

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

На правах рукопису

П Р И Й М А
Андрій Мирославович

УДК : 547.31; 39-54

ЕПОКСИДУВАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ
C₉ В ПРИСУТНОСТІ ГЕТЕРОГЕННИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

Спеціальність: 05.17.04 - Технологія продуктів органічного синтезу

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів - 1996

001. 4
605.641.68

ДВ 36.633

Дисертація ЛННБ України ім.В.Стефаника



00760940 (Q)

Робота виконана на кафедрі технологій нафтохімічного синтезу Державного університету "Львівська політехніка"

Науковий керівник: - Заслужений діяч науки і техніки України, доктор технічних наук, професор Мокрий Євген Миколайович

Науковий консультант: - кандидат хімічних наук, Шеретько Андрій Андрійович

Офіційні опоненти: - доктор хімічних наук, с.н.с. Паадерський Юрій Антонович

доктор хімічних наук, професор Никипанчук Михайло Васильович

Провідна установа: - Відкрите акціонерне товариство "Галол" (м. Дрогобич)

Захист відбудеться "31" січня 1997 р.

о 15⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 04.06.08 у Державному університеті "Львівська політехніка" за адресою: 290646, Львів-13, пл.Св.Юра 3/4, ауд.339.

З дисертацією можна ознайомитись в науково-технічній бібліотеці Державного університету "Львівська політехніка" (вул. Професорська, 1)

Автореферат розіслано "26" грудня 1996 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради Д 04.06.08 доктор хімічних наук, професор

В.М.Жигневський В.М.Жигневський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. При виробництві етилену піролізом дизельного палива як побічний продукт одержується фракція C_9 , яка завдяки наявності реакційноздатних ненасичених вуглеводнів є потенційною сировиною для синтезу епоксидних сполук, що знаходять дедалі ширше застосування в різноманітних галузях промисловості.

В Україні існує багата сировинна база, що відкриває широкі перспективи для синтезу епоксидних сполук. Тому, розробка технологій одержання епоксидів каталітичним епоксидуванням є актуальною у двох аспектах: як з точки зору екологічної проблеми утилізації відходів нафтохімічних виробництв, так і з точки зору потреб хімічної промисловості у синтетичних заміниках продуктів природного походження, якими є епоксидні сполуки.

Оксиди олефінів є одними з важливих класів сполук органічного синтезу і знаходять застосування в багатьох галузях хімічної технології: виробництво барвників, емульгаторів, поверхнево-активних речовин та композиційних матеріалів. Одним із шляхів одержання суміші епоксидів є епоксидування олефінів пероксидом водню та гідропероксидами.

Робота виконана у відповідності з державною програмою Міністерства промисловості України "Розвиток виробництва полімерів, пластмас на їх основі та виробів з них" і згідно з планом науково-дослідних робіт кафедри технології основного органічного та нафтохімічного синтезу Державного університету "Львівська політехніка" за програмою Державного комітету з питань науки, техніки, технологій та промислової політики N 5.41.3 (проект 05.41.03.006 "Розробка теоретичних основ одержання ненасичених кислот, їх похідних та епоксидів рідиннофазовим окисненням олефінових вуглеводнів", N держреєстрації 0193UC40307).

Мета роботи. Створення технології одержання епоксидних сполук епоксидуванням ненасичених вуглеводнів фракції C_9 етиленових виробництв пероксидом водню (ПВ) та гідропероксидом трет-бутилу (ГПТВ) в присутності гетерогенних каталізаторів та шляхів практичного застосування синтезованих епоксидів в різних галузях промисловості.

Наукова новизна. Розроблено наукові аспекти технології одер-

жання епоксидних сполук каталітичним епоксидуванням ненасичених вуглеводнів фракції C₉ пероксидом водню та гідропероксидом трет-бутилу. Вперше досліджено процес епоксидування фракції C₉ гідропероксидом трет-бутилу та пероксидом водню в присутності каталітичних систем на основі сполук молібдену. Запропоновані математичні моделі, які адекватно описують реакції синтезу суміші епоксидів вищевказаними окисниками.

