

ЗАКОНОМІРНОСТІ УТВОРЕННЯ ЕПОКСИДУ В ПЕРІОД АКТИВУВАННЯ КАТАЛІЗАТОРА Mo_2V

Об Комаренська З.М., Никипанчук М.В., 2011

Досліджено закономірності утворення епоксиду в період активування каталізатора Mo_2V . Показано, що селективність утворення епоксиду не є постійною. Встановлено, що гідропероксид на неактивованій формі каталізатора витрачається непродуктивно, а на активованій повністю витрачається на епоксидування.

Ключові слова: закономірності утворення епоксиду, активування каталізатора Mo_2V .

The relationships of the formation of epoxides during the catalyst activation Mo_2V . Shown that the selectivity of epoxide formation is not constant. Found that hydroperoxide activated on the catalyst is spent unproductively, and fully activated spent epoxidation.

Key words: relationships of the formation of epoxides, catalyst activation Mo_2V .

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Як було показано в роботі [1] швидкість реакції взаємодії гідропероксиду з октен-1 в часі змінюється і ця зміна пов'язана зі зміною активності каталізатора. До того ж змінюється і селективність утворення епоксиду [2].

Якщо під час активування каталізатора змінюється тільки його активність, то селективність утворення епоксиду повинна в часі залишатися постійною. Однак як було показано в роботі [2, 3] селективність утворення епоксиду у часі змінюється. Це свідчить, що селективність утворення епоксиду за участю активованого каталізатора, ймовірно, є вищою, ніж за участю неактивованого.

Тому в роботі вивчено закономірність утворення епоксиду під час активування каталізатора.

Мета. Вивчення закономірностей утворення епоксиду в період активування каталізатора Mo_2V .

Експериментальна частина. Об'єктом дослідження було гідропероксидне епоксидування октену-1 в 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.

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

Цю реакцію вивчали при температурі 360 К.

Ступінь активування каталізатора Mo_2V (α) розрахована за співвідношенням [1]:

$$\alpha = \frac{\left(\frac{W}{\Gamma\Pi}\right)_t - \left(\frac{W}{\Gamma\Pi}\right)_o}{\left(\frac{W}{\Gamma\Pi}\right)_{max} - \left(\frac{W}{\Gamma\Pi}\right)_o}$$

На рис. 1 показано зміну ступеня активування каталізатора, зміну концентрації епоксиду та зміну швидкості утворення епоксиду у часі.

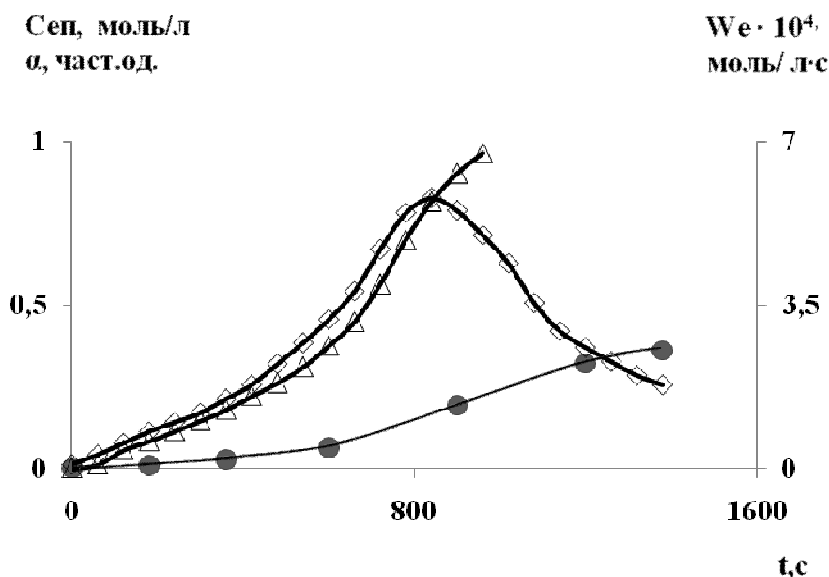


Рис. 1. Зміна ступеня активування каталізатора Mo_2B (Δ), зміна концентрації епоксиду (\bullet), зміна швидкості утворення епоксиду в часі (\diamond). $[ГПТБ]_0 = 0,5$ моль/л, $[Ок]_0 = 2,5$ моль/л, $[ТБС]_0 = 0,1$ моль/л, $[Кт]_0 = 0,22$ м²/л, $T = 360$ К.

Як видно з рис. 1 криві зміни концентрації епоксиду та ступеня активування каталізатора (α) мають S-подібний характер. Максимальна швидкість нагромадження епоксиду досягається при значенні $\alpha \approx 0,85$. Як було показано в роботі [4], порядок за каталізатором у цій реакції є першим. Враховуючи це, швидкість нагромадження епоксиду повинна описуватись рівнянням:

$$\frac{d[EP]}{dt} = k_e^H [ГП][Ок]K_T^H + k_e^a [ГП][Ок]K_T^a \quad (1)$$

де k_e^H – ефективна константа швидкості реакції утворення епоксиду з участю неактивованої форми каталізатора; k_e^a – ефективна константа швидкості реакції утворення епоксиду з участю активованої форми каталізатора.

