

О. В. Соловьева, Н. М. Нуруллина, Х. Э. Харлампи

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ОКТЕНА ГИДРОПЕРОКСИДОМ КУМОЛА В ПРИСУТСТВИИ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА

Ключевые слова: эпексидирование, гидроперексид кумола, олефин, изопропиловый спирт, комплексный молибденовый катализатор.

Изучено влияние концентрации изопропилового спирта на реакцию эпексидирования октена-1 гидроперексидом кумола. Найдено, что с увеличением содержания спирта зависимости конверсии гидроперексид кумола и выхода оксида октена проходят через максимум.

Keywords: epoxidation, cumene hydroperoxide, olephine, isopropyl alcohol, complex molybdenum catalyst.

The effect concentration of isopropyl alcohol in the epoxidation of 1-octene of cumene hydroperoxide was studied. It is found that with increase in the content of alcohol dependence conversion of cumene hydroperoxide and exit octene oxide pass through a maximum.

Гидроперексидное окисление непредельных углеводов является одним из наиболее перспективных методов одновременного получения эпексидных соединений и спиртов. Реакция эпексидирования протекает с высокой скоростью и селективностью только в присутствии комплексов переходных металлов, в основном, молибдена, вольфрама, ванадия и титана [1].

Кинетика реакции эпексидирования довольно чувствительна к изменению состава перексидного раствора, катализаторной шихты, кроме того, продукты реакции оказывают существенное влияние на процесс. Анализ литературных данных показывает, что существует ряд вопросов и проблем промышленной реализации данного процесса, которые не нашли однозначного решения. Так при исследовании влияния среды и отдельных добавок (спиртов) авторами [1–3] установлено, что в зависимости от природы спирта и соотношения *Спирт : Углеводород* значительно изменяются скорость и селективность процесса эпексидирования α -олефинов, существенно улучшаются показатели эффективности реакции. Увеличение селективности процесса авторы связывают с подавлением спиртами побочной реакции каталитического распада гидроперексидов. Однако вопрос о механизме ускорения реакции в присутствии спиртов остается открытым.

Для определения роли добавок спирта в реакциях эпексидирования олефинов необходимы более глубокие исследования с использованием различных реагентов, катализаторов и добавок. Исходя из этого, представляло интерес исследовать эпексидирование октена-1 гидроперексидом кумола (ГПК) в присутствии комплексного молибденового катализатора (КМК).

Эпексидирование октена-1 проводили в стеклянном реакторе с мешалкой при температуре 80°C. В качестве объекта исследования нами был выбран изопропиловый спирт (ИПС), как наиболее активный среди изученных спиртов [4, 5]. Концентрация ИПС варьировалась в интервале концентраций 0–2.62 моль/л.

На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые накопления оксида октена. Из рис. 1 видно, что изопропиловый спирт оказывает значи-

тельное влияние на скорость реакции только на начальной стадии процесса (до 10–15 мин). Далее происходит дезактивация катализатора: в интервале времени реакции $\approx 15 \div 60$ мин роста концентрации эпексидов практически нет. Затем происходит восстановление каталитической активности КМК: в интервале времени реакции $\approx 60 \div 90$ мин наблюдается тенденция увеличения выхода целевого продукта.

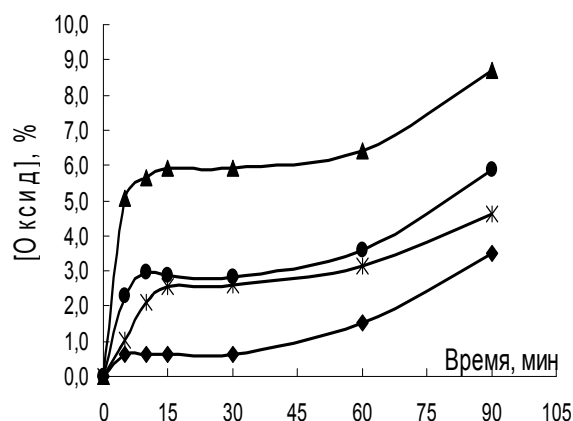
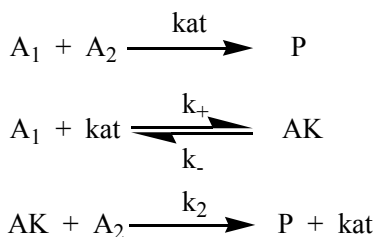