Практична цінність роботи. Визначені оптимальні умови селективного епоксидування олефінів фракції C₉ пероксидом водню та гідропероксидом трет-бутилу на гетерогенних катализаторах. Запропонована принципова технологічна схема одержання суміші епоксидів при епоксидуванні фракції C₉ пероксидом водню. На основі дослідження процесу епоксидування окремих фракцій з фракції C₉ показано можливість одержання сумішей з вищим вмістом епоксидних сполук. Встановлена можливість практичного застосування синтезованих епоксидів у лакофарбовій промисловості, що підтверджується актом випробувань на Бориславському АТ "ГАЛЛАК".

Апробація роботи. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися на: конференції НТШ прис. 150 - річчю "Львівської політехніки" "Стан та перспективи розвитку хімічної науки та промисловості в Західному регіоні України" (Львів-1994), "Проблеми органічного синтезу" (Львів-1994), XVII Українській конференції з органічної хімії (Харків -1995), а також науково-технічних конференціях Держуніверситету "Львівська політехніка" (Львів 1992-1995).

Публікації. Основний зміст роботи викладений у одній науковій статті та 4 тезах наукових конференцій.

Автор захищає:

- наукові аспекти технології одержання епоксидних сполук гетерогенно-каталітичним епоксидуванням ненасичених вуглеводнів фракції C₉ пероксидом водню та гідропероксидом трет-бутилу;
- дані про реакційну здатність олефінів у фракції C₉ та залежність виходу епоксидів від умов проведення процесу епоксидування;
- дані про вплив катализаторів на реакцію епоксидування фракції C₉ пероксидом водню та гідропероксидом трет-бутилу;
- принципову технологічну схему безперервного процесу одержання суміші епоксидів фракції C₉.

Об'єм та структура дисертації. Дисертаційна робота складається

із вступу, п'яти розділів, висновків та додатку. Дисертація викладена на 129 сторінках друкованого тексту, містить 28 таблиць та 33 рисунки. Список цитованої літератури складає 158 найменувань.

Внесок автора в розробку наукових результатів, що виносяться на захист, є основним.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ СИНТЕЗУ ЕПОКСИДНИХ СПОЛУК

Розглянуто сучасні відомості щодо епоксидування ненасичених вуглеводнів. Зроблено критичний огляд літературних даних про методи одержання епоксидних сполук. Велику увагу приділено впливу каталізаторів на процес рідиннофазового епоксидування ненасичених вуглеводнів. Сформульовано мету та основні завдання дисертаційної роботи.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Наведено характеристики вихідних речовин та продуктів реакції, методики експериментів та аналізів.

В якості вихідних реагентів використовували фракцію C₉, що є побічним продуктом виробництва етилену піролізом дизельного палива на концерні "ORIANA" в м. Калуші (густина 908 кг/м³, молекулярна маса 125 в.о., бромне число 119 г Br₂ / 100г, вміст ненасичених сполук 57.62% мас.), пероксид водню, гідропероксид трет-бутилу з концентрацією не менше 80% та попередньо перегнані та очищені розчинники.

Процес епоксидування фракції C₉ здійснювали в скляному термостатованому реакторі, який обладнаний магнітною мішалкою, зворотним холодильником та термометром. Реактор герметизували та з'єднували з приладом для визначення кількості виділених газів. Вивчення складу продуктів реакції здійснювалося на основі балансових дослідів та подальшого розділення і очищення складних реакційних сумішей.

З метою одержання окремих фракцій, які складаються із мінімальної кількості від загального числа вуглеводнів, була здійснена фракційна дистиляція фракції C₉. Одержані фракції дистиляції епоксидували за допомогою ППЕ (розділ 4). Дистиляцію здійснювали на лабораторній насадковій ректифікаційній колоні з електричним підігріванням кожуха, числом теоретичних тарілок 40, діаметр колони -

0.025 м, висота колони - 1.30 м. Як насадковий матеріал використували керамічні кільця Рашига - 10x10x10 мм. (табл. 1).

