

З. М. Комаренська, М. В. Никипанчук, Л. П. Олійник
 Національний університет "Львівська політехніка",
 кафедра загальної хімії

АКТИВАЦІЯ КАТАЛІЗАТОРА Mo_2B У РЕАКЦІЇ ЕПОКСИДУВАННЯ ОКТЕНУ-1 ТРЕТ-БУТИЛГІДРОПЕРОКСИДОМ

© Комаренська З. М., Никипанчук М. В., Олійник Л. П., 2018

Вивчено закономірності активації каталізатора Mo_2B в реакції епоксидування октену-1 трет-бутилгідропероксидом. Вивчено залежності початкової швидкості витрати гідропероксиду від початкової концентрації октену-1, трет-бутилгідропероксиду і кількості каталізатора у реакційній суміші у присутності неактивованої форми каталізатора Mo_2B . Показано, що процес активації каталізатора описується топохімічним рівнянням Аврамі-Єрофєєва і становить дві послідовні стадії – зародкоутворення і формування нової активної фази. Утворення епоксиду здійснюється тільки за допомогою активованої форми каталізатора. Визначено ефективні і топохімічні константи процесу.

Ключові слова: окиснення, кінетичні закономірності, каталізатор, октен-1.

Z. M. Komarenska, M. V. Nykypanchuk, L. P. Oliynyk

ACTIVATION OF Mo_2B CATALYST IN OCT-1-ENE EPOXIDATION WITH TERT-BUTYL HYDROPEROXIDE

© Komarenska Z. M., Nykypanchuk M. V., Oliynyk L. P., 2018

The activation of Mo_2B catalyst in the epoxidation of oct-1-ene with tert-butyl hydroperoxide was researched. Dependences of the initial rate of hydroperoxide consumption on the initial concentration of octene-1, tert-butyl hydroperoxide and the amount of catalyst in the reaction mixture in the presence of an unactivated form of the Mo_2B catalyst were studied. The activation process can be described by the Avraami-Erofeev topokinetic equation and includes two successive steps, viz., the nucleation and formation of a new active phase. The epoxide is produced only when the activated form of the catalyst is involved. The effective and topochemical constants of the process were determined.

Key words: oxidation, kinetic regularities, catalyst, octene-1.

Постановка проблеми. Епоксидування олефінів у присутності гетерогенних каталізаторів є актуальним хімічним дослідженням, одним із ефективних методів отримання епоксидних сполук. Молібденвмісні каталізатори є активними каталізаторами у реакції епоксидування олефінів гідропероксидами, значну активність у цій реакції проявляють молібденборидні каталізатори. У [1–4] показано, що криві витрати гідропероксиду у часі в процесах епоксидування октену-1 і етилалілетилакрилату у присутності гетерогенного каталізатора Mo_2B мають S-подібний характер. Встановлено, що така залежність пов'язана з активуванням каталізатора під час реакції. Якщо процес епоксидування октену-1, α -етилалілетилакрилату у присутності активованих форм цих каталізаторів вивчений достатньо детально [1, 2, 5–7], тоді як стадія активації фактично не вивчалась. Тому треба було доцільним дослідити зміну активності молібденборидного каталізатора у часі.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Молібденборидні каталізатори достатньо ефективні в реакціях епоксидування олефінів трет-бутилгідропероксидом [8–12]. Під час застосування цих каталізаторів спостерігається зростання швидкості витрати гідропероксиду у часі [5–7]. У разі використання каталізатора Mo_2B_5 таке зростання швидкості реакції у часі пов'язано з

частковим розчиненням каталізатора і утворенням у реакційній суміші активної гомогенної форми каталізатора [5], а у разі Mo_2V , MoV і MoV_2 – з активацією поверхні каталізатора [6, 7]. Однак залишається незрозумілим, деякі закономірності цього процесу.

Мета роботи – вивчити закономірності активації молібденборидного каталізатора під дією реакційного середовища у реакції окиснення октену-1 *трет*-бутилгідропероксидом в толуолі.

