

УЛЬТРАЗВУКОВА АКТИВАЦІЯ ДВОКОМПОНЕНТНИХ МОЛІБДЕНОВИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ДЛЯ ОКИСНЕННЯ ОКТЕНУ-1

© Дем'янчук Р.В., Старчевський В.Л., 2012

Досліджено каталітичну активність гетерогенних каталізаторів, активованих ультразвуком, для процесу епоксидування олефінів молекулярним киснем. Показано зростання активності каталізатора внаслідок ультразвукової обробки, що пояснено поєднанням двох факторів: зростанням питомої поверхні і появою нових активних центрів.

Ключові слова: активування гетерогенних каталізаторів, ультразвук, MoB_2 .

Olefins epoxidation by molecular oxygen when using heterogeneous catalysts activated by ultrasonic treatment was studied. It was shown that ultrasonic treatment results in catalyst activity increase that is explained by combination of two factors: specific surface area increase and new active sites appearance.

Keywords: activation of heterogeneous catalysts, ultrasound, MoB_2 .

Постановка проблеми

Реакція епоксидування олефінів молекулярним киснем є економічно найдоступнішою, але на практиці селективність процесу є доволі низькою. Одним із шляхів підвищення селективності процесу є використання каталітичних систем, здатних спрямувати процес у необхідному напрямку. Епоксидування олефінів молекулярним киснем за участі гетерогенних каталізаторів є найефективнішим методом, оскільки вони є термічностійкими і нерозчинними в умовах синтезу і легко виділяються з реакційної маси. При організації виробництва ці каталізатори можна відфільтрувати і знову використовувати. Як каталізатори для реакції епоксидування олефінів широко використовуються оксиди перехідних металів: CuO , NiO , Co_2O_3 , Co_3O_4 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MoO_3 [2]. Перспективними також виявились бориди CrB_2 та MoB_2 [3, 4]. У процесі епоксидування ненасичених сполук гідропероксидом третбутилу (ГПТБ) високу ефективність проявляють бінарні сполуки *d*-металів змінної валентності, особливо бориди молібдену [3,4]. Однак їхня каталітична активність є доволі низькою, тому підвищення їх активності є актуальною проблемою. Одним із методів підвищення активності каталізаторів є обробка їх ультразвуком.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

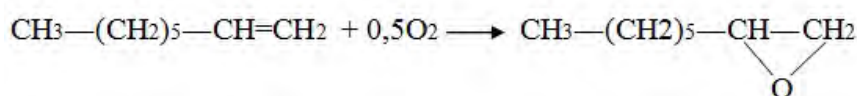
У роботах [1–4] розглядають реакцію епоксидування олефінів молекулярним киснем у присутності CrB_2 , MoB_2 , VB_2 , MoS_2 . Основну увагу приділено дослідженню початкової стадії рідиннофазного окиснення та розрахунку кінетичних параметрів процесу. Показано вплив каталізаторів на CrB_2 , MoB_2 , VB_2 , MoS_2 на реакцію епоксидування, запропоновано кінетичну схему.

Мета роботи – підвищення каталітичної активності гетерогенних каталізаторів MoSi_2 , Mo_2B_5 , MoO_3 під дією ультразвукової кавітації.

Експериментальна частина і обговорення результатів

Початковим етапом дослідження була дія ультразвуку частотою 22 кГц на каталізатор у середовищі хлорбензолу. Для цього брали наважку досліджуваного каталізатора Mo_2B_5 масою 1 г і піддавали дії ультразвуку в середовищі хлорбензолу об'ємом 50 см³ протягом вибраних нами інтервалів часу: 5, 10 та 30 хв відповідно. Після цього відфільтровували каталізатор та сушили його у сушильній шафі при 40°C. Також для порівняння було використано незвучений каталізатор. Швидкість проходження хімічної реакції визначали за швидкістю поглинання кисню на

газометричній установці. Для кожного зі зразків катализатора ми вибирали фіксовану масу, яку вносили в систему [октен-1:хлорбензол]=2,7:0,3 з розчиненим в ній ініціатором ГПТБ. Реакцію проводили при 350К. Для того, щоб розрахувати константи швидкості, треба задати обмеження і припущення. Розглянемо нашу модельну реакцію окиснення октену-1 до епоксиду: В загальному вигляді кінетичне рівняння має вигляд:



$$r = k \cdot C_{\text{Ok-1}}^n \cdot C_{\text{O}_2}^m,$$

Проте, оскільки кількість кисню в системі залишається сталою внаслідок постійної подачі його в такий самій кількості, в якій він прореагував, то реакція описуватиметься кінетичним рівнянням псевдопершого порядку:

$$C_{\text{O}_2} = \text{const} \quad r = k_{\text{ef}} \cdot C_{\text{Ok-1}}^n \quad k_{\text{ef}} = k \cdot C_{\text{O}_2}^m = \text{const}.$$

