

# СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ 1-НОНЕНА ГИДРОПЕРЕКИСЬЮ ЭТИЛБЕНЗОЛА

## ВЛИЯНИЕ НАЧАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА

В. Д. ВАРДАНЯН, И. Ю. ЛИТВИНЦЕВ, В. Н. САПУНОВ  
А. Г. КОМАРОВ и Т. Т. АВАКЯН

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева,  
Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 20 IV 1981

Исследовано влияние начальных параметров процесса ( $[\text{ROOH}]_0$ ,  $[\text{OL}]_0$ ,  $[\text{кат}]_0$ ) на селективность реакции эпексидирования 1-нонена гидроперекисью этилбензола.

Показано, что определяющей является концентрация олефина. Изменение остальных факторов, а также лигандного (Лн) окружения молибденового катализатора и добавок продуктов оказывают более слабое влияние.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 7.

Окиси линейных  $\alpha$ -олефинов находят все большее применение в качестве промежуточных продуктов органического синтеза. Наиболее перспективным методом их получения считается гидроперекисное эпексидирование олефинов. Более 70% годового прироста производства окиси пропилена в мире происходит именно за счет этого метода [1]. Растущая потребность в окиси пропилена (~10% в год [1]) требует постоянных поисков путей повышения производительности процесса эпексидирования, в частности, повышения его селективности. Несмотря на достаточно подробное исследование механизма реакции эпексидирования [2], вопросам избирательности при эпексидировании малореакционноспособных олефинов уделено недостаточное внимание, особенно при низких соотношениях олефин: гидроперекись.

Целью настоящей работы является исследование влияния начальных параметров на селективность реакции эпексидирования 1-нонена гидроперекисью этилбензола (ГПЭБ) в присутствии гомогенных молибденовых катализаторов.

### Экспериментальная часть

В качестве модельного олефина был выбран 1-нонен. Методики получения исходных реагентов, очистки гидроперекиси, анализов и проведения кинетических исследований описаны ранее [3]. Катализатор КМК синтезирован по [4].

Влияние природы катализатора изучали в жестких условиях: начальная концентрация ГПЭБ—1 моль/л, 1-нонена—2 моль/л в среде декана при 80° (табл. 1). Предварительными опытами было установлено, что в ходе процесса селективность не меняется, т. е. она определяется соотношением скоростей двух параллельных реакций—непосредственно эпексидирования и каталитического распада гидроперекиси на ацетофенон (АФ) и метилфенилкарбинол (МФК).

Мо (Ли)	[кат] <sub>0</sub> , г-ат Мо/л · 10 <sup>3</sup>	[ГПЭБ], моль/л	W <sub>0</sub> , моль/л · мин	Селектив. на 180 мин, %	Степень конверсии на 180 мин, %
КМК	1,80	0,892	0,030	63,8	78,2
MoO <sub>3</sub> (ацац) <sub>2</sub>	1,87	0,862	0,061	63,1	74,5
MoO <sub>3</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	5,00	0,969	0,074	63,5	84,5
MoO <sub>3</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )	5,00	0,936	0,011	73,0	57,9
MoO <sub>3</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	5,0	0,828	0,069	61,9	84,4
MoO <sub>3</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> OCl)	1,5	0,883	0,010	72,0	58,8
Нафтенат Мо	1,6	0,890	0,025	74,0	57,7

Как видно из данных табл. 1, природа лигандного окружения слабо влияет на селективность и чуть сильнее на скорость процесса. Поэтому при выборе катализатора для дальнейших исследований руководствовались в основном лишь простотой и дешевизной его приготовления. Исходя из этих соображений остановились на КМК [5], строение которого исследовано ранее [5].