Основними методами аналізів були: титриметричний (визначення концентрації активного кисню, кількісне визначення числа подвійних зв'язків та епоксидного числа), ІЧ-спектроскопічний (дослідження складу фракції С₉ та синтезованих на її основі епоксидів), хроматографічний (визначення хімічного складу фракції С₉ та її окремих розігнаних фракцій). Вихід епоксиду розраховували по співвідношенню кількості утвореного епоксиду до теоретичної кількості, яка мала б утворитися під час реакції.

Таблиця 1

Умови ректифікації фракції С₉, склад та бромне число кожної фракції

N фракції	Вміст, % мас.	T _{кол.,K} верх.	T _{кол.,K} сер.	T _{кол.,K} куб	P, кПА	Бромне чис. г Br ₂ /100 г
1	5.19	336.0	336.0	373	7.35	89.8
2	5.22	337.5	338.0	376	7.35	91.4
3	4.93	338.5	339.5	378	7.35	101.2
4	4.41	340.5	341.0	382	7.35	105.5
5	4.18	341.0	341.5	385	7.14	110.7
6	4.43	342.0	343.0	391	7.14	116.2
7	3.71	345.0	347.0	393	7.14	118.2
8	4.47	351.0	351.0	418	7.14	142.7
9	5.37	353.0	353.0	425	7.14	144.5
10	4.23	355.0	355.0	433	7.14	147.6
11	5.05	358.0	358.0	434	7.14	148.5
12	5.16	359.0	359.0	436	7.14	154.0
13	5.20	360.0	360.0	439	7.14	160.6
14	5.29	360.5	360.5	441	7.14	166.7
15	3.96	363.0	363.0	445	7.14	168.2
16	1.91	365.0	365.0	450	7.14	169.9

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ КАТАЛІТИЧНОГО ЕПОКСИДУВАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДІВ ФРАКЦІЇ C₉ ПЕРОКСИДОМ ВОДНЮ

В даний час загальноприйнятою думкою є те, що активними каталізаторами процесу епоксидування ненасичених вуглеводнів пероксидом водню є каталізатори на основі молібдену. Суттєвою особливістю цих каталізаторів є здатність до утворення комплексів різної ступені стійкості з олефінами та кисневмісними сполуками. З цією метою проведені дослідження синтезу епоксидних сполук із застосуванням наступних каталізаторів: MoO₃, (NH₄)₂MoO₄, Mo₂B₅, (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O.

Результати дослідження показують, що борид молібдену та парамолібдат амонію виявляють вищу каталітичну активність у порівнянні з іншими молібденовмісними гетерогенними каталізаторами (рис. 1).

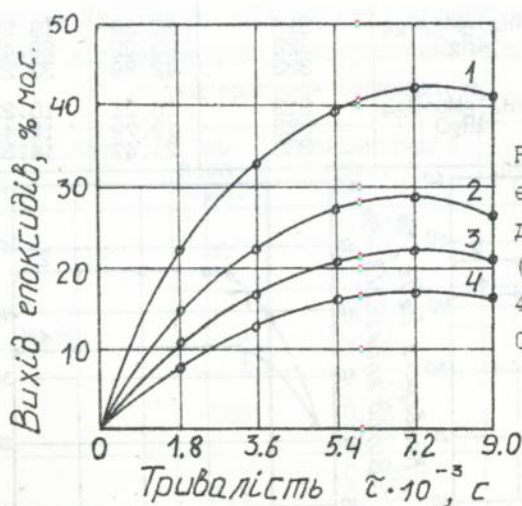


Рис.1. Залежність виходу епоксидів від часу епоксидування : 1 - Mo₂B₅; 2 - (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O; 3 - MoO₃; 4 - (NH₄)₂MoO₄ (T=323 K, C_{кат}=0.01 моль/л)

Синтезовані в присутності Mo₂B₅ епоксидні сполуки характеризуються високим виходом (36.99% мас.).

