

З.М. Комаренська, М.В. Никипанчук, М.О. Черній, О.В. Чайківський
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра загальної хімії

ВПЛИВ АКТИВУВАННЯ МОЛІБДЕНБОРИДНОГО КАТАЛІЗАТОРА НА СЕЛЕКТИВНІСТЬ РЕАКЦІЇ ОКТЕНУ-1 З ТРЕТ-БУТИЛГІДРОПЕРОКСИДОМ

© Комаренська З.М., Никипанчук М.В., Черній М.О., Чайківський О.В., 2008

Виконано дослідження активування молібденборидного каталізатора у реакції епоксидування октену-1 трет-бутилгідропероксидом. Подано результати досліджень та встановлено розрахункові залежності зміни селективності утворення епоксиду із зміною активності молібденборидного каталізатора.

We research process of activation molybdenum-boron catalyst in reaction of 1-octene epoxidation by tert-butyl hydroperoxide. We demonstrate results of processes and installed calculated dependences of change selectivity form epoxide with change activation molybdenum-boron catalyst.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Молібденвмісні каталізатори є одними з найактивніших каталізаторів у реакції епоксидування олефінів гідропероксидами. Серед гетерогенних каталізаторів значну активність в цій реакції проявляють молібденборидні каталізатори. При високій їхній активності селективність утворення епоксиду змінюється у часі. Тому доцільно дослідити закономірності зміни активності молібденборидного каталізатора в часі і вплив цього процесу на селективність утворення епоксиду.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У ряді публікацій [1, 2] показано, що криві витрати гідропероксиду у часі в процесах епоксидування октену-1 та етилалілетилакрилату у присутності гетерогенного каталізатора Mo_2B мають S-подібний характер. Встановлено, що така залежність пов'язана з активуванням каталізатора під час реакції. Аналіз робіт [3, 4, 5] дає змогу допустити, що активування каталізатора може підпорядковуватися закону топокінетики і описуватися рівнянням Аврамі–Єрофєєва.

Метою роботи було дослідити активацію молібденборидного каталізатора під час епоксидування октену-1 трет-бутилгідропероксидом і вивчити взаємозв'язок селективності утворення епоксиду з активуванням каталізатора.

Експериментальна частина. Об'єктом дослідження було гідропероксидне епоксидування ненасичених сполук у присутності молібденборидного каталізатора, що супроводжується активуванням каталізатора.

У роботі використовували: октен-1 – реактив марки "ч", свіжоперегнаний; бориди молібдену складу Mo_2B , MoB марки "ч" з питомою поверхнею $220 \text{ м}^2/\text{кг}$ і $170 \text{ м}^2/\text{кг}$ відповідно, визначеною методом десорбції азоту.

Методики одержання і очищення інших реагентів, виконання експерименту, аналізу реакційної суміші та оброблення кінетичних кривих описані в роботах [1, 2, 6].

Кінетичні криві витрати гідропероксиду мають виражений S-подібний характер (рис. 1), що пов'язано, як було показано у роботах [1, 2, 6], з активацією каталізатора.

Визначити ступінь активації каталізатора у ході епоксидування безпосередньо інструментальним методом не можна.

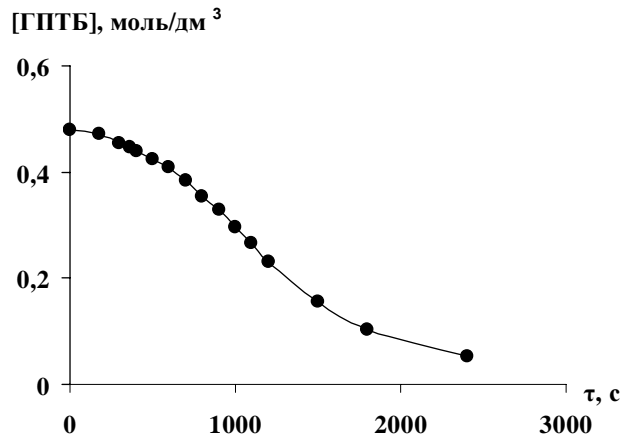


Рис. 1. Зміна концентрації трет-бутилгідропероксиду у часі
 ($[TBHP]_0 = 0,48 \text{ M}$, $[OK]_0 = 2,5 \text{ M}$, $[Km]_0 = 0,22 \text{ м}^2/\text{дм}^3$, $T = 360 \text{ K}$, Mo_2B)

