

Ю.Б. Трач, Л.В. Булгакова

ПОЧАТКОВІ СТАДІЇ РІДКОФАЗНОГО ОКИСНЕННЯ ОКТЕНУ-1 У ПРИСУТНОСТІ БОРИДІВ ХРОМУ І МОЛІБДЕНУ *

Досліджено початкові стадії рідкофазного окиснення октену-1 молекулярним киснем у присутності боридів хрому CrV_2 і молібдену MoV_2 . Показано, що зародження радикалів у реакційній системі здійснюється внаслідок каталітичного і некаталітичного бімолекулярного розпаду гідропероксиду. Розраховано кінетичні параметри процесу.

Епоксидування олефінів молекулярним киснем з економічної і екологічної точок зору є надзвичайно привабливим процесом. Одним із шляхів збільшення швидкості реакції і спрямування процесу в бажаному напрямку є використання сполук перехідних металів як каталізаторів [1—3]. У процесі рідкофазного окиснення молекулярним киснем каталізатор може приймати участь на всіх стадіях процесу — ініціювання, продовження і обриву ланцюга, що впливає на склад продуктів окиснення. Тому для знаходження оптимальних умов перебігу процесу в потрібному напрямку необхідним є дослідження кінетики процесу окиснення і, зокрема, початкових стадій процесу, які мають значний вплив на процес рідкофазного окиснення вуглеводнів молекулярним киснем в цілому.

У роботі досліджено початкові стадії рідкофазного окиснення октену-1 (ОК) молекулярним киснем у присутності каталізаторів (Кат) — боридів хрому і молібдену складу CrV_2 і MoV_2 .

Газоподібний кисень перед подачею в реакційну систему очищали пропусканням через натронне вапно і хлорид кальцію. Октен-1 — реактивний препарат марки ч., який додатково переганяли. Як розчинник використовували хлорбензол — реактивний препарат марки ч., який додатково сушили і переганяли. Для ініціювання процесу використовували гомогенні ініціатори — гідропероксид третбутилу (ГПТБ) і азодіізобутиронітрил (АІБН). ГПТБ отримували за методикою [4]. Борид хрому CrV_2 — реактивний препарат марки ч. з питомою поверхнею $0.5 \text{ м}^2/\text{г}$, визначеною методом десорбції азоту. MoV_2 одержували шляхом сплавлення шихти з чистих компонентів в електродуговій печі в атмосфері аргону. Питома поверхня подріб-

неного MoV_2 складала $0.1 \text{ м}^2/\text{г}$. Очищений і свіжоперегнаний октен-1 в умовах процесу без ГПТБ і АІБН не окиснювався протягом 5 год.

Окиснення октену-1 проводили на газометричній установці [5] при тиску кисню $1.03 \cdot 10^5 \text{ Па}$ і температурі 352 К. Для виключення впливу продуктів реакції на процес початкові швидкості окиснення визначались шляхом екстраполяції кривої поглинання кисню до нульового моменту часу. Окремими дослідями встановлено, що CrV_2 і MoV_2 не впливають на швидкість розпаду АІБН.

При введенні в реакційну систему інгібітора (β -нафтолу) з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л реакція окиснення повністю припиняється, що свідчить про ланцюгово-радикальний механізм процесу.

На рис. 1 і 2 наведено залежність початкової швидкості окиснення октену (W_{O_2}) від парціального тиску кисню, концентрацій октену і ГПТБ та вмісту каталізатору в реакційній суміші. Видно, що при тиску кисню більше $5 \cdot 10^4 \text{ Па}$ швидкість окиснення у присутності обох боридів практично не змінюється. Це вказує на нульовий порядок реакції за киснем. В області незалежності швидкості окиснення від парціального тиску кисню спостерігається лінійне зростання швидкості при збільшенні концентрацій октену і ГПТБ, що вказує на перші порядки реакції за цими реагентами.

