

## ЗАКОНОМІРНОСТІ ОКИСНЕННЯ ОКТЕНУ-1 МОЛЕКУЛЯРНИМ КИСНЕМ У ПРИСУТНОСТІ БОРИДІВ МОЛІБДЕНУ НА ПОЧАТКОВИХ СТАДІЯХ ПРОЦЕСУ

© Трач Ю.Б., 2004

Досліджено закономірності рідкофазового окиснення октену-1 молекулярним киснем у присутності боридів молібдену складу  $\text{Mo}_2\text{B}$  і  $\text{MoB}$ . Показано, що на початкових стадіях процесу досліджені каталізатори беруть участь на стадії зародження радикалів за рахунок каталітичного бімолекулярного розпаду гідропероксиду. Розраховано кінетичні параметри процесу.

The regularities of the liquid-phase oxidation of octene-1 by molecular oxygen in the presence of molybdenum borides  $\text{Mo}_2\text{B}$  and  $\text{MoB}$  were investigated. It was shown that on initial stages of process radical generation in the presence of this catalysts was the result of catalytic bimolecular decomposition of hydroperoxide. The kinetic parameters of the process were calculated.

**Постановка проблеми.** Окиснення олефінів молекулярним киснем з економічного і екологічного погляду є надзвичайно привабливим процесом одержання різноманітних кисневмісних сполук, в тому числі епоксидів, які є важливими напівпродуктами органічного синтезу і мають велике значення для різних галузей промисловості [1–3]. Використання каталізаторів у цьому процесі дає змогу збільшувати швидкість процесу та спрямовувати процес у потрібному напрямку, що, в свою чергу, дає можливість проводити процес з високою селективністю по цільовому продукту.

Під час рідкофазового окиснення молекулярним киснем каталізатор може брати участь на всіх стадіях процесу – ініціювання, продовження і обриву ланцюга, що впливає на склад продуктів окислення. Тому з метою оптимізації процесу одержання цільового продукту необхідним є дослідження механізму впливу каталізатора на окиснення, зокрема, на його початкові стадії.

**Аналіз останніх досліджень.** В процесах рідкофазового окиснення олефінів як каталізатори використовуються різноманітні сполуки металів, серед яких найперспективнішими вважаються гетерогенні каталізатори завдяки зручності і технологічності у використанні. Так, при використанні гетерогенних каталізаторів спощується відділення каталізатора від реакційної суміші, що дає змогу виключити вплив каталізатора на розділення продуктів.

В [4, 5] показано, що бориди молібдену  $\text{Mo}_2\text{B}$  і  $\text{MoB}$  є ефективними гетерогенними каталізаторами процесу епоксидування ненасичених сполук гідропероксидом третбутилу. Використання під час епоксидування молекулярного кисню як окисника дало змогу б спростити процес, виключивши стадію одержання і концентрації гідропероксиду.

**Мета роботи.** Дослідження закономірностей початкових стадій рідкофазового окиснення октену-1 (ОК) молекулярним киснем у присутності каталізаторів – боридів молібдену (Кат) складу  $\text{Mo}_2\text{B}$  і  $\text{MoB}$ .

Октен-1 – реактивний препарат марки “ч”, який додатково переганяли. Хлорбензол – реактивний препарат марки “ч”, який додатково сушили і переганяли. Газоподібний кисень перед подачею в реакційну систему очищали пропусканням через натронне вапно і хлорид кальцію. Гідропероксид третбутилу (ГПТБ) отримували за методикою [6]. Борид молібдену  $\text{Mo}_2\text{B}$  – реактивний препарат марки “ч” з питомою поверхнею  $0,3 \text{ м}^2/\text{г}$ , визначеною методом десорбції

азоту. МоВ одержували сплавленням шихти з чистих компонентів в електродуговій печі в атмосфері аргону. Структуру одержаного бориду підтверджували дифрактометрично. Питома поверхня подрібненого МоВ становила  $0,3 \text{ м}^2/\text{г}$ . Як гомогенний ініціатор використовували азодиізобутиронітрил (АІБН). Очищений і свіжоперегнаний октен-1 в умовах процесу без ГПТБ і АІБН не окислявся протягом 5 годин.