Експериментальна частина. Об'єктом дослідження був процес гідропероксидного епоксидування октену-1 у присутності Mo_2V , що супроводжується активуванням каталізатора.

У роботі використовували: октен-1 – реактив марки “ч” свіжоперегнаний; борид молібдену складу Mo_2V марки “ч” з питомою поверхнею $220 \text{ м}^2/\text{кг}$, визначеною методом десорбції азоту.

Методики одержання і очищення інших реагентів, проведення експерименту, аналізу реакційної суміші і обробки кінетичних кривих описані в [1–3].

Результати досліджень та їх обговорення. На рис. 1 показані залежності початкової швидкості витрати гідропероксиду від початкової концентрації октену-1, *трет*-бутилгідропероксиду і кількості каталізатора у реакційній суміші в присутності неактивованої форми каталізатора Mo_2V .

Як бачимо із рис. 1, порядок реакції за гідропероксидом у присутності неактивованої форми каталізатора дорівнює одиниці. Порядок реакції за каталізатором змінюється від одиниці (у межах вмісту каталізатора $0\text{--}0,5 \text{ м}^2/\text{л}$) і фактично до нуля за вищих значень цієї величини.

Порядок реакції за октеном-1 у присутності неактивованої форми Mo_2V перший в усій області зміни його концентрації.