Залежність початкової швидкості від вмісту каталізатора в реакційній суміші у присутності обох каталізаторів нелінійна і не виходить з початку координат. Відсутність поглинання кисню в реакційній системі у присутності CrV_2 і MoV_2 без наявності у системі гідропероксиду свідчить, що зародження радикалів у системі за відсутності каталізатора відбувається за рахунок некаталітичного розпаду гідропероксиду. Ви-

* Робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень України (грант № Ф 7/367-2001).

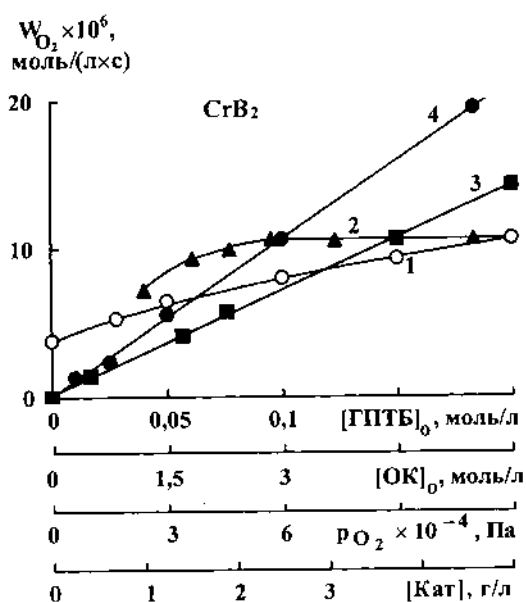


Рис. 1. Залежність початкової швидкості окиснення октену-1 у присутності CrB_2 від вмісту каталізатора (1) ($[\text{ОК}]_0=4.5$ моль/л, $[\text{ГПТБ}]_0=0.1$ моль/л, $p_{\text{O}_2}=9 \cdot 10^4$ Па); парціального тиску кисню (2) ($[\text{ОК}]_0=4.5$ моль/л, $[\text{ГПТБ}]_0=0.1$ моль/л, $[\text{Кат}]=5$ г/л); концентрації октену-1 (3) ($[\text{ГПТБ}]_0=0.1$ моль/л, $[\text{Кат}]=5$ г/л, $p_{\text{O}_2}=9 \cdot 10^4$ Па) і ГПТБ (4) ($[\text{ОК}]_0=4.5$ моль/л, $[\text{Кат}]=5$ г/л, $p_{\text{O}_2}=9 \cdot 10^4$ Па).

ходячи з цього, досліджено процес некаталітичного окиснення октену в присутності ГПТБ.

Результати дослідження впливу парціального тиску кисню та концентрацій октену і ГПТБ на процес некаталітичного окиснення октену показали (рис. 3), що, як і у присутності боридів хрому та молібдену, початкова швидкість поглинання кисню практично не змінюється при тиску кисню більше $5 \cdot 10^4$ Па та лінійно залежить від концентрацій ГПТБ і октену.

Виходячи з рівняння, яке описує швидкість окиснення вуглеводнів [6]:

$$W_{\text{O}_2} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [\text{RH}] \sqrt{W_i},$$

де k_2 — константа швидкості продовження ланцюга, k_6 — константа швидкості обриву ланцюга, RH — вуглеводень, W_i — швидкість ініціювання ланцюгів, і одержаної лінійної залежності швидкості окиснення від концентрації ГПТБ, можна зробити висновок, що зародження радикалів у процесі некаталітичного окиснення октену відбувається за рахунок бімолекулярної реакції розпаду ГПТБ. Тоді рівняння швидкості поглинання кисню при некаталітич-

