовом катализаторе снижает конверсию гидропероксида в реакции эпексидирования [1].

Поскольку основная масса кислот может попасть в реактор эпексидирования с потоком укрепленного гидропероксида, интересно изучить влияние перечисленных кислот при введении их непосредственно в реакцию эпексидирования.

Экспериментальная часть

Опыты по исследованию влияния кислот в реакции эпексидирования октена-1 гидропероксидом этилбензола проводили в стеклянном реакторе, снабженном обратным холодильником и магнитной мешалкой. Постоянство температуры поддерживалось с помощью термостата с точностью $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

В реактор вносили рассчитанные количества реагентов в следующем порядке: октен-1, ГПЭБ, ЭБ, катализатор. Начало реакции считали с момента внесения катализатора. За ходом реакции следили по изменению текущей концентрации гидропероксида, которую определяли иодометрически [2]. В полученном растворе определяли процентное содержание оксида титрованием гидроксидом натрия [3].

Селективность процесса эпексидирования определяли по формуле:

$$S = \frac{[ЭП]_{\text{м.ГПЭБ}}}{([ГПЭБ]_0 - [ГПЭБ]_{\text{к.ГПЭБ}}) \cdot \text{м.ЭП}}$$

М.м.ГПЭБ – молекулярная масса гидропероксида этилбензола, г/моль;

[ГПЭБ]₀, [ГПЭБ]_к – начальная и конечная концентрация гидропероксида этилбензола, % мас.;

[Эп] – концентрация оксида олефина, % мас.;

М.м.ЭП. – молекулярная масса окиси олефина, г/моль

Обсуждение результатов

Комплексный молибденовый катализатор для данной серии опытов готовили по обычной методике [4] без добавок кислот. Кислоты вводили в реактор перед добавлением катализатора. Результаты эпексидирования октена приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Технологические показатели эпексидирования октена в присутствии бензойной и муравьиной кислот ($\tau=2,5$ часа, [ГПЭБ]₀=1,5 моль/л; [ГПЭБ]:[октен]=2, [Mo]= $5 \cdot 10^{-4}$ г-ат/л)

[к-т], мас%	$\alpha_{\text{ГПЭБ}}$, %		$\alpha_{\text{октен}}$, %		S, %	
	90°C	110°C	90°C	110°C	90°C	110°C
муравьиная кислота						
–	63,0	79,5	62,2	69	49,7	43,3
0,25	–	85,6	–	68,3	–	39,8
1,0	–	84,2	–	68,3	–	39,3
3,0	33,6	88,3	40	62,6	59,4	35,6
бензойная кислота						
–	–	79,5	–	69	–	43,3
0,25	–	52,7	–	71	–	67,1
1,0	–	не идет	–	не идет	–	–

Результаты опытов свидетельствуют о том, что показатели процесса зависят от температуры. Так, при 90°C с увеличением концентрации МК конверсии ГПЭБ и олефина резко уменьшаются, в то время как при рабочей температуре промышленного эпексидирования (110°C), муравьиная кислота способствует расходованию гидропероксида. Причем по снижению селективности видно, что увеличивается непроизводительный распад ГПЭБ.

В присутствии бензойной кислоты, доля побочного разложения уменьшается (селективность растет), однако высокие концентрации БК (свыше 1 % мас.) полностью подавляют реакцию эпексидирования.

Из литературы известно [5, 6], что в присутствии органических кислот скорость разложения гидропероксидов увеличивается. Однако было интересно выделить из общего процесса долю гидропероксида, распавшегося под действием кислот. Для

этого проведена серия опытов по определению скоростей распада ГПЭБ как в присутствии, так и в отсутствии молибденового катализатора. Результаты представлены в таблице 2.

В отдельных опытах установлено, что ГПЭБ, растворенный в этилбензоле при 110 °С, за время опыта не разлагается.

Таблица 2 - Кинетические параметры разложения ГПЭБ в присутствии бензойной и муравьиной кислот (T=110 °С, $\tau=2,5$ час., $[ГПЭБ]_0=1,5$ моль/л, $[Mo]=5 \cdot 10^{-4}$ г-ат/моль)

Кислота, % мас	W_0 , моль/л·с	$W_{ср}$, моль/л·с	$\alpha_{ГПЭБ}$, % мас.
Бензойная кислота			
0	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	79,5
0,25	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$	52,7
1,0	не идет	не идет	—
0,25% без КМК	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-5}$	5,3
1,0% без КМК	$4,04 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$	4,6
Муравьиная кислота			
0	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	79,5
3,0	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	88,3
1% без КМК	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	16,3
3% без КМК	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	30,0

В результате исследования установлено, что и в отсутствие олефина бензойная кислота резко, вплоть до полного подавления, снижает как начальную, так и среднюю скорости расходования ГПЭБ. В отсутствие каталитического комплекса бензойная кислота, как и следовало ожидать, ускоряет распад гидропероксида, однако скорости процесса на порядок меньше. Простой расчет по общей конверсии ГПЭБ показывает, что под действием кислоты распадается не более 6% превращенного гидропероксида. Такой же результат получен при сравнении средних скоростей расходования ГПЭБ за время всего опыта.