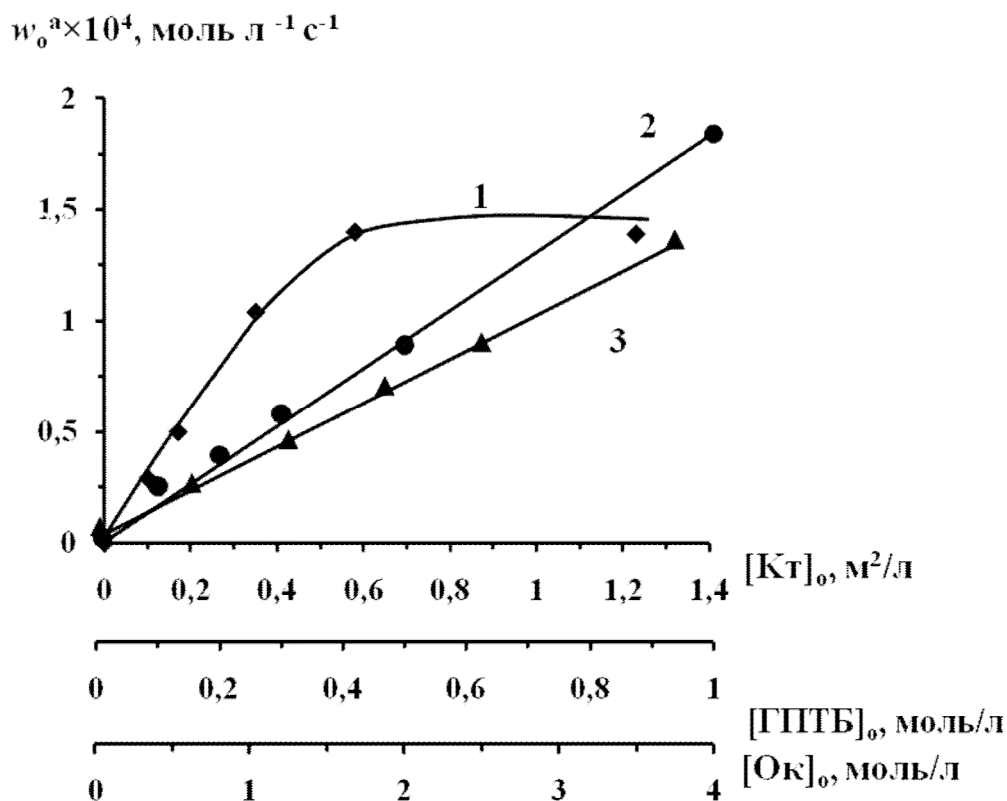


Рис. 1. Залежність початкової швидкості витрати гідропероксиду w_0^a від кількості каталізатора у реакційній суміші: (1) ($[\text{ГПТБ}]_0 = 0,5 \text{ моль/л}$, $[\text{ОК}]_0 = 2,5 \text{ моль/л}$), від початкової концентрації *трет*-бутилгідропероксиду (2) ($[\text{Кат}]_0 = 0,22 \text{ м}^2/\text{л}$, $[\text{ОК}]_0 = 2,5 \text{ моль/л}$), октену-1 (3) ($[\text{ГПТБ}]_0 = 0,5 \text{ моль/л}$, $[\text{Кат}]_0 = 0,22 \text{ м}^2/\text{л}$), $T = 360 \text{ К}$

Аналогічні залежності швидкості від концентрації гідропероксиду, олефіну і каталізатора спостерігаються у присутності активованої форми каталізатора [2].

На рис. 2 показані ці зміни швидкості витрати *трет*-бутилгідропероксиду у часі.

Як бачимо з рис. 2, швидкість реакції зростає у часі до певного значення, після чого починає закономірно зменшуватися.

Якщо прийняти, що така зміна швидкості реакції у часі викликана зміною активності каталізатора, як це показано у [12], тоді, ймовірно, цей процес фактично закінчується в області максимальної швидкості реакції. Якщо активність каталізатора у подальшому залишається фактично незмінною, тоді зниження швидкості реакції, що спостерігається після досягнення максимуму пов'язане із зменшенням текучої концентрації гідропероксиду.

Ступінь активації поверхні каталізатора (α) розраховували за даними зміни швидкості реакції у часі. Враховуючи, що швидкість реакції змінюється як за зміною активності каталізатора, так і за рахунок текучої концентрації гідропероксиду. Для розрахунку ступеня активації поверхні каталізатора використовували співвідношення:

$$= \frac{\left(\frac{w}{[\text{ГПТБ}]}\right)_t - \left(\frac{w}{[\text{ГПТБ}]}\right)_0}{\left(\frac{w}{[\text{ГПТБ}]}\right)_{\text{max}} - \left(\frac{w}{[\text{ГПТБ}]}\right)_0}, \quad (1)$$

де $\left(\frac{w}{[\text{ГПТБ}]}\right)_0$, $\left(\frac{w}{[\text{ГПТБ}]}\right)_t$ і $\left(\frac{w}{[\text{ГПТБ}]}\right)_{\text{max}}$ – відповідно, початкове, поточне і максимальне значення наведеної швидкості реакції витрати гідропероксиду.

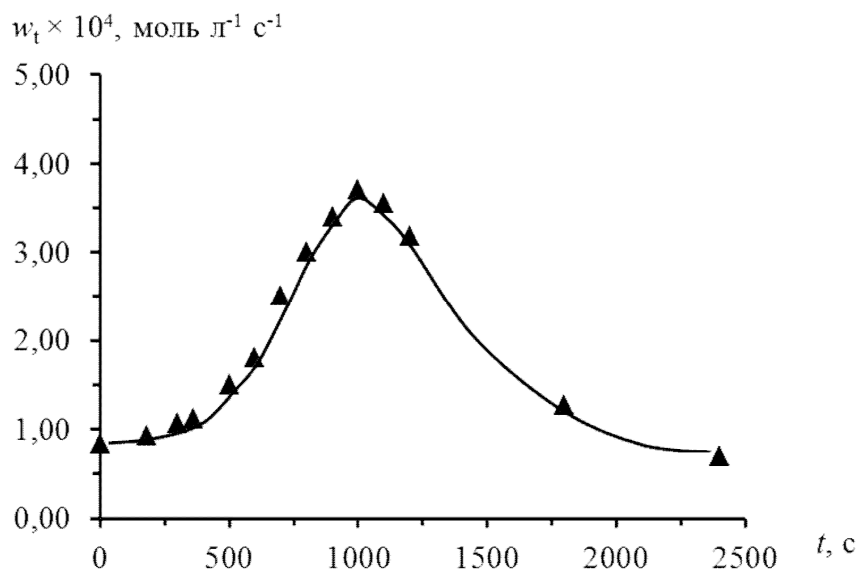


Рис. 2. Зміна швидкості витрати *трет*-бутилгідропероксиду w_t у часі: $[\text{ГПТБ}]_0 = 0,5$ моль/л; $[\text{Ок}]_0 = 2,5$ моль/л; $[\text{Кат}]_0 = 0,22$ м²/л; $T = 360$ К