Встановлено, що максимальний вихід епоксидів досягається при мольному співвідношенні фракції C₉ до пероксиду водню - 2:1 (табл.2).

Таблиця 2

Залежність ступеня перетворення пероксиду водню та виходу епоксидів від мольного співвідношення фракції С₉ до пероксиду водню при різних температурах ($C_{кат} = 0.01$ моль/л, тривалість - 1.5 год)

Мольне співвідношення фракції С ₉ до пероксиду водню	Каталізатор	Температура, К	Конверсія ПВ, %	Вихід епоксиду, %
1:1	Mo ₂ B ₅	313	21.53	19.54
		323	26.45	21.42
		333	29.22	27.51
2:1	Mo ₂ B ₅	313	39.21	27.14
		323	43.14	32.17
		333	48.04	42.25
1:2	Mo ₂ B ₅	313	18.47	16.84
		323	22.89	18.29
		333	24.54	20.49
1:1	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	313	18.66	14.82
		323	20.42	16.44
		333	24.53	18.23
2:1	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	313	30.39	19.35
		323	33.32	26.45
		333	42.88	33.22
1:2	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	313	15.21	10.22
		323	19.79	12.44
		333	21.47	14.32

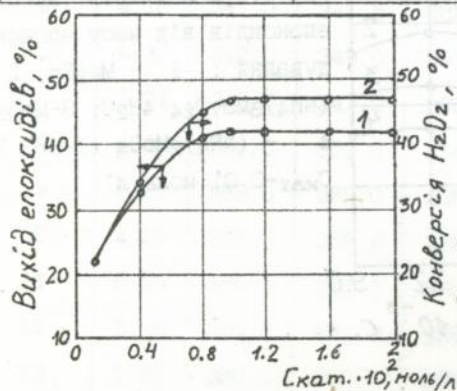


Рис.2. Вплив концентрації Mo₂B₅ на вихід епоксиду (1) та ступінь перетворення H₂O₂ (2) (T- 333 К, τ-1.5 год)

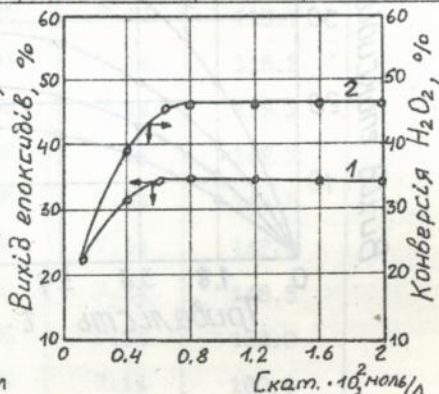


Рис.3. Вплив концентрації (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O на вихід епоксиду (1) та ступінь перетворення H₂O₂ (2) (T- 333 К, τ-1.5 год)

На рис. 2 та 3 наведено залежність виходу епоксидів та ступеня перетворення пероксиду водню від концентрації гетерогенних каталізаторів - Mo_2B_5 та $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Встановлено, що зростання концентрації Mo_2B_5 від $4 \cdot 10^{-3}$ до $1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л дозволяє збільшити вихід епоксидів від 31,2 до 42,2% мас., а збільшення концентрації $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ від $2,5 \cdot 10^{-3}$ до $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л збільшує вихід епоксиду від 25,4 до 37,2 % мас.

Встановлено, що з ростом температури та часу епоксидування зростає вихід епоксидів. Підвищення температури реакції від 313 до 333К сприяє зростанню виходу епоксидів фракції C_9 на 12-23% (табл.3). Дальше збільшення температури реакції приводить до розкладу епоксидів. Збільшення тривалості епоксидування вище 2 год. не впливає на вихід епоксидів алкенилароматичних та дієнових вуглеводнів фракції C_9 .

