

Ю.Б. Трач, М.О. Черній, О.І. Макота, В.В. Довгей
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра загальної хімії

КАТАЛІТИЧНЕ ЕПОКСИДУВАННЯ ОКТЕНУ-1 У ПРИСУТНОСТІ АІБН

© Трач Ю.Б., Черній М.О., Макота О.І., Довгей В.В., 2004

Досліджено вплив азодіізобутиронітрилу (АІБН) на епоксидування октену-1 гідропероксидом третбутилу у присутності Mo_2B , MoB , Mo_2B_5 , Mn_3O_4 і MnO_2 в атмосфері азоту та кисню. Показано, що введення АІБН в реакційну суміш у присутності боридів молібдену в атмосфері азоту і кисню та в присутності оксидів мангану в атмосфері азоту приводить до сповільнення процесу.

The influence of azobisisobutyronitrile (AIBN) on epoxidation process of octene-1 by tert-butyl hydroperoxide in the presence of Mo_2B , MoB , Mo_2B_5 , Mn_3O_4 and MnO_2 in the atmosphere of nitrogen and oxygen were investigated. It was shown that introduction of AIBN in the reaction mixture in the presence of molybdenum borides in the atmosphere of nitrogen and oxygen and in the presence of manganese oxides in the atmosphere of nitrogen results in slow down of process.

Постановка проблеми. Окиснення олефінів молекулярним киснем з економічного погляду є привабливим процесом одержання багатьох цінних кисневмісних продуктів. Використання сполук металів змінної валентності як каталізаторів, які можуть брати участь на всіх стадіях процесу – ініціювання, продовження і обриву ланцюга, дає змогу спрямовувати процес у бажаному напрямку та збільшувати швидкість реакції і вихід необхідного продукту.

Одним з первинних продуктів окиснення олефінів є гідропероксида, напрям перетворення яких значною мірою визначає склад продуктів реакції. При проведенні процесу окиснення у присутності сполук, які є каталізаторами гідропероксидного епоксидування, важливим є дослідити вплив цих сполук на перебіг процесу в атмосфері кисню і порівняти з процесом витрати гідропероксиду за відсутності кисню, а також дослідити вплив на цей процес ініціатора рідкофазового окислення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В [1–4] показано, що бориди молібдену є ефективними каталізаторами реакції гідропероксидного епоксидування олефінів. У роботах [3, 4] показано, що на початку епоксидування гідропероксидом третбутилу у присутності боридів молібдену спостерігається збільшення швидкості реакції в часі, зумовлене активацією каталізатора, викликаной, мабуть, переходом молібдену у вищий ступінь окислення +6. Для вивчення механізму дії каталізатора під час окиснення молекулярним киснем використовують метод ініціювання з використанням гомогенного ініціатора. Одержані за цією методикою результати будуть надійними, якщо буде відсутнім вплив ініціатора на каталітичне перетворення гідропероксиду в присутності олефіну.

Мета роботи. Дослідження впливу АІБН на епоксидування октену-1 (ОК) гідропероксидом третбутилу (ГПТБ) у присутності боридів молібдену складу Mo_2B , MoB і Mo_2B_5 , а також оксидів мангану Mn_3O_4 і MnO_2 в атмосфері азоту та кисню.

Октен-1 і хлорбензол (розчинник) – реактивні препарати марки “ч”, які додатково сушили і переганяли. Mo_2B , Mo_2B_5 , Mn_3O_4 і MnO_2 – реактивні препарати марки “ч”. MoB одержували сплавленням шихти з чистих компонентів в електродуговій печі в атмосфері аргону. АІБН очищали перекристалізацією з хлорбензолу.

Дослідження реакції проводили в скляному термостатованому реакторі, оснащеному зворотним холодильником та магнітною мішалкою. В ході реакції через певні проміжки часу відбирали проби реакційної суміші для аналізу. Вміст ГПТБ визначали йодометричним титруванням. Інші

компоненти реакційної суміші аналізували методом газорідинної хроматографії. Для хроматографічного розділення компонентів реакційної суміші використовували колонку завдовжки 3 м, діаметром 4 мм, заповнену 10 % апієзону L на хроматоні N-AW. Температура колонки 440 К. Витрата газу-носія водню 1,6 л/год.