Під час реакції ми фіксуємо об'єм поглинутого (тобто прореагованого) кисню. Якщо кисень не витрачається на жодні інші реакції, крім окиснення октену-1, і октен-1 не витрачається за іншими реакціями, окрім його взаємодії з киснем, то за принципом еквівалентності:

$$v_{\text{ok-1}}^E = v_{\text{O}_2}^E; \quad V_{p.c} \cdot \Delta C_{\text{Ok-1}} = \frac{\Delta V_{\text{O}_2}}{V_M}$$

де $V_{p.c}$ – об'єм реакційної суміші; $\Delta C_{\text{Ok-1}}$ – зміна нормальної концентрації октену-1 (моль-екв./л); ΔV_{O_2} – об'єм кисню, що витрачається в реакції; V_M – молярний об'єм.

$$\Delta C_{\text{Ok-1}} = \frac{\Delta V_{\text{O}_2}}{V_{p.c} V_m} = \text{const} \Delta V_{\text{O}_2}$$

Із вище наведеного рівняння видно, що між об'ємом поглинутого кисню та зміною концентрації октену-1 існує пряма пропорційність. Отже, значення поглинутого кисню можуть використовуватися при дослідженні кінетики процесу замість значень концентрації октену-1. На основі значень об'єму поглинутого кисню обчислюємо поточне значення концентрації октену-1:

$$\Delta V_{\text{O}_2}^1 = \text{const} \cdot (C_{\text{Ok-1}}^0 - C_{\text{Ok-1}}^1), \quad C_{\text{Ok-1}}^1 = C_{\text{Ok-1}}^0 - \frac{\Delta V_{\text{O}_2}^1}{\text{const}}, \quad C_{\text{Ok-1}}^0 = \frac{m_{\text{Ok-1}}^0}{M_{\text{Ok-1}} \cdot V_{p.c}}, \quad C_{\text{Ok-1}}^i = C_{\text{Ok-1}}^{i-1} - \frac{\Delta V_{\text{O}_2}^1}{\text{const}}.$$

Щоб наочно продемонструвати зміну кількості поглинання кисню в часі для процесу окиснення октену-1 в присутності Mo_2B_5 , що попередньо обробляли ультразвуком протягом заданих часових інтервалів та катализатора, який не обробляли, наведемо спільний графік для всіх експериментів.

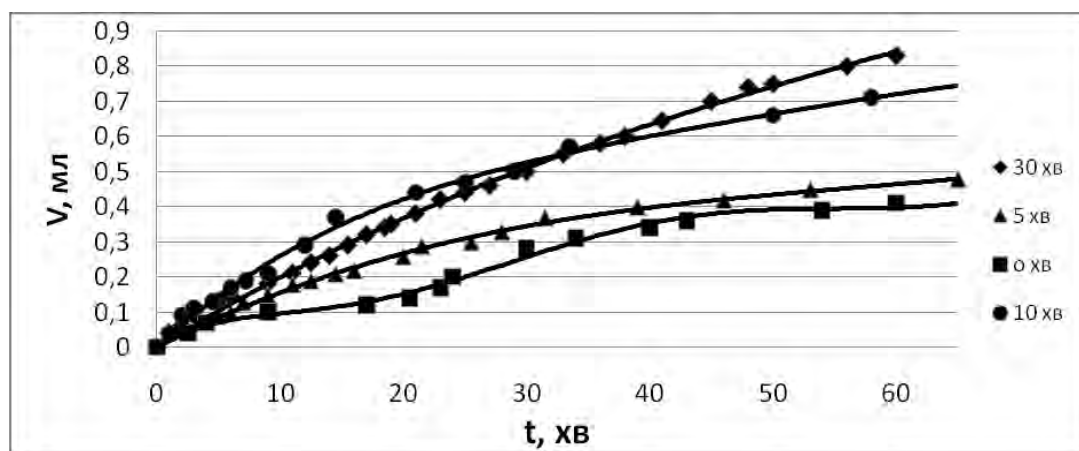


Рис. 1. Залежність об'єму поглинутого O_2 в часі, від умов активації катализатора Mo_2B_5 :
 ■ – неактивований катализатор, ▲, ● – катализатор Mo_2B_5 підданий ультразвуковій обробці протягом 5,10 хв, та ◆ – 30 хв відповідно. $T=350\text{K}$

Як показують наші експериментальні дані, обробка каталізатора ультразвуком веде до збільшення його активності на 10 %, 60 %, 100 % при 5, 10, 30 хв обробці відповідно рис. 1.