Рідкофазове окиснення октену-1 молекулярним киснем проводили на газометричній установці, описаній в [7], за температури 352 К. Для уникнення впливу продуктів реакції на процес, початкові швидкості окиснення визначались екстраполяцією кривої поглинання кисню до нульового моменту часу. Окремими дослідженнями встановлено, що досліджені катализатори не впливають на швидкість розпаду гомогенного ініціатора АІБН.

Результати впливу парціального тиску кисню, концентрацій октену і ГПТБ та вмісту катализатора в реакційній суміші на початкову швидкість окиснення октену ( $W_{O_2}$ ) наведено на рис. 1. Наведені дані свідчать, що швидкість окиснення практично не змінюється при тиску кисню більше ніж  $5 \cdot 10^4 \text{ Па}$ . Такий характер впливу тиску окиснюючого газу на процес вказує на нульовий порядок реакції за киснем.

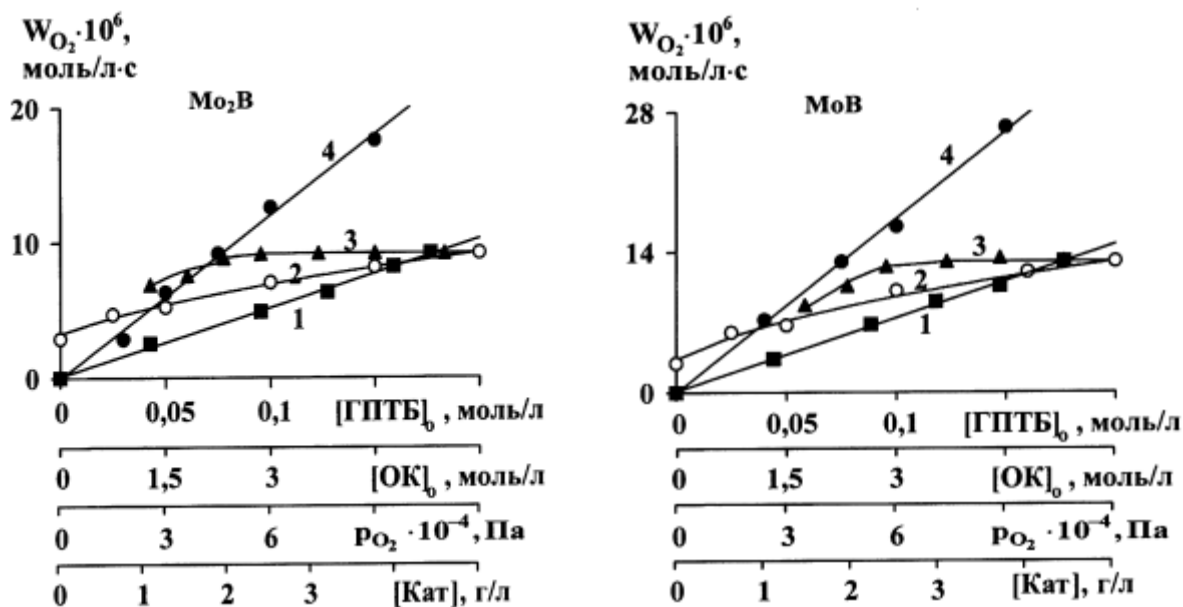


Рис. 1. Залежність початкової швидкості окиснення октену-1 у присутності Мо<sub>2</sub>V і МоV від концентрації октену-1 (1) ( $[ГПТБ]_0 = 0,075 \text{ моль/л}$ ,  $[Кат] = 5 \text{ г/л}$ ,  $p_{O_2} = 9 \cdot 10^4 \text{ Па}$ ) вмісту катализатора (2) ( $[ОК]_0 = 5,3 \text{ моль/л}$ ,  $[ГПТБ]_0 = 0,075 \text{ моль/л}$ ,  $p_{O_2} = 9 \cdot 10^4 \text{ Па}$ ), парціального тиску кисню (3) ( $[ОК]_0 = 5,3 \text{ моль/л}$ ,  $[ГПТБ]_0 = 0,075 \text{ моль/л}$ ,  $[Кат] = 5 \text{ г/л}$ ) і ГПТБ (4) ( $[ОК]_0 = 5,3 \text{ моль/л}$ ,  $[Кат] = 5 \text{ г/л}$ ,  $p_{O_2} = 9 \cdot 10^4 \text{ Па}$ )

В області незалежності швидкості від парціального тиску кисню у присутності обох боридів молібдену спостерігається лінійне збільшення швидкості окиснення при збільшенні концентрацій октену і ГПТБ, що вказує на перші порядки реакції за цими реагентами у досліджених областях концентрацій реагентів.

Залежність початкової швидкості від вмісту катализатора в реакційній суміші нелінійна і не виходить з початку координат, що вказує на вклад процесу некаталітичного розпаду гідропероксиду в реакцію окиснення. Без наявності в системі гідропероксиду поглинання кисню в реакційній системі у присутності Мо<sub>2</sub>V і МоV не спостерігалось. У зв'язку з цим некаталітичне окиснення октену у присутності ГПТБ вивчено детальніше.