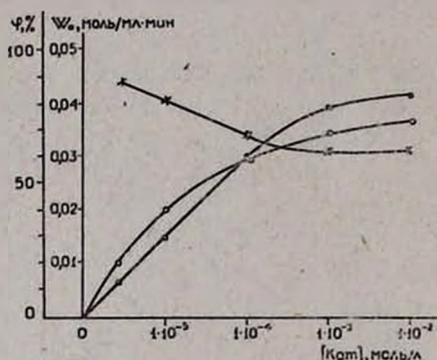


Рис. 1. Зависимости начальной скорости реакции эпексидирования (o), разложения (●) и селективности процесса (x) от начальной концентрации катализатора.  $T=80^\circ$ ,  $[ол]_0=2,0$  моль/л,  $[ГПЭБ]_0=1$  моль/л.

жание его полимерных форм, активность которых для эпексидирования меньше, чем у мономерной формы катализатора. Дальнейшее увеличение полимолибденового образования слабо сказывается на скоростях обеих параллельных реакций. Доказательством этого может служить зависимость начальной скорости ( $W_0$ ) распада ГПЭБ от концентрации катализатора (рис. 1).

На рис. 2 и 3 приведены типичные кинетические кривые расходования гидроперекиси ( $[КМК]_0 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л) при изменении начальных концентраций ГПЭБ и 1-нонена. Как видно из рис. 3, наибольшее влияние на селективность оказывает изменение концентрации 1-нонена.

Это объясняется линейной зависимостью в широком интервале  $[ол]_0$  (0—3 моль/л) скорости эпексидирования от  $[ол]_0$  (первый порядок реакции по олефину). Порядок реакции по катализатору сложный, зависимость  $W_0$  от  $[кат]_0$  имеет вид кривой с насыщением (рис. 1). Ана-

логичный вид имеет и зависимость скорости распада ГПЭБ (в отсутствие олефина) от  $[кат]_0$ , однако выход на «насыщение» для скорости разложения происходит при больших концентрациях гидроперекиси, чем для скорости эпексидирования. Именно это приводит к некоторому снижению селективности процесса при увеличении  $[ГПЭБ]_0$  (рис. 2). Возможно, свой вклад вносит и увеличение доли димерного комплекса ГП-ГП, возрастающее с увеличением концентрации гидроперекиси.

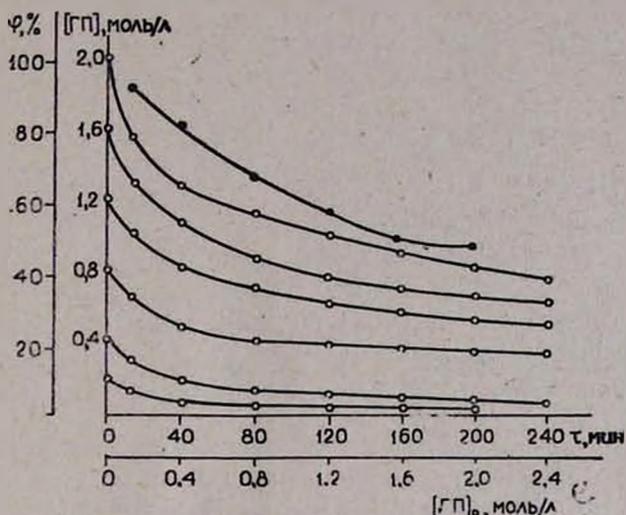


Рис. 2. Кинетические кривые расходования гидроперекиси в зависимости от начальных концентраций гидроперекиси (o)  $T=80^\circ$ ,  $[кат]=1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[ол]_0=2,0$  моль/л. Зависимость селективности процесса от  $[ГПЭБ]_0$  (●).

Можно полагать, что распространенное мнение [2] об определении селективности процесса эпексидирования соотношением олефин: гидроперекись в основном неверно. Действительно, данные табл. 2 показывают, что селективность слабо зависит от  $[ГПЭБ]_0$  и  $[ол]_0$  при постоянном их отношении, но это объясняется лишь противоположным действием этих факторов.