Следовательно, основная масса гидропероксида в отсутствие олефина разлагается именно на молибденовом катализаторе. Тем не менее, промышленный процесс эпексидирования отличается относительно высокой селективностью, что обусловлено высокой скоростью эпексидирования и большим избытком олефина.

Сравнивая результаты, полученные при $[BK]=1\%$, можно заметить, что бензойная кислота и молибден взаимно подавляют каталитические свойства друг друга. В отсутствие металла распад ГПЭБ протекает с ощутимой скоростью, но в присутствии КМК полностью подавляется как кислотное, так и

каталитическое разложение. Возможно, что причиной является формирование неактивного бензоатного комплекса молибдена. Таким образом, как при эпексидировании, так и в каталитическом распаде бензойная кислота отравляет молибденовый катализатор и является весьма нежелательной примесью в сырье.

Муравьиная кислота в отсутствие молибдена примерно в три раза более активна в разложении ГПЭБ, чем бензойная. Этот факт не является неожиданным, т.к. МК по своей силе приближается к неорганическим кислотам ($pK_a=3,68$), которые легко гетеролитически разлагают гидропероксиды.

Аналогично бензойной кислоте, муравьиная кислота подавляет активность молибденового катализатора в разложении ГПЭБ, но в меньшей степени. Из сравнения конверсий (табл.2) видно, что до 35% распада гидропероксида протекает кислотным путем.

Различие в действии исследованных кислот связано, по-видимому, с различной прочностью вновь образующихся бензоатных и формиатных комплексов молибдена. Из них формиат более лабилен (меньше значения константы комплексообразования). Влияние температуры (табл. 1) позволяет предположить, что образование формиатного комплекса – процесс экзотермический. С увеличением температуры равновесие лигандного обмена у атома молибдена смещается влево и концентрация формиатного комплекса уменьшается. Таким образом анализ кинетики процесса показал, что действие кислот состоит в изменении структуры и свойств молибденового катализатора.

Исследовательская работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного заказа (ПНИЛ 02.14).

Литература

1. Елиманова Г.Г. Влияние муравьиной и бензойной кислот на процесс приготовления молибденового катализатора // Г.Г. Елиманова, Н.Н. Батыршин, Х.Э. Харлампики // Вестник Казан. технол. ун-та – 2014.- № 10. – С.43-45.
2. Антоновский В.Л. Иодометрическое определение концентрации гидропероксидов // Аналитическая химия органических пероксидных соединений/ Антоновский В.Л., Бузланова М.М. // – М.:Химия,1978. - с.20-22.
3. Годовская К.И.. Определение содержания эпексигрупп в эпексидных смолах /К.И.Годовская, Рябинина Л.В // Технический анализ.-М.: Высшая школа, 1972.-С.420-425.
4. Карпенко Л.П. Синтез катализатора эпексидирования на основе металлического молибдена / Карпенко Л.П., Серебряков Б.Р., Галантерик Р.Е., Коновальчуков А.Г., Качаров В.Г. // ЖПХ. - 1975. - Вып.8. - с.1706-1709.
5. Перспективы производства окиси пропилен и этилена в США. Chem. and Eng. News.-1973.-V51, N21.-С.8-10.
6. Экспрес-информация «Промышленный органический синтез».-1973.-N33, реф.319.

© Г. Г. Елиманова - к.х.н., доцент каф. ОХТ КНИТУ, yelimanova@mail.ru; Н. Н. Батыршин - к.х.н., профессор той же кафедры, nikbat@kstu.ru; Х. Э. Харлампики - д.х.н., проф., зав. каф. каф. ОХТ КНИТУ, Kharlampidi@kstu.ru.

© G. G. Yelimanova – PhD, assistant professor of the department of General Chemical Technology KNRTU, yelimanova@mail.ru; N. N. Batyrshin - PhD, professor of the department of General Chemical Technology KNRTU, nikbat@kstu.ru; Kh. E. Kharlampidi - PhD, professor of the department of General Chemical Technology KNRTU, Kharlampidi@kstu.ru.