Результати дослідження впливу парціального тиску кисню та концентрацій октену і ГПТБ на окиснення октену наведено на рис. 2. Видно, що, як і у присутності бориду ванадію, початкова швидкість окиснення практично не змінюється при тиску кисню більше  $5 \cdot 10^4$  Па та лінійно залежить від концентрацій ГПТБ і октену. Враховуючи це, в початковий період швидкість окиснення октену молекулярним киснем у присутності ГПТБ можна виразити загальним рівнянням:

$$W_{O_2} = k_{\text{еф}}[\text{OK}][\text{ГПТБ}], \quad (1)$$

де  $k_{\text{еф}}$  – ефективна константа швидкості окиснення.

Порівнюючи одержане рівняння (1) з класичним рівнянням, що описує швидкість радикально-ланцюгового окиснення вуглеводнів з квадратичним обривом ланцюгів [8]:

$$W_{O_2} = \frac{k_2 + k_2'}{\sqrt{k_6}} [\text{RH}] \sqrt{W_i},$$

де  $k_2$  – константа швидкості реакції продовження ланцюга за рахунок відриву атома водню пероксидним радикалом від  $\alpha$  – С–Н зв'язку,  $k_2'$  – константа швидкості реакції продовження ланцюга за рахунок приєднання пероксидного радикала до  $>\text{C}=\text{C}<$  зв'язку,  $k_6$  – константа швидкості обриву ланцюга,  $\text{RH}$  – вуглеводень,  $W_i$  – швидкість ініціювання ланцюгів; можна зробити висновок, що основний вклад в реакцію зародження радикалів при окисненні октену вносить бімолекулярна реакція розпаду ГПТБ. Тоді рівняння швидкості при окисненні октену-1 у присутності ГПТБ повинно мати вигляд:

$$W_{O_2} = \frac{k_2 + k_2'}{\sqrt{k_6}} [\text{OK}] \sqrt{k_{\text{гп}} [\text{ГПТБ}]^2}, \quad (2)$$

де  $k_{\text{гп}}$  – константа швидкості зародження радикалів за рахунок розпаду гідропероксиду.

Використовуючи відоме значення  $(k_2 + k_2')/\sqrt{k_6}$  [9], з лінійних залежностей швидкості окиснення від початкових концентрацій ГПТБ і октену (рис. 2) за рівнянням (2) розраховано константу швидкості бімолекулярної реакції зародження радикалів  $k_{\text{гп}}$ , яка при 352 К дорівнює  $5,8 \cdot 10^{-5}$  л/моль·с.