Якщо б зміна швидкості реакції у часі була пов'язана тільки зі зміною активності ката- лізатора, то ступінь його активації можна було б оцінити із співвідношення:

$$\alpha = \frac{W_{\tau} - W_0}{W_{\max} - W_0}$$

Однак, враховуючи, що на швидкість реакції впливає також концентрація гідропероксиду, яка змінюється у часі, ступінь активації катализатора (α) можна оцінити за співвідношенням:

$$\alpha = \frac{W_{\tau} / [TBHP]_{\tau} - W_0 / [TBHP]_0}{(W / [TBHP])_{\max} - W_0 / [TBHP]_0}$$

де $W_0/[TBHP]_0$, $W_{\tau}/[TBHP]_{\tau}$, $(W/[TBHP])_{\max}$ – відповідно, приведені швидкості реакції – початкова, поточна і максимальна.

На ступінь активування катализатора впливає його природа (табл. 1).

Таблиця 1

Зміна ступеня активування катализатора залежно від його природи

($[TBHP]_0 = 0,48 \text{ M}$, $[OK]_0 = 2,5 \text{ M}$, $[Km]_0 = 0,22 \text{ м}^2/\text{дм}^3$, $T = 360 \text{ K}$, Mo_2B ,
 $[TBHP]_0 = 0,5 \text{ M}$, $[OK]_0 = 2,5 \text{ M}$, $[Km]_0 = 0,17 \text{ м}^2/\text{дм}^3$, $T = 360 \text{ K}$, MoB)

t, с	0	100	180	200	300	360	400	600	900
MoB	0	0,111	0,249	0,278	0,474	0,611	0,716	≈ 1	-
Mo ₂ B	0	0,004	0,008	0,012	0,028	0,033	0,135	0,39	0,734

Наведені дані свідчать, що практично за однакових умов катализатор MoB активується значно швидше ніж Mo₂B.

Зміна ступеня активування катализатора у часі дійсно описується топохімічним рівнянням Аврамі–Срофєєва:

$$\alpha = 1 - e^{-k_{\tau} \tau^n}$$

де τ – час реакції, k_{τ} і n – топохімічні константи реакції.

Це рівняння може бути трансформовано у форму лінійної функції:

$$\ln [-\ln(1 - \alpha)] = \ln k_{\tau} + n \ln \tau$$

що дає змогу визначити графоаналітичним методом значення топохімічних констант k_{τ} і n .

Функція $\ln [-\ln(1 - \alpha)] = f(\ln \tau)$ дійсно є лінійною (рис. 2), однак залежно від умов реакції може мати одну або дві ділянки з різними значеннями k_{τ} і n .

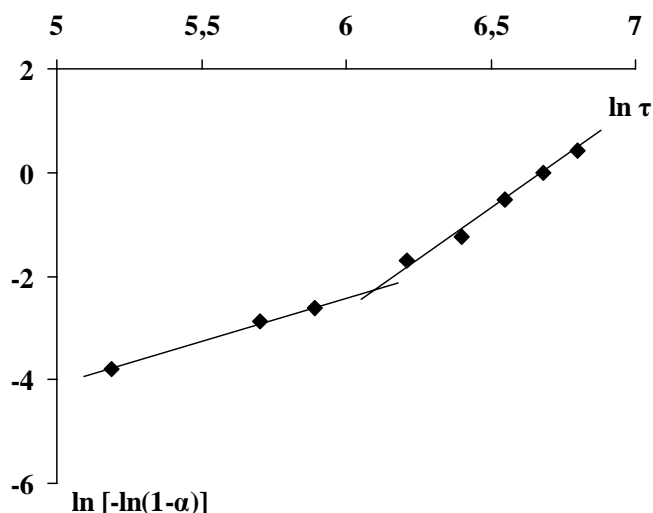


Рис. 2. Графічний розв'язок рівняння Аврамі-Єрофєєва
 ($[ТБГП]_o = 0,48 \text{ M}$, $[Ок]_o = 2,5 \text{ M}$, $[Кт]_o = 0,22 \text{ м}^2/\text{дм}^3$, $T = 360 \text{ K}$, Mo_2B)

У роботі [2] показано, що селективність утворення епоксиду при епоксидуванні октену-1 трет-бутилгідропероксидом у присутності Mo_2B є високою і може перевищувати 90 %. Однак, нами встановлено, що цей параметр не є постійним і зростає у часі (рис. 3).