Враховуючи, що швидкість витрати гідропероксиду, як за участі неактивованої форми каталізатора, так і за участі активованої форми каталізатора зі зміною його концентрації, змінюється лінійно, тоді загальну швидкість реакції можна подати таким рівнянням:

$$w = k_{ef}^H [\text{ГПТБ}][\text{К}^H] + k_{ef}^A [\text{ГПТБ}][\text{К}^A], \quad (2)$$

де k_{ef}^H і k_{ef}^A – ефективні константи швидкості реакції за участі, відповідно, неактивованої і активованої форм каталізатора, які включають концентрацію октену-1, яку в умовах експерименту

можна вважати постійною; $[K_T^H]$ і $[K_T^a]$ – відповідно вміст неактивованої і активованої форм каталізатора у реакційній суміші.

Взаємозв'язок між вихідною кількістю каталізатора ($[K_T]_0$), ступенем активації каталізатора (α) і кількістю неактивованої ($[K_T^H]$) і активованої ($[K_T^a]$) його форм можна виразити співвідношенням:

$$[K_T^a] = [K_T]_0 \cdot \alpha, \quad [K_T^H] = [K_T]_0 \cdot (1 - \alpha).$$

У такому випадку плинна швидкість витрати гідропероксиду повинна бути пов'язана зі ступенем активації каталізатора лінійним рівнянням:

$$\frac{w_t}{[ГПТБ]_t} = k_{ef}^H [K_T]_0 + (k_{ef}^a - k_{ef}^H) [K_T]_0 \alpha. \quad (3)$$

На рис. 3 показано залежність $\frac{w_t}{[ГПТБ]_t} = f(\alpha)$, яка справді лінійна з достатньо високим коефіцієнтом кореляції: $(w_t/[ГПТБ]_t) \times 10^4, \text{ c}^{-1}$.

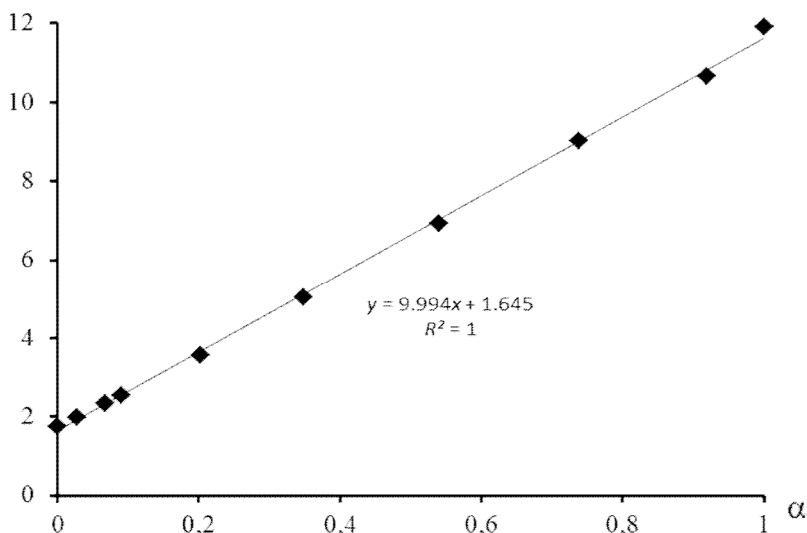


Рис. 3. Залежність наведеної швидкості реакції $\frac{w_t}{[ГПТБ]_t}$ від ступеня активації поверхні каталізатора (α): $[ГПТБ]_0 = 0,5$ моль/л; $[Ок]_0 = 2,5$ моль/л; $[Кат]_0 = 0,22$ м²/л; $T = 360$ К

За значенням величини відрізка, який відсікається на осі ординат функції $\frac{w_t}{[ГПТБ]_t} = f(\alpha)$, і

значенням тангенса кута нахилу прямих цієї функції розраховані значення k_{ef}^H і k_{ef}^a , які рівні, відповідно, $k_{ef}^H = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, $k_{ef}^a = 11,6 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$.