Якщо в систему ввести одночасно ГПТБ і АІБН швидкість окиснення повинна описуватись рівнянням:

$$W_{O_2} = \frac{k_2 + k_2'}{\sqrt{k_2}} [\text{OK}] \sqrt{W_{i\text{АІБН}} + k_{\text{гп}} [\text{ГПТБ}]^2},$$

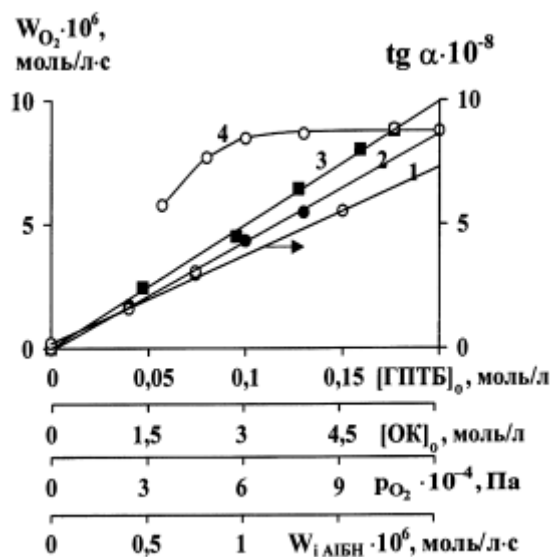


Рис. 2. Залежність початкової швидкості окиснення октену-1 від концент-рації ГПТБ (2) ( $[\text{OK}]_0 = 5,3$  моль/л,  $p_{O_2} = 9 \cdot 10^4$  Па), октену-1 (3) ( $[\text{ГПТБ}]_0 = 0,2$  моль/л,  $p_{O_2} = 9 \cdot 10^4$  Па), парціального тиску кисню (4) ( $[\text{OK}]_0 = 5,3$  моль/л,  $[\text{ГПТБ}]_0 = 0,2$  моль/л) і залежність  $\text{tg } \alpha$  від  $W_{i\text{АІБН}}$  (1) ( $[\text{OK}]_0 = 5,3$  моль/л,  $[\text{ГПТБ}]_0 = 0,2$  моль/л,  $p_{O_2} = 9 \cdot 10^4$  Па) при 352 К

або лінійною залежністю  $W_{O_2}^2$  від  $[ГПТБ]^2$ :

$$W_{O_2}^2 = \frac{(k_2 + k_2')^2}{k_6} [OK]^2 W_{i, АІБН} + \frac{(k_2 + k_2')^2}{k_6} [OK]^2 k_{гп} [ГПТБ]^2, \quad (3)$$

де  $W_{i, АІБН}$  – швидкість ініціювання внаслідок розпаду АІБН.

Згідно з рівнянням (3) тангенс кута нахилу прямих залежності  $W_{O_2}^2$  від  $[ГПТБ]^2$  при різних початкових  $W_{i, АІБН}$  повинен бути однаковим. Однак, як видно з рис. 3, тангенси кута нахилу прямих змінюються зі зміною  $W_{i, АІБН}$ . Це може свідчити про те, що АІБН, крім ініціювання процесу окиснення октену, викликає також індукований розпад ГПТБ.

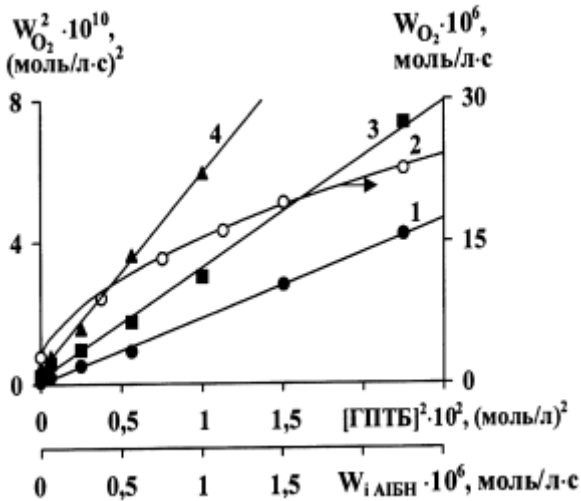


Рис. 3. Залежність  $W_{O_2}^2$  від  $[ГПТБ]^2$

в координатах рівняння (3.14)