Результати дослідження впливу АІБН на витрати ГПТБ та нагромадження епоксиду у присутності Mo_2V , MoV , Mo_2V_5 , Mn_3O_4 і MnO_2 в атмосфері азоту та кисню наведено на рис. 1–3.

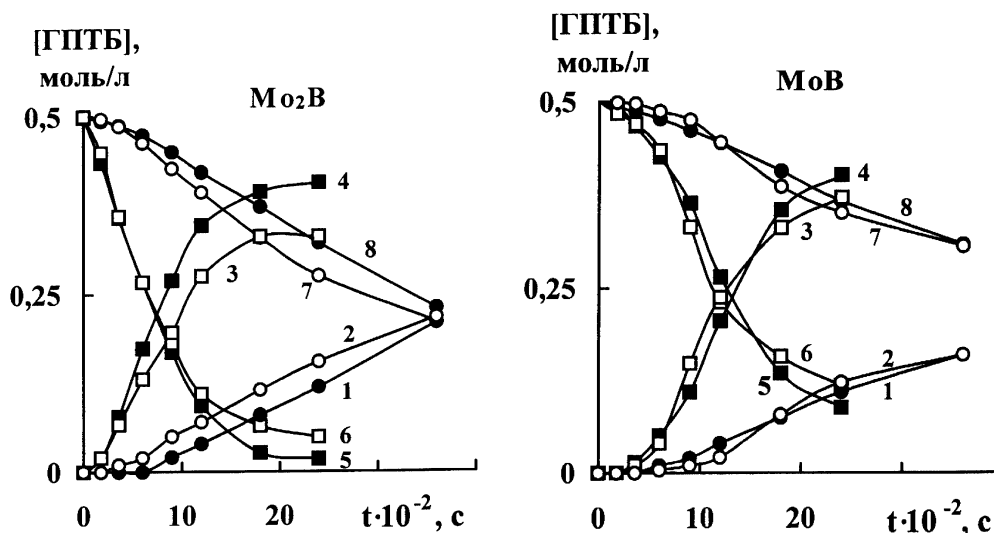


Рис. 1. Кінетичні криві витрати ГПТБ (5, 6, 7, 8) та нагромадження епоксиду (1, 2, 3, 4) під час епоксидування октену-1 ГПТБ у присутності: каталізатор + N_2 (■), каталізатор + АІБН + N_2 (●), каталізатор + O_2 (□), каталізатор + АІБН + O_2 (○). ($T = 353 \text{ K}$, $[\text{Кат}]_o = 5 \text{ г/л}$, $[\text{OK}]_o = 2,5 \text{ моль/л}$, $[\text{ГПТБ}]_o = 0,5 \text{ моль/л}$, $[\text{АІБН}]_o = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$)

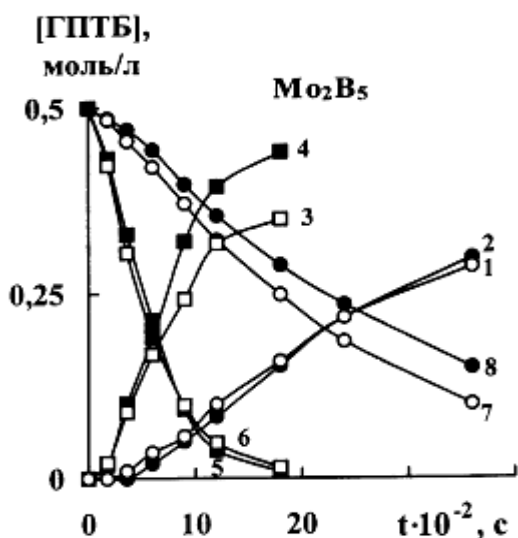


Рис. 2. Кінетичні криві витрати ГПТБ (5, 6, 7, 8) та нагромадження епоксиду (1, 2, 3, 4) під час епоксидування октену-1 ГПТБ у присутності: каталізатор + N_2 (■), каталізатор + АІБН + N_2 (●), каталізатор + O_2 (□), каталізатор + АІБН + O_2 (○). ($T = 353 \text{ K}$, $[\text{Кат}]_o = 5 \text{ г/л}$, $[\text{OK}]_o = 2,5 \text{ моль/л}$, $[\text{ГПТБ}]_o = 0,5 \text{ моль/л}$, $[\text{АІБН}]_o = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$)

З наведених даних видно, що у присутності боридів молібдену в атмосфері азоту і кисню введення АІБН в реакційну суміш приводить до сповільнення реакції витрати ГПТБ і нагромадження епоксиду. У присутності оксидів мангану в атмосфері азоту і кисню гідропероксид, порівняно з процесом у присутності боридів молібдену, практично не витрачається, а епоксид не утворюється.