На рис. 4 показано зміну розрахованих значень ступеня активації каталізатора (α) в часі.

Функція $\alpha = f(t)$ має s-подібний вигляд, характерний для топохімічних процесів. Для їх кількісної характеристики використано рівняння Аврамі-Ерофєєва [13–15]:

$$\alpha = 1 - e^{-k_t t^n}, \quad (4)$$

де k_t і n – топохімічні константи процесу.

Значення топохімічних констант k_t і n визначали графоаналітичним методом, враховуючи лінійну залежність:

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = \ln k_t + n \ln t, \quad (5)$$

яка повинна спостерігатися, якщо процес активації каталізатора можна описати залежністю (4).

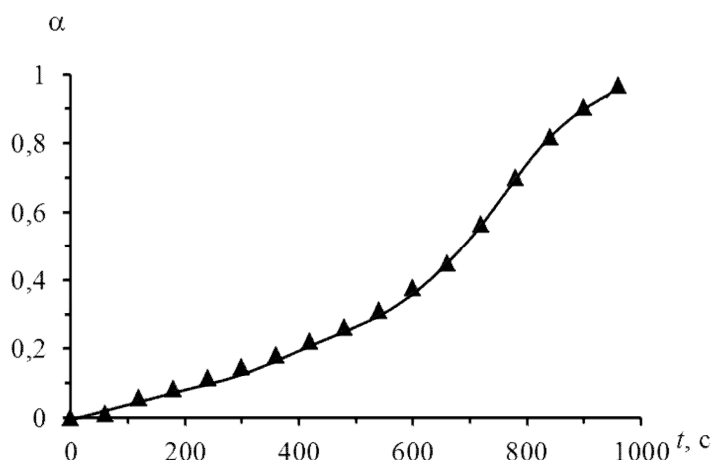


Рис. 4. Зміна ступеня активації поверхні каталізатора (α) в часі:
 $[ГПТБ]_0 = 0,5$ моль/л; $[Ок]_0 = 2,5$ моль/л; $[Кат]_0 = 0,22$ м²/л; $T = 360$ К

З рис. 5 бачимо, що існують дві лінійні ділянки, які характеризують процес активації, кожна з яких має відповідні значення топохімічних констант. Якщо на першій ділянці значення топохімічних констант рівне: $n_1 = 1,6$ $k_{t1} = 1,15 \cdot 10^{-6}$, то тоді на другій ділянці: $n_2 = 3,7$ $k_{t2} = 1,84 \cdot 10^{-11}$.

Варто зазначити, що основний процес активації каталізатора здійснюється на другій ділянці, яка характеризується топохімічними константами n_2 і k_{t2} . Про це свідчить як ступінь активації каталізатора, який на першій ділянці не перевищує 20 %, так і конверсія гідропероксиду (5–10 %). Перша ділянка ймовірно відповідає за стадію зародкоутворення. На другій ділянці ступінь активації каталізатора змінюється у межах 0,2–0,95, а конверсія гідропероксиду – 10–95 %. Ймовірно у цей період враховується утворення нової, активнішої форми каталізатора.

Враховуючи, що порядок реакції за гідропероксидом у присутності як неактивованої, так і активованої форм каталізатора, дорівнює одиниці, тоді швидкість реакції утворення епоксиду, якщо останній утворюється як за участі неактивованої, так і за участі активованої форм каталізатора, повинна описуватися таким рівнянням:

$$W_t^e = k_{ef(e)}^H [ГПТБ][Кт^H] + k_{ef(e)}^a [ГПТБ][Кт^a], \quad (6)$$

де $k_{ef(e)}^H$ і $k_{ef(e)}^a$ – ефективні константи швидкості реакції утворення епоксиду за участі як неактивованої, так і активованої форм каталізатора.