Для встановлення причин зміни активності нами були проведені дослідження зміни питомої площі каталізатора Mo_2V_5 , після дії на нього ультразвуку. За методикою, описаною в [5], визначали питомі поверхні досліджуваного гетерогенного каталізатора Mo_2V_5 методом десорбції азоту. Отримані дані наведено на рис. 2.

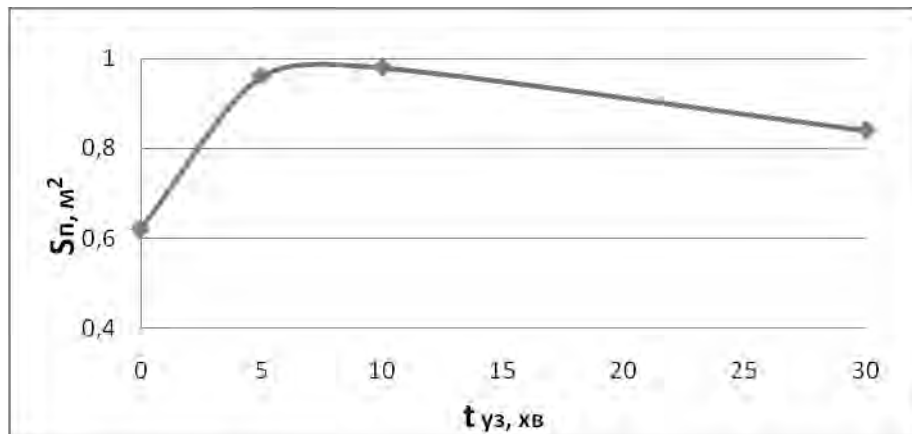


Рис. 2. Залежність площі питомої поверхні каталізатора від часу дії на нього ультразвуку

Беручи до уваги отримані результати, можна констатувати, що дія ультразвуку призводить до збільшення питомої поверхні каталізатора Mo_2V_5 від 0,62 до 0,98 (рис. 2). Нами встановлено, що верхня межа позитивної дії ультразвуку, котра і приводить до зростання площі поверхні каталізатора знаходиться в районі 10 хв. Під час експерименту було проведено дослід, коли дія ультразвуку перевищила 30 хв, при цьому спостерігається значна агрегація частинок після висушування зразка. Аналізуючи дані площі поверхні зразка, котрий піддавали дії ультразвуку 30 хв, зробили висновок, що площа починає зменшуватися, а отже, подальше збільшення тривалості ультразвукування не є ефективним.

Обчисливши для чотирьох серій експериментів значення поточних концентрацій октену-1 (C_{Ok-1}), будемо кінетичні криві. Ці криві мають аналогічний вигляд, тому наведемо графік тільки для каталізатора, що піддавали дії ультразвуку протягом 30 хв (рис. 3).

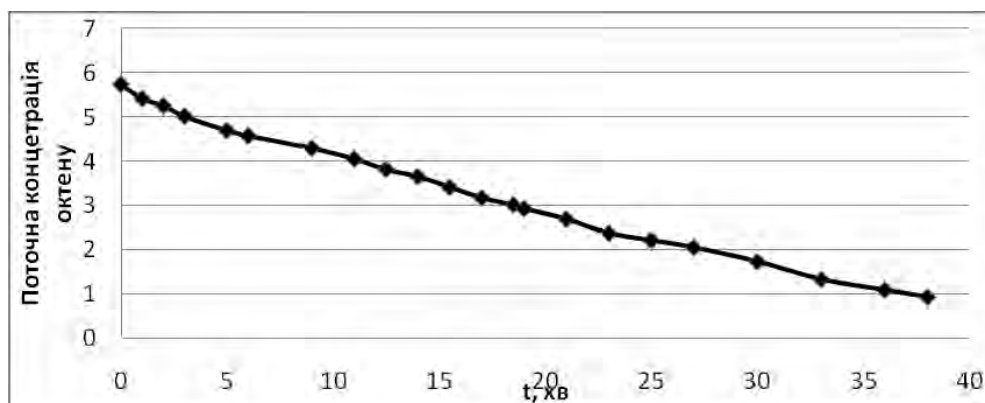


Рис. 3. Кінетична крива процесу окиснення октену-1 з каталізатором, який обробляли ультразвуком протягом 30 хв