В атмосфері азоту у присутності оксидів мангану вплив АІБН на процес, аналогічний до впливу цього ініціатора на процес у присутності боридів молібдену – введення АІБН в реакційну суміш, сповільнює процес витрати ГПТБ. В атмосфері кисню характер зміни концентрації гідропероксиду у присутності Mn_3O_4 і MnO_2 відрізняється від характеру зміни у присутності Mo_2V , MoV і Mo_2V_5 . У присутності оксидів мангану концентрація гідропероксиду зростає, а введення АІБН приводить до утворення більшої кількості гідропероксиду.

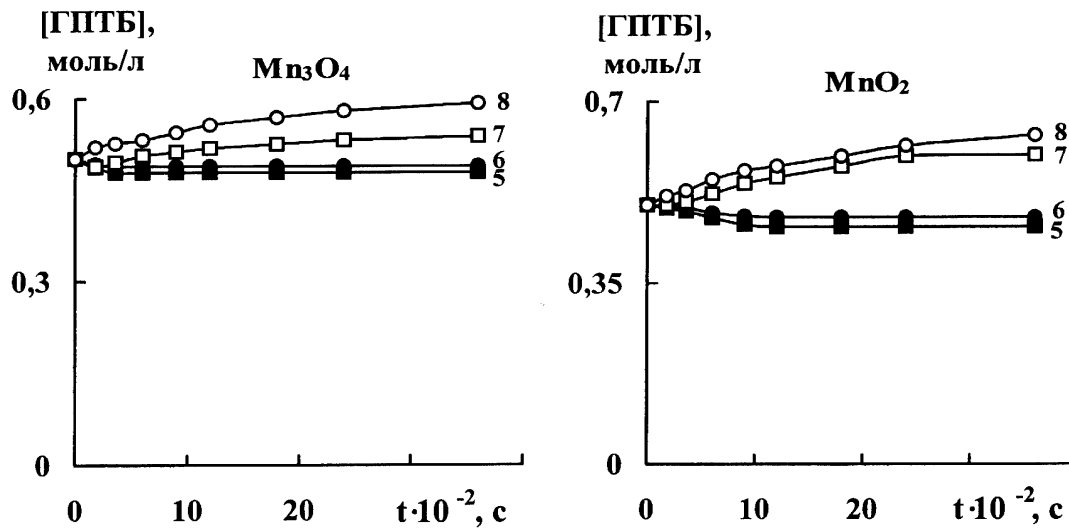
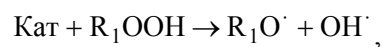


Рис. 3. Кінетичні криві витрати ГПТБ (5, 6, 7, 8) та нагромадження епоксиду (1, 2, 3, 4) під час епоксидування октену-1 ГПТБ у присутності: каталізатор + N_2 (■), каталізатор + АІБН + N_2 (●), каталізатор + O_2 (□), каталізатор + АІБН + O_2 (○).
($T = 353\text{ K}$, $[Cat]_o = 5\text{ г/л}$, $[OK]_o = 2,5\text{ моль/л}$, $[ГПТБ]_o = 0,5\text{ моль/л}$, $[АІБН]_o = 2,2 \cdot 10^{-2}\text{ моль/л}$)

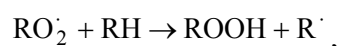
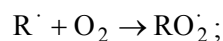
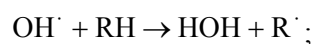
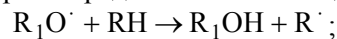
Сповільнюючий вплив гомогенного ініціатора на процес витрати ГПТБ і утворення епоксиду у присутності боридів молібдену в атмосфері азоту і кисню та оксидів молібдену в атмосфері азоту зумовлений, мабуть, комплексоутворенням АІБН з каталізатором з утворенням неактивних комплексів кат-АІБН в результаті чого зменшується кількість активної форми каталізатора.