Враховуючи взаємозв'язок між кількістю неактивованої ($[Кт^H]$) і активованої ($[Кт^a]$) форм і ступенем активації каталізатора (α), вираз (6) можна подати у вигляді лінійної залежності щодо (α):

$$\frac{w_t^e}{[ГПТБ]_t} = k_{ef(e)}^H [Кт]_0 + (k_{ef(e)}^a - k_{ef(e)}^H) [Кт]_0 \alpha. \quad (7)$$

Дані, наведені на рис. 6, свідчать про те, що епоксид утворюється тільки за участі активованої форми каталізатора і не утворюється за участі неактивованої форми каталізатора, оскільки прямі у

координатах $\frac{w_t^e}{[\text{ГПТБ}]_t} = f(a)$ виходять з початку координат. Ефективна константа швидкості утворення епоксиду дорівнює $k_{\text{еф}(e)}^a = 11,23 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$.

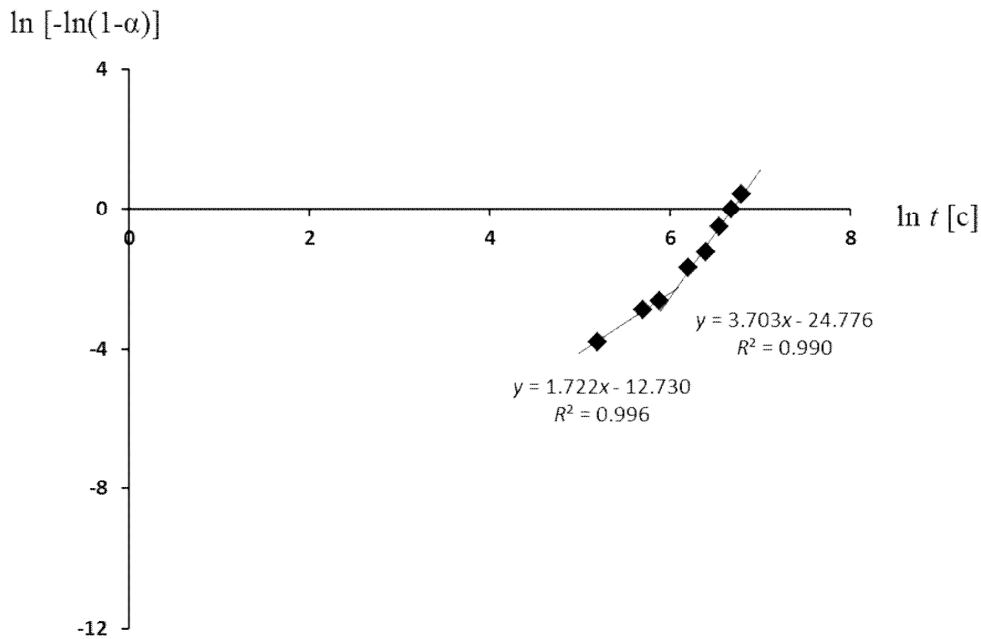


Рис. 5. Графічний розв'язок рівняння Аврамі-Єрофєєва:
 $[\text{ГПТБ}]_o = 0,5 \text{ моль/л}$; $[\text{Ок}]_o = 2,5 \text{ моль/л}$; $[\text{Кат}]_o = 0,22 \text{ м}^2/\text{л}$; $T = 360 \text{ K}$