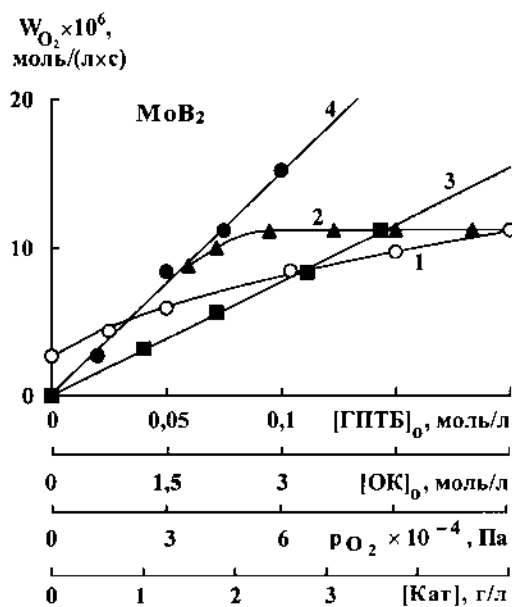


Рис. 2. Залежність початкової швидкості окиснення октену-1 у присутності MoB_2 від вмісту каталізатора (1) ($[\text{ОК}]_0=4.3$ моль/л, $[\text{ГПТБ}]_0=0.075$ моль/л, $p_{\text{O}_2}=9 \cdot 10^4$ Па); парціального тиску кисню (2) ($[\text{ОК}]_0=4.3$ моль/л, $[\text{ГПТБ}]_0=0.075$ моль/л, $[\text{Кат}]=5$ г/л); концентрації октену-1 (3) ($[\text{ГПТБ}]_0=0.075$ моль/л, $[\text{Кат}]=5$ г/л, $p_{\text{O}_2}=9 \cdot 10^4$ Па) і ГПТБ (4) ($[\text{ОК}]_0=4.3$ моль/л, $[\text{Кат}]=5$ г/л, $p_{\text{O}_2}=9 \cdot 10^4$ Па).

ному окисненні октену в присутності ГПТБ буде мати вигляд:

$$W_{\text{O}_2} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [\text{ОК}] \sqrt{k_2 [\text{ГПТБ}]^2}, \quad (1)$$

де k_2 — константа швидкості зародження радикалів за рахунок розпаду гідропероксиду.

З тангенса кута нахилу лінійних залежностей швидкості поглинання кисню від початкових концентрацій ГПТБ і октену (рис. 3) за рівнянням (1) з використанням значення $k_2/\sqrt{k_6}$, наведеного в роботі [7], визначено константу k_2 , яка при 352 К дорівнює $(5.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$ л/(моль·с).

Якщо в досліджувану систему ввести одночасно два ініціатора — ГПТБ і АІБН — швидкість поглинання кисню повинна дорівнювати:

$$W_{\text{O}_2} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [\text{ОК}] \sqrt{W_A + k_2 [\text{ГПТБ}]^2}, \quad (2)$$

де $W_A=2ek_A[\text{АІБН}]$ — швидкість ініціювання за рахунок розпаду АІБН [8, 9], e — ефективність виходу ціаноізопропільних радикалів з клітки, k_A — константа швидкості розпаду АІБН.

Тангенс кута нахилу прямих в координатах $W_{\text{O}_2}^2$ від $[\text{ГПТБ}]^2$:

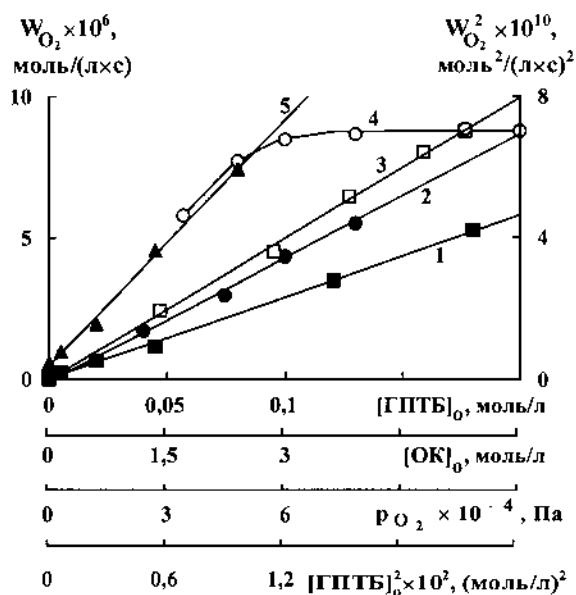


Рис. 3. Залежність початкової швидкості некаталітичного окиснення октену-1 від концентрації ГПТБ (2) ($[OK]_0=5.3$ моль/л, $p_{O_2}=9 \cdot 10^4$ Па); октену-1 (3) ($[GPBTB]_0=0.2$ моль/л, $p_{O_2}=9 \cdot 10^4$ Па) і парціального тиску кисню (4) ($[OK]_0=5.3$ моль/л, $[GPBTB]_0=0.2$ моль/л) та залежність від W_{O_2} в координатах рівняння (5) при значеннях швидкості ініціювання $W_A \cdot 10^7$, моль/(л·с): 3.8 (1); 15.1 (5) ($[OK]_0=5.3$ моль/л, $p_{O_2}=9 \cdot 10^4$ Па).