Характер зміни концентрації гідропероксиду у присутності Mn_3O_4 і MnO_2 в атмосфері кисню зумовлений участю оксидів мангану під час зародження радикалів у результаті взаємодії каталізатора з олефіном або гідропероксидом [5, 6]:



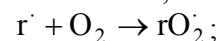
де RH – октен-1, R_1OOH – ГПТБ.

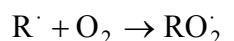
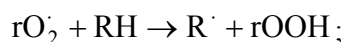
Подальші перетворення утворених радикалів можна подати схемою:



що приводить до нагромадження в системі гідропероксиду.

Введення АІБН сприяє додатковому утворенню пероксидних радикалів і, відповідно, нагромадженню гідропероксиду:





Висновки. На основі одержаних результатів можна зробити висновок, що ініціатор радикальних процесів АІБН сповільнює витрату гідропероксиду і нагромадження епоксиду під час епоксидування октену-1 ГПТБ у присутності Mo_2B , MoB , Mo_2B_5 в атмосфері азоту і кисню та у присутності Mn_3O_4 і MnO_2 в атмосфері азоту. Подальші дослідження будуть спрямовані на вивчення впливу АІБН на окиснення октену-1 молекулярним киснем у присутності боридів молібдену.

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

1. Трач Ю.Б., Макота О.И., Никипанчук М.В., Пириг И.Ю., Макитра Р.Г. Эпоксидирование октена-1 и этилаллилэтилакрилата трет-бутилгидропероксидом в присутствии боридов металлов // *Нефтехимия*. – 2003. – Т. 43, № 6. – С. 464–467. 2. Trach Yu., Nykypanchuk M., Komarenska Z. Kinetics of the reaction between ethylallyl ethylacrylate and tert-butyl hydroperoxide in the presence of molybdenum catalysts // *Polish J. Chem.* – 2002. – Vol. 76. – P. 1323–1332. 3. Трач Ю.Б., Черній М.О. Кінетика епоксидування октену-1 гідропероксидом третбутилу у присутності MoB // *Укр. хім. журн.* – 2003. – Т. 69, № 12. – С. 116–120. 4. Трач Ю.Б., Макота О.И. Гидропероксидное эпоксидирование октена-1 в присутствии MoB_2 // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 2002. – Т. 38, № 4. – С. 245–248. 5. Котур М.Г., Козак С.И., Никипанчук М.В., Черняк Б.И. Каталитическое окисление октена-1 в присутствии Mn_3O_4 // *Кинетика и катализ*. – 1987. – Т. 28, Вып. 3. – С. 602–607. 6. Котур М.Г., Козак С.И., Никипанчук М.В., Черняк Б.И. Начальные стадии жидкофазного окисления октена-1 в присутствии MnO_2 // *Кинетика и катализ*. – 1986. – Т. 27, Вып. 5. – С. 1110–1114.

УДК 547.381.5

Н.М. Карп'як, С.С. Абаджев, Г.О. Маршалок, Й.Й. Ятчишин, І.П. Полюжин
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра аналітичної хімії

АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ ОДЕРЖАННЯ α -ЕТИЛАКРОЛЕЇНУ ЗА РЕАКЦІЄЮ МАННІХА

© Карп'як Н.М., Абаджев С.С., Маршалок Г.О., Ятчишин Й.Й., Полюжин І.П., 2004

З метою проведення аналітичного контролю процесу одержання α -етил-акролеїну розроблено методику титриметричного визначення альдегідних груп гідроксиламіновим методом у присутності у реакційній суміші амінів різної будови як каталізаторів. Відносна похибка визначень не перевищує 3 %.

With the purpose of analytical control of α -ethylacrolein obtaining at presence of different structure amines as catalysts the hydroxylamine method of aldehyde group determination was investigated for reaction mixtures. The relative deviation for determinations does not exceed 3 %.

Постановка проблеми. Ненасичені альдегіди акролеїнового ряду є цінними мономерами, а також вихідними речовинами для одержання α -алкілакрилових кислот та їх похідних. Тому розроблення ефективної методики аналітичного контролю процесу одержання α -етилакролеїну є важливим науковим і практичним завданням.