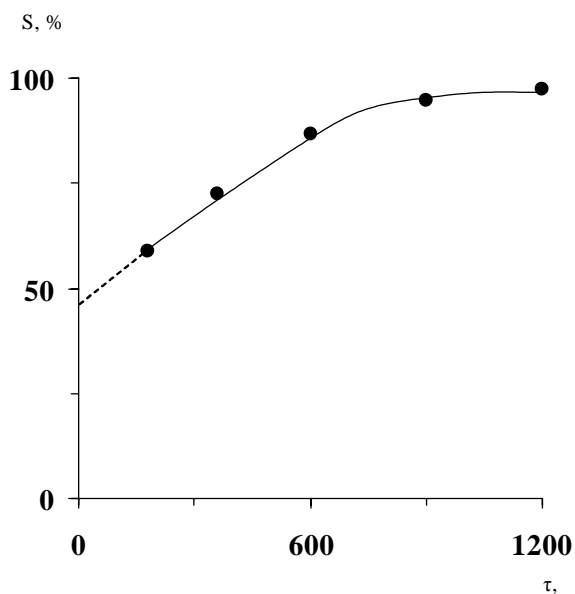


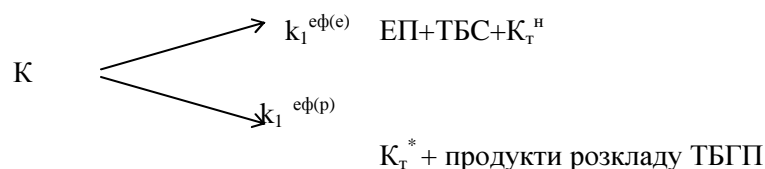
Рис. 3. Зміна селективності утворення епоксиду (S) у часі
 ($[ТБГП]_o = 0,48 \text{ M}$, $[Ок]_o = 2,5 \text{ M}$, $[Кт]_o = 0,22 \text{ м}^2/\text{дм}^3$, $T = 360 \text{ K}$, Mo_2B)

Із наведених даних видно, що селективність утворення епоксиду $\geq 90 \%$ досягається тільки через час, що перевищує 600 с. Порівняння даних, наведених на рис. 3 і на рис. 1, свідчить, що селективність утворення епоксиду є значно нижчою у реакції з участю неактивованої форми каталізатора і близька до одиниці на активованому каталізаторі.

У [2,7] показано, що порядок реакції епоксидування октену-1 за трет-бутилгідропероксидом дорівнює одиниці, а ефективна константа реакції становить $k_2^{\text{еф}} = 13 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Нами встановлено,

що під час активування каталізатора порядок реакції за гідропероксидом теж дорівнює одиниці, а ефективна константа $k_1^{ef} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$.

Враховуючи нижчу селективність утворення епоксиду на початку реакції і збільшення швидкості витрати гідропероксиду у часі кінетичну схему реакції епоксидування октену-1 необхідно доповнити стадіями, що включають утворення епоксиду за участю неактивованої форми каталізатора та його активування:



де K – комплекс утворений [K^H-Ок-ТБГП], K^H – неактивована форма каталізатора, K^{*} – активована форма каталізатора.

У початковий період, враховуючи перший порядок реакції за гідропероксидом, швидкість реакції описується загальним рівнянням:

$$W = k_1^{ef}[\text{ТБГП}],$$

де $k_1^{ef} = k_1^{ef(p)} + k_1^{ef(e)}$.

На активованому каталізаторі відбувається переважно епоксидування і швидкість реакції описується рівнянням: $W_e = k_2^{ef}[\text{ТБГП}]$.