Таблиця 3

Залежність виходу епоксидів та ступеня перетворення пероксиду водню від концентрації гетерогенних каталізаторів при різних температурах (тривалість - 1,5 год)

Каталізатор,	Температура, К	Концентрація кат., моль/л	Ступінь перет. H_2O_2 , %	Вихід епоксиду %
Mo_2B_5	313	0.005	29.41	19.45
		0.01	39.21	27.14
		0.02	39.48	27.04
	323	0.005	30.39	28.32
		0.01	43.14	32.17
		0.02	43.31	32.00
	333	0.005	42.82	33.14
		0.01	48.04	42.25
		0.02	48.13	42.12
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	313	0.0025	28.43	18.12
		0.005	33.33	23.07
		0.01	33.39	23.01
	323	0.0025	29.31	22.14
		0.005	38.23	29.84
		0.01	38.32	29.45
	333	0.0025	41.35	26.12
		0.005	47.95	36.11
		0.01	47.88	36.03

Основною проблемою при здійсненні процесу епоксидування нена-

сичених вуглеводнів пероксидом водню в присутності каталізаторів є вибір розчинника. Розчинник повинен задовільняти наступні вимоги: добре змішуватися з ненасиченими вуглеводнями та водою, не реагувати з пероксидом водню, мати температуру кипіння вищу, ніж температура кипіння води. В даний час, як розчинники в основному, використовують деякі ефіри, як наприклад: діоксан та диметоксиетан, а також спирти. Але, оскільки спирти можуть вступати в реакцію з епоксидами, то для реакції краще використовувати ефіри, а саме діоксан (рис.4,5). Цей розчинник потрібен для створення гомогенного середовища, тобто для розчинення органічної фази (фракції С₉) та неорганічної (пероксиду водню).

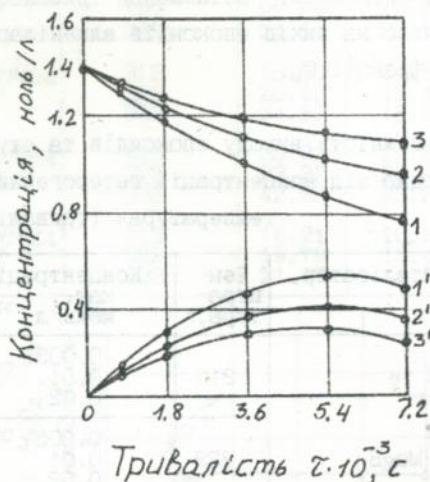
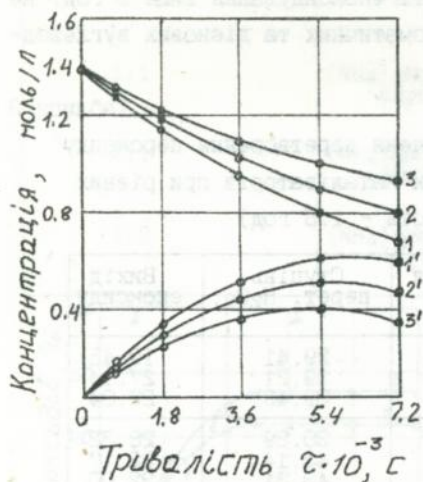


Рис.4. Криві витрати H_2O_2 (1-3) та накопичення епоксиду (1'-3') в присутності Mo_2B_5 ($C_{розч}$ - 70.1% мас.; $C_{кат}$ - 0.01 моль/л; 1,1'- 333К; 2,2'- 323К; 3,3'- 313К)

Рис.5. Криві витрати H_2O_2 (1-3) та накопичення епоксиду (1'-3') в присутності $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ($C_{розч}$ - 70.1% мас; $C_{кат}$ - 0.015 моль/л; 1,1'-333К; 2,2'-323К; 3,3'-313К)

Встановлено, що збільшення концентрації діоксану приводить до зменшення виходу епоксидів, а при температурі 333 К маємо максимальний вихід епоксидів.

РОЗДІЛ 4. КАТАЛІТИЧНЕ ЕПОКСИДУВАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ C₉ ГІДРОПЕРОКСИДОМ ТРЕТ-БУТИЛУ

У реакції епоксидування ненасичених вуглеводнів фракції C₉ гідропероксидом трет-бутилу (ГПТВ) використовували комплексні каталізатори на основі сполук молібдену, а саме: Mo₂B₅, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, MoO₃, (NH₄)₂MoO₄. Встановлено, що найефективнішим каталізатором є гетерогенний каталізатор Mo₂B₅ (Табл.4).

