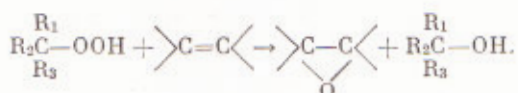


УДК 547.313.3/14:542.943.:541.127

ХИМИЯ

Академик АН АзербССР М. А. ДАЛИН, Б. Р. СЕРЕБРЯКОВ,
А. Г. КОНОВАЛЬЧУКОВ, Г. А. РЕЙТМАН, Т. Б. ДАДАШЕВ, В. К. ЦЫСКОВСКИЙ
**КИНЕТИКА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ПРОПИЛЕНА ГИДРОПЕРЕКИСЬЮ
ЭТИЛБЕНЗОЛА**

Одним из наиболее перспективных способов промышленного производства окисей олефинов является реакция эпексидирования олефинов гидроперекисями углеводородов с одновременным «раскислением» последних в соответствующие спирты



Реакция между олефинами и гидроперекисями с целью получения эпексидных соединений служила объектом многочисленных безуспешных исследований, до тех пор пока не были описаны (¹⁻⁵) эффективные катализаторы (ионы металлов IV—VI групп периодической системы), в присутствии которых в определенных условиях она протекает с почти количественным выходом. Недавно появились сообщения (⁶⁻⁸) о строительстве и пуске промышленных установок по производству окиси пропиленна на основе реакции между пропиленом и гидроперекисями трет.-бутила или этилбензола.

В последнее время опубликованы работы (^{9, 10}) по изучению кинетики и механизма реакции эпексидирования олефинов гидроперекисями. Авторами (⁹) исследована кинетика эпексидирования циклогексена гидроперекисью трет.-бутила в присутствии ванадиевого катализатора, а авторы (¹⁰) распространили механизм (⁹) на случай взаимодействия пропиленна с гидроперекисью этилбензола в присутствии резината молибдена. В (^{9, 10}) реакция изучалась при температуре менее 70°; авторы обеих работ приходят к выводу, что кинетика ее напоминает кинетику ферментативного катализа и протекает по схеме конкурентного ингибирования, причем избирательность образования эпексида весьма близка к 100%.

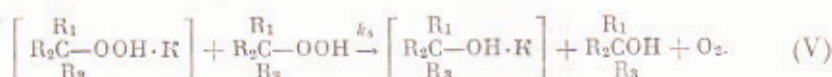
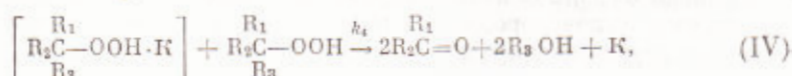
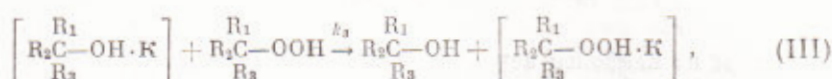
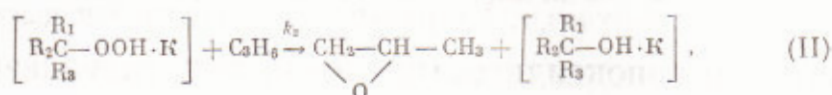
Однако при технической реализации реакция осуществляется при температурах выше 70° (100—125°), когда достигаются приемлемые скорости ее протекания. С повышением температуры селективность превращения гидроперекиси в эпексид существенно снижается; образуется ряд побочных продуктов, основными из которых являются кетон и карбинол, обнаруживаемый в некотором избытке по отношению к получающейся окиси пропиленна. Ингибирования процесса карбинолом при температуре выше 90° вообще не наблюдается. Отметим, что это соответствует утверждению авторов (¹⁰) об ослаблении эффекта ингибирования с повышением температуры.

Целью настоящей работы явилось изучение закономерностей реакции взаимодействия пропиленна с гидроперекисью этилбензола при повышенных температурах, предпринятое для выяснения некоторых вопросов ее механизма в этих условиях и получения кинетических уравнений, необходимых для последующей оптимизации процесса.

Опыты по изучению реакции эпексидирования пропиленна гидроперекисью этилбензола проводили в статической системе на укрупненной лабо-

раторной установке (объем реактора 2,7 л) в присутствии молибденсодержащего катализатора. Анализ продуктов реакции выполняли химическими и хроматографическими методами.

На основании анализа полученных экспериментальных данных нами постулирован приведенный ниже поэтапный механизм реакции:



В приведенном механизме, аналогично (9), предполагается, что окись пропилена образуется через промежуточный комплекс катализатор — гидроперекись, стадия (I), взаимодействующий с олефином, стадия (II). Полученный в результате промежуточный комплекс катализатор — карбинол реагирует с молекулой гидроперекиси, стадия (III), благодаря чему восстанавливается комплекс катализатор — гидроперекись и освобождается карбинол. Мы полагаем, что при повышенной температуре эта стадия необратима.