Враховуючи, що ступінь активації каталізатора в часі описується рівнянням Аврамі–Єрофєєва, загальна швидкість витрати гідропероксиду повинна описуватися рівнянням:

$$W = [k_2^{ef} + (k_1^{ef} - k_2^{ef}) e^{-k \tau^n}] [\text{ТБГП}],$$

а швидкість реакції епоксидування – рівнянням:

$$W_e = [k_2^{ef} + (k_1^{ef(e)} - k_2^{ef}) e^{-k \tau^n}] [\text{ТБГП}],$$

Отже, селективність утворення епоксиду у часі повинна змінюватися згідно з залежністю:

$$S = \frac{W_e}{W} = \frac{k_2^{ef} + (k_1^{ef(e)} - k_2^{ef}) e^{-k \tau^n}}{k_2^{ef} + (k_1^{ef} - k_2^{ef}) e^{-k \tau^n}} \quad (1)$$

де k_τ і n – топохімічні константи, визначені графічним розв'язанням рівняння Аврамі–Єрофєєва (рис. 2), і відповідно дорівнюють $k_{\tau 1} = 1,15 \cdot 10^{-6}$ і $n_1 = 1,6$ на першій ділянці коли $\alpha \leq 16\%$, і $k_{\tau 2} = 1,84 \cdot 10^{-11}$ і $n_2 = 3,7$ на другій ділянці, коли $16\% < \alpha < 90-95\%$.

k_1^{ef} , k_2^{ef} – ефективні константи швидкості реакції першого порядку, розраховані за тангенсом кута нахилу прямих функції $\ln[\text{ТБГП}] = f(\tau)$ на першій ділянці (яка включає активування каталізатора і частково епоксидування) і другій ділянці (на якій проходить виключно епоксидування), відповідно дорівнюють $k_1^{ef} = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, $k_2^{ef} = 13 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$.

Значення ефективної константи реакції епоксидування на неактивованому каталізаторі ($k_1^{ef(e)}$) оцінили за співвідношенням (1), використовуючи значення селективності процесу із функції $S = f$

(τ) екстрапольоване на вісь ординат при $\tau = 0$. У такому разі $k_1^{\text{еф(е)}} = S_0 \cdot k_1^{\text{еф}}$. Розраховане $k_1^{\text{еф(е)}} = 1,034 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Це свідчить, що швидкість епоксидування на неактивованому каталізаторі у вказаних умовах на порядок менша, ніж на активованому.

Враховуючи, що $k_1^{\text{еф}} = k_1^{\text{еф(р)}} + k_1^{\text{еф(е)}}$, оцінено значення ефективної константи швидкості реакції непродуктивного розпаду гідропероксиду $k_1^{\text{еф(р)}} = 8,6 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, що відповідає активуванню каталізатора.

Розраховані за рівнянням (1) і експериментальні значення селективності у часі задовільно збігаються (табл. 2). Наведені дані свідчать про адекватність прийнятої кінетичної моделі реакції.

Таблиця 2

Селективність утворення епоксиду октену-1 у присутності Mo_2V

($[\text{ТБГП}]_0 = 0,48 \text{ M}$, $[\text{Ок}]_0 = 2,5 \text{ M}$, $[\text{Km}]_0 = 0,22 \text{ м}^2/\text{дм}^3$, $T = 360 \text{ K}$, Mo_2V)

Час, с	S розр., %	S експ., %
0	55,0	-
180	60,0	58,7
360	72,0	72,4
600	87,1	86,8
900	97,3	94,7
1200	100	97,4

Висновки. Одержані результати свідчать: селективність утворення епоксиду на неактивованому каталізаторі є нижчою, ніж на його активованій формі. Активування каталізатора відбувається за законом топокінетики, а характер зміни топохімічних констант (n) дає змогу припускати, що, можливо, спочатку на поверхні каталізатора утворюються зародки активної форми каталізатора, з яких в часі формується нова об'ємна фаза.

1. Trach Yu., Nykuranchuk M., Komarenska Z., *Polish J. Chem.*, 2002, 76, 1323. 2. Трач Ю.Б., Никитанчук М.В., Комаренская З.М., *Кин. и катализ*, 2004, 45 (4), 536. 3. Протацук В.А. *Новые закономерности в топочимии*. – М.: Знание, 1974. 4. Arslanov V.V. et al., *Langmuir*, 1995, 11, 3953. 5. Hardiman K.M. et al., *Chemical Engineering Science*, 2006, 61, 2565. 6. Трач Ю.Б., Комаренская З.М., Никитанчук М.В., *Нефтехимия*, 2003, 43 (5), 386. 7. Комаренська З.М. *Вісник НУ "Львівська політехніка"*, 2003. – № 488.