$$W_{O_2}^2 = \frac{k_2^2}{k_6} [OK]^2 W_A + \frac{k_2^2}{k_6} [OK]^2 k_2 [GPBTB]^2$$

при різних початкових W_A повинен бути однаковим. Однак, як видно з рис. 3, тангенси кута нахилу прямих збільшуються при зростанні W_A , що може свідчити про активуючий вплив одного ініціатора на інший.

Виходячи з цього, рівняння (2) необхідно доповнити складовою, яка б враховувала цей активуючий вплив. Лінійні залежності в координатах $W_{O_2}^2$ від $[GPBTB]^2$ у присутності АІБН свідчать, що в процесі активації ГПТБ приймає участь у вигляді димеру. В цьому випадку рівняння швидкості поглинання кисню можна представити так:

$$W_{O_2} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [OK] \cdot \sqrt{W_A + k_2 [GPBTB]^2 + k_p [GPBTB]^2 W_A} \quad (3)$$

або у вигляді лінійної залежності в координатах $W_{O_2}^2$ від $[GPBTB]^2$:

$$W_{O_2}^2 = \frac{k_2^2}{k_6} [OK]^2 W_A +$$

$$+ \frac{k_2^2}{k_6} [OK]^2 (k_2 + k_p W_A) [GPBTB]^2, \quad (4)$$

де k_p — константа швидкості розпаду одного ініціатора під впливом іншого.

З відрізків, які відсікаються прямими на осі ординат залежності (4) (рис. 3), розраховано значення відношення констант $k_2/\sqrt{k_6}$, яке співпадає з літературним [7].

Тангенс кута нахилу прямих в координатах від $[GPBTB]^2$, згідно з рівнянням (4),

$$\text{tg} \alpha = \frac{k_2^2}{k_6} [OK]^2 k_2 + \frac{k_2^2}{k_6} [OK]^2 k_p W_A$$

повинен лінійно залежати від W_A , що підтвердилось експериментально і дозволило розрахувати константу k_p , яка в умовах процесу дорівнює $(10.6 \pm 1.2) \cdot 10^2$ л²/моль².

При введенні в систему каталізатора рівняння (3) необхідно доповнити складовою, яка відображає вплив каталізатора на процес. Якщо допустити, що каталізатор не впливає на співвідношення $k_2/\sqrt{k_6}$, а лише приймає участь в процесі ініціювання, рівняння (3), з урахуванням залежностей, наведених на рис. 1 і 2, можна записати у вигляді:

$$W_{O_2} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [OK] \cdot$$

$$\sqrt{W_A + k_2 [GPBTB]^2 + k_p [GPBTB]^2 W_A + k_k [GPBTB]^2 [Kat]}$$

де k_k — константа швидкості зародження радикалів внаслідок каталітичного розпаду ГПТБ.

За відсутності в системі АІБН рівняння (5) буде мати вигляд:

$$W_{O_2} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [OK] \sqrt{k_2 [GPBTB]^2 + k_k [GPBTB]^2 [Kat]} \quad (6)$$

Для залежності швидкості окиснення від кількості каталізатора дане рівняння повинно спрямлятися у координатах $W_{O_2}^2$ від $[Kat]$, що підтвердилось експериментально. З цієї залежності було розраховано значення константи k_k , яке для CrB_2 і MoB_2 дорівнює $(8.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$ і $(18.8 \pm 1.2) \cdot 10^{-5}$ л²/(моль·г·с) відповідно.