Побочные продукты образуются в результате атаки промежуточного комплекса катализатор — гидроперекись свободной гидроперекисью, которая идет в двух направлениях: с образованием двух молекул соответствующего кетона и воды или низкомолекулярного спирта (при взаимодействии пропилена и гидроперекиси кумола в продуктах реакции фиксировался метанол) и регенерацией катализатора, стадия (IV), или с образованием карбинола и выделением молекулярного кислорода, стадия (V).

Использование метода стационарных состояний применительно к этой схеме приводит к следующим уравнениям, описывающим скорости общего распада гидроперекиси (г), образования окиси пропилена (оп), ацетофенона (ацф) и метилфенилкарбинола (мфк):

$$w_r = k_1 C_r C_n [1 - (k_{-1} - (2k_5 + k_4) C_r - k_2 C_n) / (k_{-1} + k_4 C_r)], \quad (1)$$

$$w_{оп} = k_1 k_2 C_r C_n C_n / (k_{-1} + k_4 C_r), \quad (2)$$

$$w_{мфк} = k_1 C_r C_n (k_2 C_n + 2k_5 C_r) / (k_{-1} + k_4 C_r), \quad (3)$$

$$w_{ацф} = 2k_1 k_4 C_r^2 C_n / (k_{-1} + k_4 C_r), \quad (4)$$

где C_r — концентрация гидроперекиси этилбензола (мол/л), C_n — концентрация пропилена (мол/л), C_k — концентрация катализатора (мол/л).

Эти уравнения преобразуются к следующему виду:

$$w_r = K_1 C_n C_r (2k_1 C_r + k_2 C_n) / (1 + K_{III} C_r), \quad (5)$$

$$w_{оп} = K_1 k_2 C_r C_n C_n / (1 + K_{III} C_r), \quad (6)$$

$$w_{поб} = 2K_1 K_{II} C_r^2 C_n / (1 + K_{III} C_r), \quad (7)$$

где $K_I = k_1 / k_{-1}$ — константа диссоциации комплекса «катализатор — гидроперекись», $K_{II} = k_4 + k_5$ — константа скорости образования побочных продуктов, $K_{III} = k_4 / k_{-1}$ — константа, выражающая соотношение направлений разложения комплекса катализатор — гидроперекись, $w_{\text{поб}}$ — суммарная скорость образования побочных продуктов.

Здесь важно отметить, что скорость превращения гидроперекиси не обращается в нуль при $C_n = 0$, а порядок реакций образования побочных по гидроперекиси на единицу выше, чем реакции эпексидирования.

Для подбора констант, входящих в уравнения (5) — (7), были использованы экспериментальные данные по кинетике распада гидроперекиси этилбензола (ГПЭБ) и накопления окиси пропилена при снятии изотерм реакции при 76; 92; 110 и 120°, при постоянных концентрациях катализатора и начальном отношении $C_3H_6 : \text{ГПЭБ}$. Подбор констант проводился на ЭЦВМ «Наири» по следующей схеме: дифференциальные уравнения, описывающие распад гидроперекиси и образование окиси пропилена, решались методом Рунге — Кутты, величина

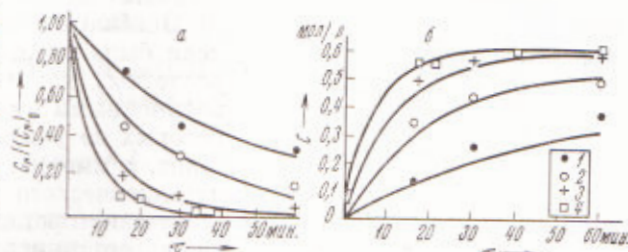


Рис. 1. Кинетика распада гидроперекиси этилбензола (а) и накопления окиси пропилена (б) при эпексидировании пропилена. $C_{\text{С.Н.6}} : C_{\text{Г.П.Э.Б.}} = 10 : 1$ (мол.), $C_{\text{Г.П.Э.Б.}} : C_{\text{Г.О.}} = 0,00077$ (мол. Мо на 1 моль). 1 — 76°, 2 — 92°, 3 — 110°, 4 — 120°. Кривые рассчитаны: а — по уравнению (5), б — по уравнению (6)

дом Рунге — Кутты, величина
$$\sum_0^n \frac{|C_{\text{расч}} - C_{\text{эксп}}|}{C_{\text{эксп}}} = f(k_i)$$
 минимизировалась методом градиента с адаптацией шага. Найденные значения констант