при значеннях  $W_{i, АІБН} \cdot 10^7$  моль/л · с:

1 – 3,8; 3 – 7,5; 4 – 15,1;

а також розрахована за рівнянням (3) теоретична крива і одержані експериментальні точки залежності  $W_{O_2}$  від  $W_{i, АІБН}$  (2)

( $[ГПТБ]_0 = 0,075$  моль/л), ( $[OK]_0 = 5,3$  моль/л,  
 $p_{O_2} = 9 \cdot 10^4$  Па,  $T = 352$  К)

Лінійні залежності в координатах  $W_{O_2}^2$  від  $[ГПТБ]^2$  у присутності АІБН підтверджують, що в індукованому розпаді беруть участь димери ГПТБ. У цьому випадку швидкість окиснення повинна описуватись рівнянням:

$$W_{O_2} = \frac{k_2 + k_2'}{\sqrt{k_6}} [OK] \sqrt{W_{i, АІБН} + k_{гп} [ГПТБ]^2 + k_{інд} [ГПТБ]^2 W_{i, АІБН}} \quad (4)$$

або лінійною залежністю в координатах  $W_{O_2}^2$  від  $[ГПТБ]^2$ :

$$W_{O_2}^2 = \frac{(k_2 + k_2')^2}{k_6} [OK]^2 W_{i, АІБН} + \frac{(k_2 + k_2')^2}{k_6} [OK]^2 (k_{гп} + k_{інд} W_{i, АІБН}) [ГПТБ]^2, \quad (5)$$

де  $k_{інд}$  – константа швидкості індукованого розпаду ГПТБ під впливом АІБН.

Графічний розв'язок залежності (5) дає можливість за відрізками, що відтинаються прямими на осі ординат (рис. 2), розрахувати при відомому значенні  $W_{i, АІБН}$  значення відношення констант  $(k_2 + k_2')/\sqrt{k_6}$ , яке в умовах реакції практично збігається з літературним [9].

Тангенс кута нахилу прямих залежності  $W_{O_2}^2$  від  $[ГПТБ]^2$ , наведених на рис. 3, згідно з рівнянням (5) повинен лінійно зростати зі збільшенням  $W_{i, АІБН}$ :

$$\text{tg} \alpha = \frac{(k_2 + k_2')^2}{k_6} [OK]^2 k_{гп} + \frac{(k_2 + k_2')^2}{k_6} [OK]^2 k_{інд} W_{i, АІБН},$$

що підтверджується експериментально і дає можливість розрахувати константу швидкості індукованого розпаду ГПТБ, яка в умовах реакції дорівнює  $k_{інд} = 10,6 \cdot 10^2$  л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>.

При введенні в систему каталізатора, здатного прискорювати розпад гідропероксиду радикальним шляхом і, відповідно, збільшувати загальну швидкість ініціювання, рівняння (4) необхідно доповнити складовою, яка б відображала вплив каталізатора на цей процес. Якщо допустити, що каталізатор не впливає на співвідношення  $(k_2 + k_2')/\sqrt{k_6}$ , а лише бере участь в ініціюванні рівняння (4) можна записати у вигляді:

$$W_{O_2} = \frac{k_2 + k_2'}{\sqrt{k_6}} [OK] \sqrt{W_{i\text{АІБН}} + k_{\text{ГПТБ}} [\text{ГПТБ}]^2 + k_{\text{інд}} [\text{ГПТБ}]^2 W_{i\text{АІБН}} + k_{\text{кат}} [\text{ГПТБ}]^2 [\text{Кат}]}, \quad (6)$$