Рис. 1 – Влияние изопропилового спирта на кинетику накопления оксида октена-1 (олефин : гидроперексид = 7 : 1 мол., $T = 80^\circ\text{C}$, $[\text{Mo}] = 5 \times 10^{-4}$ моль/л, время реакции 90 мин).

[ИПС], моль/л: 1 – без добавки спирта, 2 – 0.41, 3 – 1.31, 4 – 2.62

Изменение активности катализатора многие исследователи связывают со структурными изменениями каталитического комплекса по ходу процесса. Действительно, в ходе эксперимента наблюдается изменение окраски растворов, выпадение катализатора в осадок. Вероятно, это происходит как за счет структурных изменений катализатора, так и за счет изменения степени окисления молибдена.

Экспериментальные данные адекватно описываются уравнением Михаэлиса – Ментен [6]. Формально-кинетическую схему процесса можно представить в следующем виде:



где A_1 и A_2 – реагенты, P – продукт реакции, AK – активный каталитический комплекс.

Для приведенной схемы скорость реакции определяется уравнением:

$$-\frac{d[A_1]}{dt} = \frac{k_2[\text{kat}]_0[A_1][A_2]}{K_M + [A_1]}, \quad (1)$$

где $K_M = \frac{k_- + k_2[A_2]}{k_+}$.

После интегрирования уравнения (1), получаем выражение (2):

$$\frac{\ln([A_1]_0/[A_1])}{t} = \frac{k_2}{K_M}[\text{kat}]_0[A_2]_0 - \frac{1}{K_M} \frac{[A_1]_0 - [A_1]}{t} \quad (2)$$

из которого можно определить значения констант k_2 и K_M .

Кинетические кривые расходования гидропероксида кумола достаточно хорошо спрямляются в координатах Генри $\ln([A_1]_0/[A_1])/t$ от $([A_1]_0 - [A_1])/t$ (рис.2). Из тангенса угла наклона получаемых прямых, определяются кинетические параметры процесса.

Как видно из рис. 3, зависимость значений k_2 от концентрации спирта проходит через максимум, который соответствует его концентрации ≈ 1.5 моль/л, а зависимость K_M – [ИПС] представляет собой прямую.

Изменение k_2 и K_M в зависимости от концентрации спирта свидетельствует о том, что ИПС участвует в активации катализатора, смещая химическое равновесие в сторону образования активного каталитического комплекса AK (увеличивается значения k_+).

В таблице 1 представлены данные по накоплению оксида октена и расходованию гидропероксида кумола.

Как видно из табл. максимальная конверсия ГПК (67.74 %) и максимальный выход оксида октена (0.65 моль/л) наблюдаются при [ИПС] = 1.31 моль/л. Дальнейшее увеличение концентрации изопропилового спирта приводит к снижению скорости и селективности процесса.

Таким образом, введение добавки изопропилового спирта в значительной степени увеличивает скорость образования оксида октена на начальной стадии процесса. Изопропиловый спирт в интервале концентраций [ИПС] = 0.01–1.31 моль/л интенсифицирует процесс образования эпоксида. Далее с ростом концентрации ИПС (до 2.62 моль/л) происходит снижение показателей эффективности процесса.