Таблиця 4

Вихід епоксидів та ступінь перетворення гідропероксида трет-бутилу на досліджуваних каталізаторах (T=363K, C_{кат}= 0.01 моль/л, τ=2 год.)

N- п/п	Каталізатор	Конверсія	Вихід
		ГПТВ, %	епоксидів %
1	Mo ₂ B ₅	69.43	49.53
2	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	54.52	37.21
3	MoO ₃	42.45	29.14
4	(NH ₄) ₂ MoO ₄	31.86	24.85

Досліджено процес епоксидування ненасичених вуглеводнів фракції C₉ 80%-ним розчином ГПТВ при різних концентраціях каталізатора в температурному інтервалі 353-373K. Помічено, що максимальний вихід епоксидів досягається при температурі 363K та концентрації каталізатора (Mo₂B₅) - 0.015 моль/л (Рис. 6).

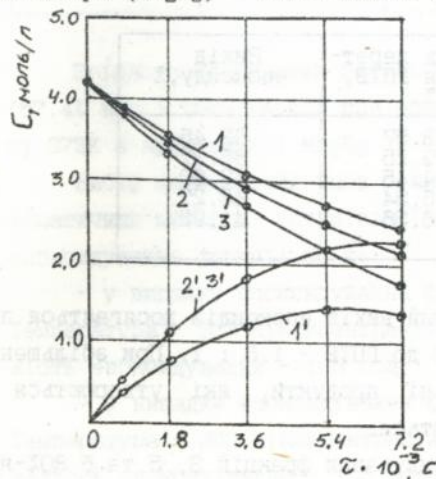


Рис.6. Криві витрати ГПТВ (1-3) та накопичення епоксиду (1'-3') при температурі 363 K. (1,1' - C_{кат} = 0.01 моль/л; 2,2' - C_{кат} = 0.015 моль/л; 3,3' - C_{кат} = 0.02 моль/л) Каталізатор - Mo₂B₅.

Досліджено процес епоксидування більш вугьких фракцій (табл.1) та кубового залишку, які одержані шляхом вакуумної дистиляції фракції С₉. Помічено, що максимальний вихід епоксидів досягається при епоксидуванні фракції 3, 5 та 6, які містять реакційнодатні вуглеводні, такі як стирол, дициклопентадієн, інден та ін. (Табл.5).

Таблиця 5

Залежність виходу епоксидів та ступеня перетворення ГПТВ в залежності від досліджуваних фракцій. (Каталізатор-Mo₂V₅, T- 373 K, C_{кат}=0.015 моль/л, τ - 1.0 год.)

Назва фракції	1	2	3	4	5	6	7	Куб. зал.
Конверсія ГПТВ %	55.12	58.34	63.44	60.22	73.57	76.59	80.88	51.84
Вихід епоксидів, %	47.42	49.27	58.48	57.84	62.45	65.23	39.52	37.23

Досліджено вплив мольного співвідношення розігнаної фракції 5 до ГПТВ (Табл. 6).

Таблиця 6

Залежність виходу епоксидів та ступеня перетворення ГПТВ від мольного співвідношення фракції 5 до ГПТВ

(T - 373 K, τ - 1 год., каталізатор - Mo₂V₅, C_{кат}. - 0.015 моль/л)

Мольне співвідношення фракції 5 до ГПТВ	Ступінь перетворення ГПТВ, %	Вихід епоксиду, %
1 : 1	73.57	62.45
1.5 : 1	79.25	65.37
3 : 1	94.45	57.20
5 : 1	95.34	48.27
5 : 1	96.36	41.92

З табл.6 видно, що найбільший вихід епоксидів досягається при мольному співвідношенні фракції 5 до ГПТВ - 1.5 : 1. При збільшенні мольного співвідношення нестабільні продукти, які утворюються в процесі реакції, швидко розкладаються.