де  $k_{\text{кат}}$  – константа швидкості зародження радикалів внаслідок каталітичного розпаду ГПТБ; або за відсутності в системі гомогенного ініціатора АІБН співвідношенням:

$$W_{O_2} = \frac{k_2 + k_2'}{\sqrt{k_6}} [OK] \sqrt{k_{\text{ГПТБ}} [\text{ГПТБ}]^2 + k_{\text{кат}} [\text{ГПТБ}]^2 [\text{Кат}]}. \quad (7)$$

Залежність швидкості окиснення від кількості каталізатора як у присутності, так і за відсутності АІБН повинна бути лінійною в координатах  $W_{O_2}^2$  від [Кат], що підтвердилось експериментально. За цією залежністю для випадку, що описується рівнянням (7), було розраховано значення константи  $k_{\text{кат}}$ , яке для  $\text{Mo}_2\text{V}$  і  $\text{MoV}$  дорівнює  $7,6 \cdot 10^{-5}$  і  $17,0 \cdot 10^{-5} \text{ л}^2/(\text{моль} \cdot \text{г} \cdot \text{с})$ , відповідно.

Для перевірки правильності зроблених припущень за рівняннями (3) і (6), з використанням одержаних значень констант, розраховано теоретичні залежності швидкості окиснення від швидкості ініціювання при різних концентраціях ГПТБ. З рис. 3 і 4 видно, що експериментально одержані точки практично збігаються з розрахованими значеннями  $W_{O_2}$ .

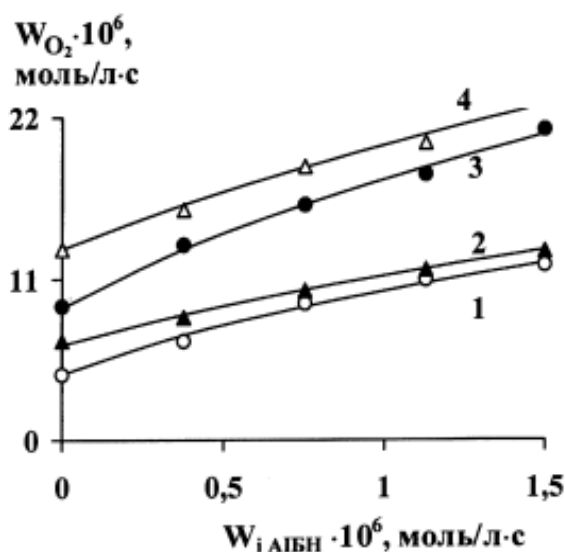


Рис. 4. Розраховані за рівнянням (6) теоретичні криві залежності швидкості окиснення від швидкості ініціювання і одержані експериментально точки у присутності  $\text{Mo}_2\text{V}$  (1, 3) та  $\text{MoV}$  (2, 4) при  $[\text{ГПТБ}]_0$ , моль/л: 0,0375 (1, 2) і 0,075 (3, 4).  $[\text{OK}]_0 = 5,3$  моль/л,  $[\text{Кат}] = 5$  г/л,  $p_{O_2} = 9 \cdot 10^4$  Па

**Висновки.** Отже, одержані дані окислення октену-1 молекулярним киснем у присутності  $\text{Mo}_2\text{V}$  і  $\text{MoV}$  свідчать, що зародження радикалів в системі на початкових стадіях відбувається як внаслідок взаємодії каталізатора з гідропероксидом, так і внаслідок некаталітичного бімолекулярного розпаду ГПТБ. Ініціатор радикальних процесів АІБН, введений в реакційну систему, приводить до індукованого розпаду ГПТБ, що слід враховувати при кінетичному аналізі систем, які містять одночасно гомогенний ініціатор АІБН і ГПТБ. Подальші дослідження будуть спрямовані на дослідження кінетичних закономірностей глибоких стадій цього процесу.