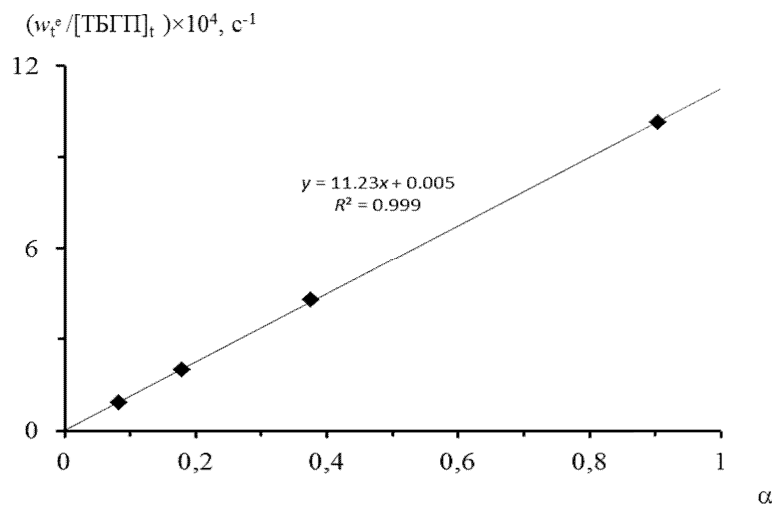


Рис. 6. Залежність $\frac{w_t^e}{[\text{ГПТБ}]_t}$ від ступеня активації поверхні каталізатора (α):
 $[\text{ГПТБ}]_o = 0,5 \text{ моль/л}$; $[\text{Ок}]_o = 2,5 \text{ моль/л}$; $[\text{Кат}]_o = 0,22 \text{ м}^2/\text{л}$; $T = 360 \text{ K}$

Порівнюючи ці величини з величинами ефективних констант швидкості реакції, витрати гідропероксиду за участі активованої форми каталізатора, показують що селективність утворення епоксиду в умовах реакції, в період активації каталізатора повинна змінюватися у межах від 0 до 95

%, що фактично збігається з експериментальним значенням більше ніж 90 % для активованої форми каталізатора.

Висновки. Отже, процес активації каталізатора Mo_2V пов'язаний з модифікацією поверхні каталізатора під дією реакційної суміші. Цей процес включає дві основні стадії – стадію зародкоутворення і стадію формування нової активнішої і селективнішої фази каталізатора, які підпорядковуються закомірностям топохімічних реакцій і описуються топохімічним рівнянням Аврамі-Єрофєєва. Селективність утворення епоксиду на неактивованому каталізаторі близька до нуля. Тоді як селективність утворення епоксиду на активованій формі каталізатора > 90 %.

1. Trach Yu., Нукураччук М., Комаренська З., *Polish J. Chem.* – 2002. – 76. – S. 1323.
2. Трач Ю. Б., Никипанчук М. В., Комаренская З. М. *Кинетика и катализ.* – 2004. – 45 (4). – S. 536.
3. Трач Ю. Б., Комаренская З. М., Никипанчук М. В. *Нефтехимия.* – 2003. – 43 (5). – S. 386.
4. Комаренська З. М. *Вісник НУ “Львівська політехніка”.* – 2003. – № 488. – С. 62.
5. Пыриг И. Ю., Никипанчук М. В., Черняк Б. И. // *Кинетика и катализ*, 1983. – Т. XXIV, № 3. – С. 600–605.
6. Трач Ю. Б., Черний М. О. // *Укр. хим. жур.* – 2003. – Т.69, № 12. – С. 112–116.
7. Трач Ю. Б., Макота О. И. // *Теорет. и эксперим. химия.* – 2002.– Т. 38, № 4. – С. 245–248.
8. Pat. 4110352 USA, 1979.
9. Pat. 4203910 USA, 1981.
10. Pat. 4101560 USA, 1979.
11. Маркевич В. С., Ульянова В. Н., Логинова В. А. // *Нефтепереработка и нефтехимия.* – 1979. – № 11. – С. 47–48.
12. Комаренская З. М. // *Вісник ДУ “Львівська політехніка” “Химия, технология веществ и их применение”.* – 1999. – № 374. – С. 3–5.
13. Arslanov V. V. et al., // *Langmuir.* – 1995. – 11. – S. 3953.
14. Hardiman K. M. et al. // *Chemical Engineering Science.* – 2006. – 61. – S. 2565.
15. Протаццик В. А. *Новые закономерности в топохимии.* – М.: Знание, 1974.