Порядок реакції визначаємо шляхом пошуку координат лінеаризації кінетичних кривих. Для реакції 1-го порядку:

$$r = \frac{dC_{Ok-1}}{dt} = k_{ef} \cdot C_{Ok-1}, \quad \int_{C_{Ok-1}^0}^{C_{Ok-1}} \frac{dC_{Ok-1}}{C_{Ok-1}} = \int_0^t k_{ef} \cdot dt, \quad \ln \frac{C_{Ok-1}}{C_{Ok-1}^0} = k \cdot t.$$

Якщо ця реакція має псевдоперший порядок, то кінетична крива лінеаризується в координатах $\ln\left(\frac{C_{Ok-1}}{C_{Ok-1}^0}\right) = f(t)$. Тангенс кута нахилу отриманих прямих буде рівним кінетичній швидкості: $k_{ef} = \text{tg}\alpha$.

Отже, для наших чотирьох серій експериментів лінеаризовані криві мають такий самий вигляд, тому наведено графік тільки для каталізатора, що піддавали дії ультразвуку протягом 30 хв (рис. 4).

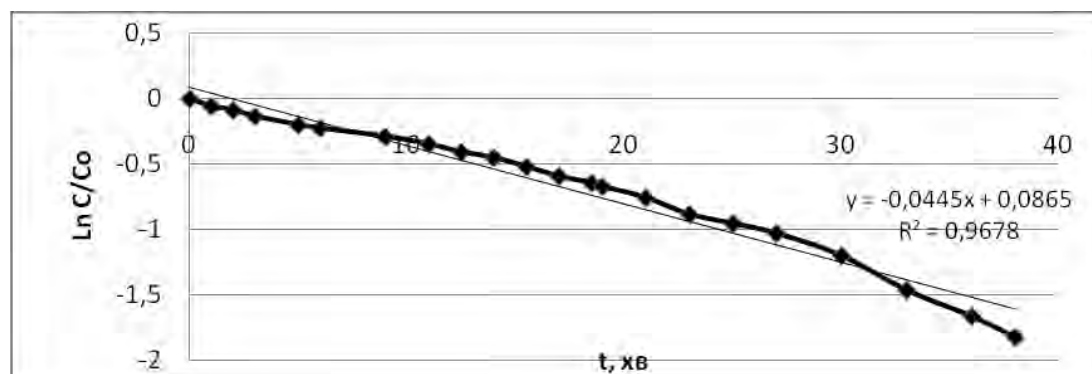


Рис. 4. Лінеаризація кінетичної кривої в координатах рівняння реакції першого порядку для каталізатора, що піддавали дії ультразвуку протягом 30 хв

Висновки

Як видно з рис. 1 та 2, дія ультразвуку на каталізатор Mo_2V_5 впродовж 5 хв підвищує швидкість поглинання кисню на 10 % за зростання питомої площі від $0,62 \text{ м}^2/\text{г}$ до $0,96 \text{ м}^2/\text{г}$. Із подальшим збільшенням часу обробки каталізатора до 30 хв швидкість поглинання кисню зростає, на 50 % і 100 %, а питома площа – від $0,62 \text{ м}^2/\text{г}$ до $0,84 \text{ м}^2/\text{г}$, тобто на 74 %. Збільшення активності каталізатора внаслідок ультразвукової обробки можна пояснити поєднанням двох факторів: зростанням питомої поверхні каталізатора та появою нових активних центрів.

1. Liang J., Tang Q., Meng G., Wu H., Zhang Q., Wang Y. Simple metal oxides as efficient heterogeneous catalysts for epoxidation of alkenes by molecular oxygen. *Chem. Letters.* – 2004. – Vol. 33. – № 9. – P.1140.
2. Булгакова Л.В., Трач Ю.Б. Рідиннофазне окиснення октену-1 і циклооктену молекулярним киснем у присутності VB_2 // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, 2007.
3. Мокрий Є.М., Старчевський В.Л. Каталітичні реакції в умовах кавітації. – Львів: Світанок, 1993.
4. Иоффе И.И., Решетов В.А., Добротворский А.М. Гетерогенный катализ. – Л.: Химия, 1985. – С. 207–220.