Основні характеристики епоксидування фракцій 3, 5 та 6 80%-ним

роачином ГПТВ в температурному інтервалі 363 - 383К та мольному співвідношенні досліджуваної фракції до ГПТВ - 1.5 : 1 в присутності бориду молибдену та парамолібдату амонію подано у табл. 7.

Таблиця 7

Залежність виходу епоксидів та ступеня перетворення ГПТВ від температури досліджених фракцій. (тривалість - 1.5 год, $C(Mo_2B_5) - 0.015$ моль/л; $C((NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O) - 0.01$ моль/л)

Назва фракції	Каталізатор	Температура, К	Ступінь перетвор. ГПТВ, %	Вихід епокс., %
Фракція 3	Mo ₂ B ₅	363	58.54	50.54
		373	68.96	58.47
		383	71.99	52.24
	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	363	51.45	41.56
		373	58.94	49.45
		383	64.12	46.28
Фракція 5	Mo ₂ B ₅	363	72.24	58.49
		373	79.25	65.37
		383	84.12	60.12
	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	363	61.04	50.49
		373	66.12	57.24
		383	71.22	54.32
Фракція 6	Mo ₂ B ₅	363	76.27	58.91
		373	82.03	67.44
		383	89.45	62.32
	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	363	68.22	52.53
		373	71.03	59.45
		383	75.22	55.42

Згідно з одержаними результатами, максимальний вихід епоксидів (67.4% мас.) досягається при епоксидуванні фракції 6 при температурі 373К в присутності Mo₂B₅.

Вибір оптимальних умов реакції здійснювали з використанням математичних методів оптимізації експерименту. Оптимальними умовами епоксидування фракції C₉ є:

- у випадку епоксидування фракції C₉ пероксидом водню:

Температура - 333 К; Концентрація каталізатора - 0.01 моль/л; Тривалість епоксидування - 1.5 год;

- у випадку епоксидування фракції C₉ ГПТВ:

Температура - 363 К; Концентрація каталізатора - 0.015 моль/л; Тривалість епоксидування - 1.5 год;

РОЗДІЛ 5. ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВИРОБНИЦТВА ЕПОКСИДНИХ СПОЛУК ТА ШЛЯХИ ЇХ ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ

Балансові дослідження здійснювали на установці, яка складається із чотирьохгорлої колби на 500 мл, мішалки, зворотнього холодильника, капельної воронки та термометра.

Гетерогенний каталізатор вилучали з реакційного середовища шляхом фільтрування одержаного оксидату. Розчинник з реакційної маси вилучали шляхом вакуумної дистиляції оксидату в присутності інертного газу - аргону. Одержаний оксидат промивали дистильованою водою при кімнатній температурі і відстоювали у ділильній воронці до повного розшарування. Вміст епоксидних груп до промивання водою та після промивання подано у табл. 8.

Таблиця 8

Вміст епоксидних груп та виходи епоксидів до та після промивання водою (Каталізатор Mo_2B_5)

N п/п	Речовина	Епоксидне число, г $E_D/100$ г		Вихід епоксиду, %	
		до промив.	після промив.	до промив.	після промив.
1.	Фракція C ₉	3.13	3.72	42.25	36.22
2.	Фракція 5	6.45	6.84	65.37	59.25
3.	Фракція 6	7.28	7.95	67.44	62.12

З метою порівняння виходу та інших показників епоксидних сполук, одержаних шляхом епоксидування фракції C₉ пероксидом водню, гідрпероксидом трет-бутилу та надцтовою кислотою було синтезовано епоксидні сполуки в оптимальних для кожного методу умовах. Оптимальними умовами проведення епоксидування надцтовою кислотою є: температура - 293 К, тривалість - 0.5 год. (табл. 9).