1. Diez D., Beneitez M.T., Marcos I.S., Garrido N.M., Basabe P., Urones J.G. Regio- and stereoselective ring opening of epoxides. Enantioselective synthesis of 2,3,4-trisubstituted five-membered heterocycles // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 2002. – Vol. 13. – № 6. – P. 639–646. 2. Marson C.M. Oxygen-

directed carbocyclizations of epoxides // *Tetrahedron*. – 2000. – Vol. 56. – № 45. – P. 8779–8794.  
3. Oyama T., Yamashita T., Suzuki T., Ebitani K., Hoshino M., Iijima T., Tomoi M. Photo-crosslinking of polystyrenes having pendant epoxy groups // *Reactive and functional polymers*. – 2000. – Vol. 49. – № 2. – P. 99–116.  
4. 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.  
5. Трач Ю.Б., Макома О.И. Кинетические закономерности гидропероксидного эпоксицирования октена-1 в присутствии  $\text{MoB}_2$  // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 2002. – Т. 38, № 4. – С. 245–248.  
6. Milas N.A., Surgenor D.M. Studies in organic peroxides. VIII. *t*-butyl hydroperoxide and di-*t*-butyl peroxide // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1946. – Vol. 68. – № 2. – P. 205–208.  
7. Цепалов В.Ф. // *Заводская лаборатория*. – 1964. – № 1. – С. 111–112.  
8. Кучер Р.В., Опейда И.А. Соокисление органических веществ в жидкой фазе. – К.: Наукова думка, 1989. – 208 с.  
9. Никипанчук М.В., Черняк Б.И., Козак С.И., Котур М.Г., Трач Ю.Б. Реакційна здатність пероксидного радикалу в реакції продовження ланцюга при окисненні октену-1 // *Укр. хім. журн.* – 1999. – Т. 65. – № 7–8. – С. 139–144.

УДК 66.074.3:546.22

О.Я. Микула, А.І. Верховій

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## ВПЛИВ ГАЗОВОГО СЕРЕДОВИЩА НА СІРКОПЕРЕТВОРЕННЯ ПРИ ВИПАЛІ ВІДХОДІВ ВУГЛЕЗБАГАЧЕННЯ ІЗ ТВЕРДИМИ ДОДАТКАМИ

© Микула О.Я., Верховій А.І., 2004

**Вивчено вплив газового середовища та твердих додатків на окиснення сполук сірки під час термооброблення керамічних виробів із відходів збагачення вугілля.**

**Learned influence of gaseous environment and hard additions on oxidation of sulphur compounds attached to heat treatment of ceramic wares from coal enriching departures.**

**Постановка проблеми.** Серед багаточисленних відходів, які можна використовувати у виробництві будівельних матеріалів, є відходи вуглезбагачення. За хімічним і мінералогічним складом вони придатні для виготовлення будівельної цегли, а наявне у їх складі вугілля зумовлює значну економію природного газу, необхідного для випалювання (до 80 %). Будівельна цегла, виготовлена із такої сировини, є високоякісною і відповідає умовам стандартів [1].

Спроби практичного застосування цієї сировини у виробництві будівельної цегли у великій кількості не мали успіху внаслідок сильного забруднення димових газів сірки (IV) оксидом. Відходи вуглезбагачення містять 2–5 % сірки (у перерахунку на елементну), яка під час термооброблення переходить у сірки (IV) оксид ( $\text{SO}_2$ ), що з димовими газами викидається у атмосферу. Великі об'єми пічних газів та низький вміст у їх складі  $\text{SO}_2$  дуже ускладнюють їх очищення.

Найприйнятним вирішенням цього питання може вважатись введення у склад шихти активних твердих додатків, що дають змогу перевести сполуки сірки у термічностійкі і водонерозчинні сульфати. Тому завдання полягає у аналізі причин сірковиділення у пічні гази при випалі відходів вуглезбагачення з додатками керамічною масою і пошук шляхів їх усунення. Важливим є вибір дешевих і легкодоступних твердих додатків. Зокрема для окиснення сполук сірки вуглевідходів можна застосовувати оксид заліза (III).

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** У відходах вуглезбагачення сірка знаходиться у трьох формах: піритна, органічна і сульфатна [2]. Під час нагрівання вуглевідходів в інтервалі