

Гидропероксидное окисление непредельных углеводородов является одним из наиболее перспективных методов одновременного получения эпоксидных соединений и спиртов. Реакция эпоксидирования протекает с высокой скоростью и селективностью только в присутствии комплексов переходных металлов, в основном, молибдена, вольфрама, ванадия и титана [1]. Кинетика реакции эпоксидирования довольно чувствительна к изменению состава пероксидного 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 эпоксидирования олефинов, существенно улучшаются показатели эффективности реакции. Увеличение селективности процесса авторы связывают с подавлением спиртами побочной реакции каталитического распада гидропероксида. Однако вопрос о механизме ускорения реакции в присутствии спиртов остается открытым. Для определения роли добавок спирта в реакциях эпоксидирования олефинов необходимы более глубокие исследования с использованием различных реагентов, катализаторов и добавок. Исходя из этого, представляло интерес исследовать эпоксидирование октена-1 гидропероксидом кумола (ГПК) в присутствии комплексного молибденового катализатора (КМК).

Эпоксидирование 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 значительное влияние на скорость реакции только на начальной стадии процесса (до 10-15 мин). Далее происходит дезактивация катализатора: в интервале времени реакции ≈ 15 ÷ 60 мин роста концентрации эпоксида практически нет. Затем происходит восстановление каталитической активности КМК: в интервале времени реакции ≈ 60 ÷ 90 мин наблюдается тенденция увеличения выхода целевого продукта.

Рис. 1 - Влияние изопропилового спирта на кинетику накопления оксида октена-1 (олефин : гидропероксид = 7 : 1 мол., T = 80°C, [Mo] = 5 · 10⁻⁴ моль/л, время реакции 90 мин). [ИПС], моль/л: 1 - без добавки спирта, 2 - 0.41, 3 - 1.31, 4 - 2.62

2 4 1 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 А1 и А2 - реагенты, Р - продукт реакции, АК - активный каталитический комплекс. Для приведенной схемы скорость реакции определяется уравнением: , (1) где . После интегрирования уравнения (1), получаем выражение (2): (2) из которого можно определить значения констант k2 и КМ. Кинетические кривые расходования гидропероксида кумола достаточно хорошо спрямляются в координатах Генри $\ln([A1]_0/[A1])/t$ от $([A1]_0-[A1])/t$ (рис.2). Из тангенса угла наклона получаемых прямых, определяются кинетические параметры процесса. Как видно из рис. 3, зависимость значений k2 от концентрации спирта проходит через максимум, который соответствует его концентрации ≈ 1.5 моль/л, а зависимость КМ - [ИПС] представляет собой прямую. Изменение k2 и КМ в зависимости от концентрации спирта свидетельствует о том, что ИПС участвует в активации катализатора, смещая химическое равновесие в сторону образования активного каталитического комплекса АК (увеличивается значения k+). В таблице 1 представлены данные по накоплению оксида октена и расходование 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 эпоксидирования октена-1 гидропероксидом кумола Таблица 1 - Влияние изопропилового спирта на процесс эпоксидирования октена-1 гидропероксидом кумола в присутствии КМК (олефин : гидропероксид = 7 : 1 мол., T = 80°C, [Mo] = 5 · 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