Таблица 2

$[олефин]_0$ , моль/л	$[ГПЭБ]_0$ , моль/л	$\frac{[олефин]_0}{[ГПЭБ]_0}$	Селектив- ность (φ), %
3,0	0,945	3,17	76,0
1,0	0,926	1,08	43,0
4,0	0,910	4,44	86,0
3,4	0,932	3,65	80,0
1,8	0,900	2,0	66,1
1,6	0,900	1,78	54,4
1,0	0,216	4,63	95,0
4,0	0,220	18,2	99,9
0,5	0,223	2,24	71,0
2,0	0,227	8,8	92,0
2,0	0,421	4,75	96,0
2,0	0,78	2,56	67,0
2,0	1,0	2,0	63,0
2,0	1,4	1,5	55,6

В ходе реакции соотношение олефин: гидроперекись меняется почти на порядок (олефин в избытке), а селективность остается постоянной.

В данных условиях (рис. 4) добавки основных продуктов реакции АФ, МФК и окиси 1-нонена слабо влияют на селективность процесса. Наибольшее действие на селективность оказывает вода, образующаяся при каталитическом распаде ГПЭБ до кетона.

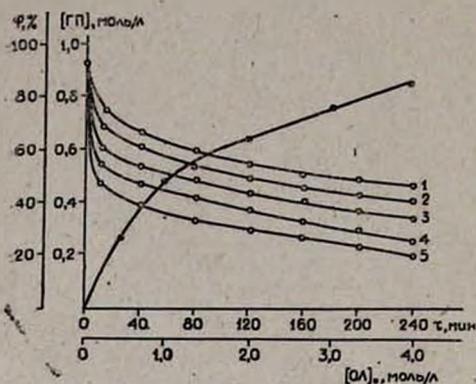


Рис. 3. Кинетические кривые расходования ГПЭБ в зависимости от начальных концентраций олефина (о).  $[ол]_0 = 1 - 0,5$ ,  $2 - 1,0$ ,  $3 - 2,0$ ,  $4 - 3,0$ ,  $5 - 4,0$  моль/л. Зависимость селективности от  $[ол]_0$  (●).

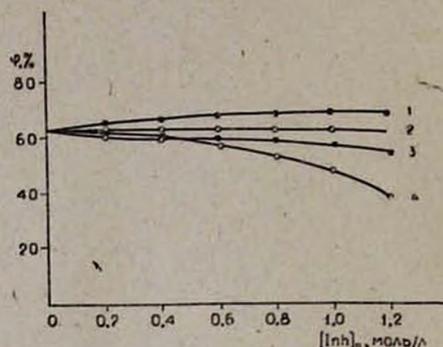
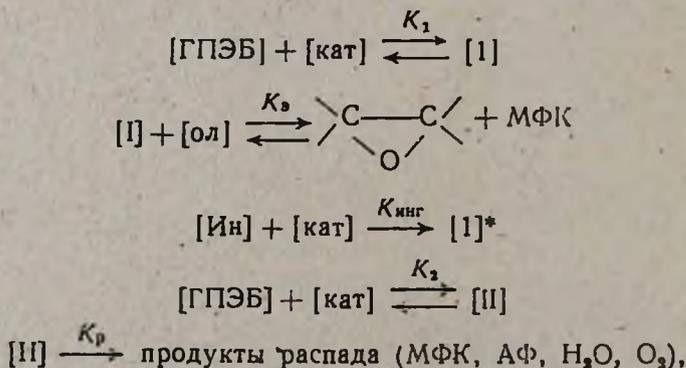


Рис. 4. Зависимости селективности эпексидирования 1-нонена от добавок продуктов реакции: 1 — МФК, 2 — АФ, 3 — окись 1-нонена, 4 —  $H_2O$ .  $T = 80^\circ$ ,  $[ГПЭБ]_0 = 1$  моль/л,  $[ол]_0 = 2,0$  моль/л,  $[кат] = 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Все вышеуказанные зависимости подтверждают выдвинутое ранее предположение о протекании реакции через два типа комплексов {кат: ГПЭБ} [6], один из которых обладает преимущественно способностью к эпексидированию, второй — к распаду ГП.