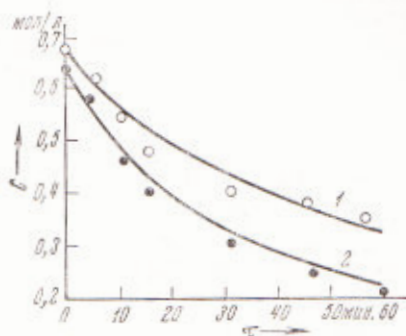


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика распада гидроперекиси этилбензола в отсутствие пропилена. $C_{\text{н}} : C_{\text{Г.П.Э.Б.}} = 0,00075$ моль Мо на 1 моль. 1 — 104°, 2 — 118°. Кривые рассчитаны по уравнению (5) при $C_n = 0$

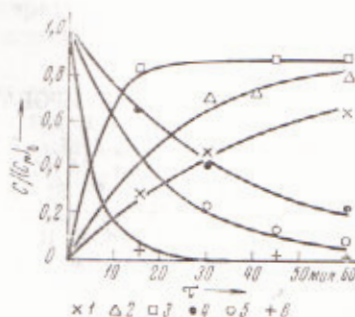


Рис. 3

Рис. 3. Влияние концентрации катализатора на кинетику распада гидроперекиси этилбензола и накопления окиси пропилена. $T = 110^\circ$:

$C_{\text{К}}$, моль Мо на 1 л	$C_{\text{ОП}}$	$C_{\text{Г}}$
0,00013	1	4
0,00026	2	5
0,00083	3	6

Кривые — расчетные

при различных температурах аппроксимировались уравнением Аррениуса, коэффициенты которого отыскивались по методу наименьших квадратов. Определенные таким образом выражения для констант имеют вид:

$K_I = 49,6 \exp(-3480/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$, $K_{II} = 2,19 \cdot 10^5 \exp(-5960/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, $k_2 = 5,7 \cdot 10^7 \exp(-10500/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, $K_{III} = 113 \exp(-15880/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$.

На рис. 1 экспериментальные данные по кинетике распада гидроперекиси и накопления окиси пропилена сопоставлены с расчетными, полученными при интегрировании уравнений, описывающих процесс в реакторе идеального вытеснения, с учетом найденных значений констант.

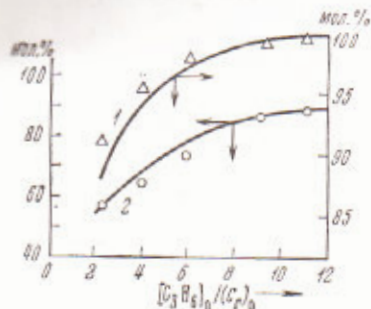


Рис. 4. Зависимость показателей процесса эпексидирования пропилена гидроперекисью этилбензола от начального соотношения пропилен : гидроперекись. $T = 118^\circ$, $\tau = 60$ мин., $C_p : C_r^0 = 0,00076$ мол. Мо на 1 моль. 1 — конверсия гидроперекиси, 2 — выход окиси пропилена на прореагировавшую гидроперекись. Кривые — расчетные

моделирования и оптимизации процесса эпексидирования в реакторах различного типа.

Оценка адекватности кинетической модели была осуществлена путем сравнения расчетных данных с экспериментальными, полученными в сериях опытов, результаты которых не учитывались при подборе констант, а именно: с данными по кинетике каталитического распада гидроперекиси в отсутствие пропилена; по кинетике распада гидроперекиси и накопления окиси пропилена при варьировании концентрации катализатора; по изменению показателей процесса в зависимости от начального мольного отношения пропилен : гидроперекись.

О результатах такого сравнения можно судить по рис. 2—4. Как видно, наблюдается хорошая сходимость результатов эксперимента с данными, получаемыми при расчетах, что свидетельствует о достоверности постулированного механизма. Предлагаемая модель может быть использована для

Поступило
14 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Бельг. пат. № 641452, 1964. ² M. Indictor, W. F. Brill, J. Org. Chem., 30, 2074 (1965). ³ Франц. пат. № 1459797, № 1460520, 1965. ⁴ Пат. США, № 3351635, 1966. ⁵ Chem. Eng. News, 18, 31 (1967). ⁶ W. P. Sherwood, Erdol u. Kohle, 21, № 12, 793 (1968). ⁷ Inform. Chim., 59, 41, 45 (1968). ⁸ Chem. Week, October 19, 1968, p. 94. ⁹ T. S. Could, R. R. Hiatt, K. C. Irwin, J. Am. Chem. Soc., 90, № 7, 4573 (1968). ¹⁰ М. И. Фарберов, Г. А. Стожкова и др., Нефтехимия, 10, № 2, 218 (1970).