Для перевірки правильності зроблених припущень за рівнянням (5), з використанням одержаних значень констант, розраховано теоретичні залежності швидкості поглинання кисню від швидкості ініціювання при різних концентраціях ГПТБ. З рис. 4 видно, що експериментально одержані точки практично співпадають з розрахованими при різних значеннях W_A .

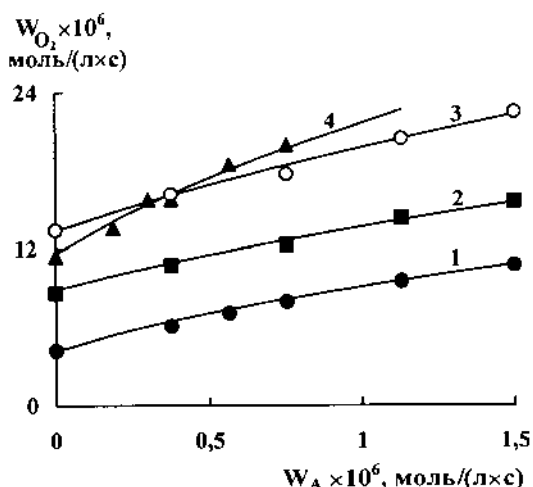


Рис. 4. Розраховані за рівнянням (6) теоретичні криві залежності швидкості поглинання кисню від швидкості ініціювання і одержані експериментальним шляхом точки у присутності CrV_2 при $[ГПТБ]_0$, моль/л: 0.04 (1); 0.11 (4) та MoV_2 при $[ГПТБ]_0$, моль/л: 0.06 (2); 0.09 (3). $[Cat]=5$ г/л, $p_{O_2}=9 \cdot 10^4$ Па.

Таким чином, одержані дані процесу окиснення октену-1 молекулярним киснем у присутності CrV_2 і MoV_2 свідчать, що зародження радикалів у системі відбувається як за рахунок взаємодії каталізатора з гідропероксидом, так і внаслідок некаталітичного бімолекулярного розпаду ГПТБ. Більшу активність у дослідженому процесі проявляє борид молібдену. Подальші дослідження будуть спрямовані на вивчення закономірностей глибоких стадій цього процесу.

Національний університет "Львівська політехніка"

РЕЗЮМЕ. Исследованы начальные стадии жидкофазного окисления октена-1 молекулярным кислородом в присутствии боридов хрома CrV_2 и молибдена MoV_2 . Показано, что зарождение радикалов в реакционной системе осуществляется в результате каталитического и некаталитического бимолекулярного разложения гидропероксида. Рассчитаны кинетические параметры процесса.

SUMMARY. The initial stages of liquid phase oxidation of octene-1 by molecular oxygen in the presence of chromium and molybdenum borides were investigated. It was shown radical generation was the result of catalytic and noncatalytic bimolecular decomposition of hydroperoxide. The kinetic parameters of the process were calculated.

1. Iwahama T., Sakaguchi S., Ishii Y. // Chem. Commun. -2000. -№ 2. -P. 163—164.
2. Butterworth A.J., Clark J.H., Walton P.H., Barlow S.J. // Ibid. -1996. -№ 16. -P. 1859—1860.
3. Chisem J., Chisem I.C., Rafelt J.S. et al. // Ibid. -1997. -№ 22. -P. 2203, 2204.
4. Milas N.A., Surgenor D.M. // J. Amer. Chem. Soc. -1946. -68, № 2. -P. 205—208.
5. Цепалов В.Ф. // Завод. лаборатория. -1964. -№ 1. -С. 111—112.
6. Кучер Р.В., Онейда И.А. Соокисление органических веществ в жидкой фазе. -К.: Наук. думка, 1989.
7. Никитанчук М.В., Черняк Б.И., Козак С.И. и др. // Укр. хим. журн. -1999. -65, № 7—8. -С. 139—144.
8. Van Hook J.P., Tobolsky A.V. // J. Amer. Chem. Soc. -1958. -80, № 4. -P. 779—782.
9. Цепалов И.Ф., Коцюба Е.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1967. -№ 6. -С. 1220—1226.

Надійшла 27.01.2004