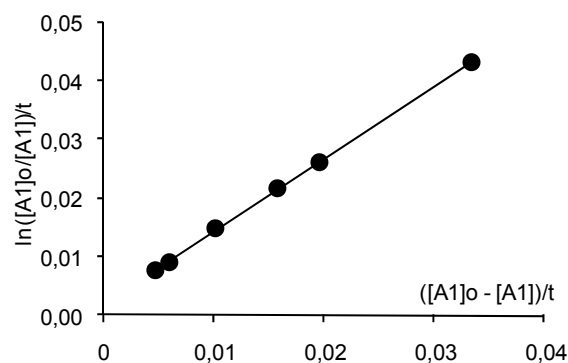


Рис. 2 - График Генри для определения кинетических параметров реакции

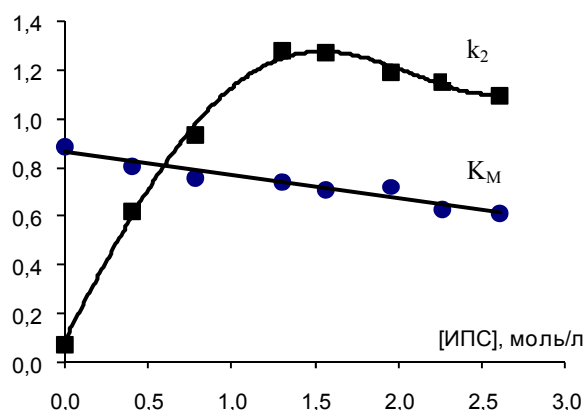


Рис. 3 - Влияние концентрации ИПС на кинетические параметры процесса эпоксирирования октена-1 гидропероксидом кумола

Таблица 1 - Влияние изопропилового спирта на процесс эпоксирирования октена-1 гидропероксидом кумола в присутствии КМК (олефин : гидропероксид = 7 : 1 мол., $T = 80^\circ\text{C}$, $[\text{Mo}] = 5 \times 10^{-4}$ моль/л, время реакции 90 мин)

[ИПС], моль/л	Конверсия ГПК, %	[Оксид], моль/л
0	18.07	0.31
0.41	49.76	0.53
0.79	57.57	0.60
1.31	67.74	0.65
1.57	62.97	0.54
1.96	65.40	0.53
2.28	50.15	0.41
2.62	50.78	0.49

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

Литература

- Толстиков Г.А. Реакции гидроперекисного окисления. Москва, 1976. 199с.

2. Стожкова Г.А. Изучение реакции эпексидирования пропилена органическими гидроперекисями: // Автореф. канд. дис., Ярославль, 1971. 57с.
3. Субботина И.В., Бобылев Б.Н., Стожкова Г.А., Леонов В.Н. Эпексидирование α -олефинов органическими гидропероксидами в присутствии спиртов. // Межвузовский сборник научных трудов.-Ярославль, 1986. Вып.22. С. 3.
4. Дахнави Э.М., Соловьева О.В., Харлампиди Х.Э. // Вестник Казан. технол. ун-та. 2009. № 6. С. 422.
5. Дахнави Э.М., Соловьева О.В., Разяпов И.Г., Харлампиди Х.Э. // Вестник Казан. технол. ун-та. 2010. № 1. С. 250.
6. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций: пер. с англ. М.: Мир, 1985. 264 с.

© **О. В. Соловьева** - студент каф. общей химической технологии КНИТУ, solovyva_olya@mail.ru; **Н. М. Нуруллина** - к.х.н., доцент той же кафедры, nyryllina@mail.ru; **Х. Э. Харлампиди** - д.х.н., профессор той же кафедры, kharlampidi@kstu.ru.

© **O. V. Solovyva** - student, Department of General Chemical Technology Kazan National Research Technological University, solovyva_olya@mail.ru, **N. M. Nyryllina** - Ph.D., associate professor, Kazan National Research Technological University, Department of General Chemical Technology, nyryllina@mail.ru; **Kh. E. Kharlampidi** - Professor, Chief Scientific Officer, Kazan National Research Technological University, Department of General Chemical Technology, kharlampidi@kstu.ru.