Ступінь активування каталізатора пов'язаний з його початковим вмістом співвідношенням:

$$= \frac{[K_T^a]}{[K_T]_0}, \text{ тоді } [K_T^a] = [K_T]_0 \cdot \alpha, \text{ а } [K_T^H] = [K_T]_0 \cdot (1 - \alpha).$$

Підставляючи вміст активованої і неактивованої форм каталізатора у рівняння (1), одержимо

$$\frac{d[EP]}{dt} = W_e = k_e^H [ГП][Ок]K_T^H + (k_e^a - k_e^H) [ГП][Ок]K_T^a \quad (2)$$

Отже, згідно з рівнянням (2) швидкість утворення епоксиду повинна змінюватись зі зміною ступеня активування каталізатора. Функція $W_e = f(\alpha)$ згідно з рівнянням (2) повинна бути лінійною, до того ж відрізок, який відсікається на осі ординат, характеризуватиме швидкість епоксидування за участю неактивованої форми каталізатора, а $\tan \alpha$ кута нахилу – різницю швидкості утворення епоксиду з участю активованої і неактивованої форм каталізатора.

Дійсно (рис. 2) функція $W_e = f(\alpha)$ є лінійною, задовільно описується лінійним рівнянням. Швидкість епоксидування на неактивованій формі каталізатора дорівнює $0,1631 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с, за тангенсом кута нахилу швидкість епоксидування на активованій формі становить $9,8289 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с). Швидкість епоксидування на активованій формі каталізатора є значно вища, ніж на неактивованій. Числове значення відношення цих швидкостей є 60,26. Швидкість накопичення епоксиду зростає і наступає максимум при $\alpha \approx 0,85$, ці дані свідчать, що основним шляхом утворення епоксиду є активована форма каталізатора. Зміна селективності в часі, свідчить про те, що на неактивованій формі каталізатора гідропероксид витрачається непродуктивно і бере участь в

активації каталізатора. На активованій формі каталізатора, де селективність $\approx 100\%$, можна вважати, що гідропероксид витрачається повністю на епоксидування, а не на непродуктивний розклад гідропероксиду.

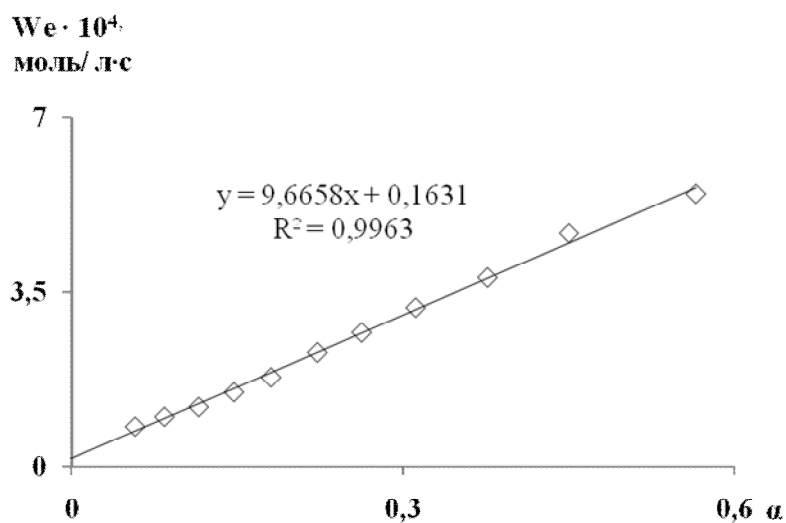


Рис. 2. Швидкість нагромадження епоксиду залежно від ступеня активування каталізатора Mo_2V :
 $[ГПТБ]_o = 0,5$ моль/л, $[Ok]_o = 2,5$ моль/л, $[ТБС]_o = 0,1$ моль/л,
 $[Kt]_o = 0,22$ м²/л, $T = 360$ К.

1. Никипанчук М.В., Комаренська З.М., Черній М.О. Закономірності активування каталізатора Mo_2V в реакції епоксидування октену-1 трет-бутилгідропероксидом // *Каталіз и нефтехимия*. – 2008. – № 16. – С. 91–94.
2. Комаренська З.М., Никипанчук М.В., Черній М.О., Чайківський О.В. Вплив активування молібденборидного каталізатора на селективність реакції октену-1 з трет-бутилгідропероксидом // *Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка"*. – 2008. – № 609: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 63–68.
3. Никипанчук М.В., Комаренська З.М., Черній М.О. Модифікування поверхні молібденборидного каталізатора в процесі окиснення октену-1 трет-бутилгідропероксидом // *I Українська конф. «Реакції окиснення. Наука і технології»*, 6–8 вересня 2010 р. – Рубіжне. – С. 52–53.
4. Комаренська З.М., Никипанчук М.В. Вплив продуктів реакції і реактантів на початкову швидкість реакції взаємодії трет-бутилгідропероксиду з октеном-1 у присутності Mo_2V . // *Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка"*. – 2009. – № 644: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 43–47.