Для каждого комплекса характерны своя константа равновесия и константа скорости, что приводит к сложному виду зависимости селективности от  $[кат]_0$  и  $[ГПЭБ]_0$ .

В общем виде процесс может быть описан следующей схемой:



а материальный баланс по катализатору имеет вид  $[кат]_{общ} = [кат]_{св} + [I] + [II] + [I]^*$ .

Таким образом, селективность процесса в основном определяется протеканием основной и побочной реакций, а именно, природой образующихся двух комплексов катализатора с гидроперекисью с различными по типу связями Mo--гидроперекись, что хорошо согласуется с [7]. Соотношение же двух комплексов при больших концентрациях катализатора связано с его состоянием (находится ли катализатор в полимерной или мономерной форме).

ՆՈՆԵՆ-1-ի էթիլբենզոլի շիֆոնոկսիդացման էպօքսիդացման  
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Դ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ի. ՅՈՒ. ԼԻՏՎԻՆՑԵՎ, Վ. Ն. ՍԱՊՈՒՆՈՎ,  
Ա. Գ. ԿՈՄԱՐՈՎ և Տ. Տ. ԱՎԱԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ելանյութերի սկզբնական կոնցենտրացիաների ([ROOH]<sub>0</sub>, [ol]<sub>0</sub>, [կատ]<sub>0</sub>) ազդեցությունը նոնեն-1-ի էպօքսիդացման ռեակցիայի ընտրողականության վրա: Ցույց է տրված, որ որոշիչը հանդիսանում է օլեֆինի սկզբնական կոնցենտրացիան: Մոլիբդենի լիգանդային շրջափակվածությունը և ռեակցիայի արգասիքների ավելացումը ավելի թույլ ազդեցություն են գործում: Քննարկված են ստացված կախվածությունները:

THE SELECTIVE EPOXIDATION OF NONENE-1 WITH  
ETHYLBENZENE-HYDROPEROXIDE

THE INFLUENCE OF THE INITIAL PARAMETERS PROCESS

V. D. VARDANIAN, I. Yu. LITVINTSEV, V. N. SAPUNOV, A. G. KOMAROV  
and T. T. AVAKIAN

The influence of the initial parameters of the process ([ROOH]<sub>0</sub>, [ol]<sub>0</sub>, [cat]<sub>0</sub>) on the selectivity of the epoxidation reaction of the nonene-1 with ethylbenzene hydroperoxide has been investigated. It has been shown that the concentration of the olefin is the decisive parameter. The alteration of the other initial factors, as well as the ligand surrounding of the molybdenum catalyst and the addition of the reaction products have a weaker influence upon the selectivity.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Propilen oxide Chem. Market Report, 1976, В., 209, п. 18, pp. 9—12.
2. Г. А. Толстиков, Реакция гидроперекисного окисления, Изд. «Наука», М., 1976.
3. В. Н. Сапунов, Я. Маргитфальви, Н. Н. Лебедев, Кин. и кат., 15, 1178 (1974).
4. Л. П. Карпенко, Б. Р. Серебряков, Р. Е. Галантерник, А. Г. Коновальчуков, ЖПХ, 48, 408 (1975).
5. В. Н. Сапунов, И. Ю. Литвинцев, Т. Т. Авакян, Л. П. Карпенко, Кин. и кат., 19, 1477 (1978).
6. В. Н. Сапунов, А. С. Кудрявцев, Н. Н. Лебедев, Кин. и кат., 19, 1077 (1978).
7. В. Н. Сапунов, А. С. Кудрявцев, И. Ю. Литвинцев, Х. М. Диалл, Тр. МХТИ, Проблемы катализа, 99, 123 (198).