

Ранее нами было изучено влияние муравьиной и бензойной кислот на процесс приготовления комплексного молибденового катализатора эпоксидирования 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 эпоксидирования[1]. Поскольку основная масса кислот может попасть в реактор эпоксидирования с потоком укрепленного гидропероксида, интересно изучить влияние перечисленных кислот при введении их непосредственно в реакцию эпоксидирования. Экспериментальная часть

Опыты по исследованию влияния кислот в реакции эпоксидирования 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 эпоксида титрованием гидроксидом натрия [3]. Селективность процесса эпоксидирования определяли по формуле: $\frac{M_{\text{ГПЭБ}}}{M_{\text{ЭБ}}}$ - молекулярная масса гидропероксида этилбензола, г/моль; $[\text{ГПЭБ}]_0$, $[\text{ГПЭБ}]_k$ - начальная и конечная концентрация гидропероксида этилбензола, % мас.; $[\text{Эп}]$ - концентрация оксида олефина, % мас.; $M_{\text{ЭП}}$ - 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 эпоксидирования октена приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Технологические показатели эпоксидирования октена в присутствии бензойной и муравьиной кислот ($t=2,5$ часа, $[\text{ГПЭБ}]_0=1,5$ моль/л; $[\text{ГПЭБ}]:[\text{октен}]=2$, $[\text{Mo}]=5 \times 10^{-4}$ г-ат/л) [к-т], мас% аГПЭБ, % аоктен, % 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 эпоксидирования (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 растёт), однако высокие концентрации БК (свыше 1 % мас.) полностью подавляют реакцию эпоксицирования. 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 (Т=110 °С, t=2,5 час., [ГПЭБ]₀=1,5 моль/л, [Мо]=5×10⁻⁴ г-ат/моль)

Кислота, % мас	W ₀ , моль/л	хс W _{ср} , моль/л	хс агпэб, % мас
Бензойная кислота	0	2,5×10 ⁻³	1,3×10 ⁻³
79,5	0,25	4,7×10 ⁻⁴	8,9×10 ⁻⁴
52,7	1,0	не идет	не идет
¾	0,25%	без КМК	5,2×10 ⁻⁵
8,8×10 ⁻⁵	5,3	1,0%	без КМК
4,04×10 ⁻⁵	7,8×10 ⁻⁵	4,6	Муравьиная кислота
0	2,5×10 ⁻³	1,3×10 ⁻³	79,5
3,0	2,6×10 ⁻⁴	5,5×10 ⁻⁵	88,3
1%	без КМК	1,2×10 ⁻⁴	1,05×10 ⁻⁵
16,3	3%	без КМК	2,8×10 ⁻⁴
5,0×10 ⁻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 эпоксицирования отличается относительно высокой селективностью, что обусловлено высокой скоростью эпоксицирования и большим избытком олефина. Сравнивая результаты, полученные при [БК]=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 эпоксицировании, 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 (рК_а=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.