Таблиця 9

Умови синтезу, вихід та основні характеристики процесу епоксидування фракції С₉ пероксидом водню, гідрпероксидом трет-бутилу та надцтовою кислотою в оптимальних умовах

N п/п	Умови синтезу	Пероксидне епоксидування	Гідрпероксидне епоксидування	Надкислотне епоксидування
1.	Темпертура реакції, К	333	363	293
2.	Тривалість реакції, год.	1.5	1.5	0.5
3.	Каталізатор	Mo ₂ V ₅	Mo ₂ V ₅	—
4.	Концентрація кат., моль/л	0.01	0.015	—
5.	Розчинник	діоксан	—	бензол
6.	Бромне число, гр. Br ₂ /100 г	36	32	26
7.	Епоксидне чис. гр. Еп./100 г	2.63	3.72	4.16

Як видно з наведених даних, найбільше епоксидне число (4.16 гр. Еп./100 г) одержано під час епоксидування фракції С₉ надцтовою кислотою. Найменше епоксидне число (2.63 гр. Еп./100 г) одержане шляхом епоксидування пероксидом водню. Але у зв'язку з небезпечністю використання як епоксидуючого агента надкислоти (висока вибухонебезпечність) не виключається можливість використання пероксиду водню. Також пероксид водню є доступним реагентом (багатонашний товарний продукт). Перевагою гідрпероксидного епоксидування є відсутність розчинника в реакційному середовищі, оскільки спирт, який утворюється під час реакції є сам по собі розчинником. Недоліком гідрпероксидного епоксидування є висока температура, при якій відбувається цей процес.

Отже, всі три напрямки, згідно яких можна одержувати епоксидні сполуки є перспективними для подальшого дослідження процесу епоксидування.

З метою встановлення структурних особливостей епоксидних сполук, одержаних шляхом епоксидування фракції С₉ 30%-ним розчином пероксиду водню та 80%-ним розчином гідрпероксиду трет-бутилу проводили дослідження з використанням методу ІЧ-спектроскопії.

У спектрі вихідної фракції С₉ спостерігаємо смугу поглинання 3040 см⁻¹ середньої інтенсивності, що відображає валентні коливання СН-зв'язків (ν см⁻¹) в алкенах RCH=CHR' цис- та транс- конфігурацій. Виявлені також смуги поглинання в області 2960...2916 см⁻¹, що можуть бути віднесені до ν (СН₃) валентних коливань, та в області 2950...2916 см⁻¹, характерні для ν (СН₂). Смуги поглинання у вищевказаній області спостерігаємо також у досліджуваних зразках епоксидних сполук, проте інтенсивність їх є дещо меншою.

У спектрах досліджуваних епоксидних сполук виявлені смуги поглинання при 3060...3000 см⁻¹, що відносяться до валентних коливань епоксидного кільця, і при 2930...2880 см⁻¹, характерні для валентних коливань СН₂-групи епоксидного кільця. Крім того, в усіх епоксидних сполуках присутня смуга поглинання 910 см⁻¹, що відповідає валентним коливанням (ν - $\begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ - см⁻¹) епоксидної групи, і яка відсутня у вихідній фракції С₉.

Результати досліджень епоксидування фракції С₉ та її складових частин (фракції 3, 5, 6) пероксидом водню та ГПТВ дають можливість одержання широкого спектру сумішей епоксидів різної будови. Враховуючи досить низькі епоксидні числа у всіх фракціях дистиляції, окрім фракцій 5 та 6 можна зробити висновок, що цілеспрямованим є використання, як фракції С₉ так і її фракцій 5 та 6.

На основі одержаних даних запропонована принципова технологічна схема одержання суміші епоксидів фракції С₉ шляхом її епоксидування пероксидом водню (Рис.7).

Як свідчать результати випробувань, здійснених у Бориславському АТ "ТАЛЛАК", синтезовані епоксидні сполуки, отримані шляхом епоксидування розігнаних фракцій 5-та 6 гідрпероксидом трет-бутилу в присутності гетерогенного каталізатора - бориду молібдену можна використовувати у виробництві пластиголю Д-11А як пластифікатора-стабілізатора, що підтверджено актом випробувань.

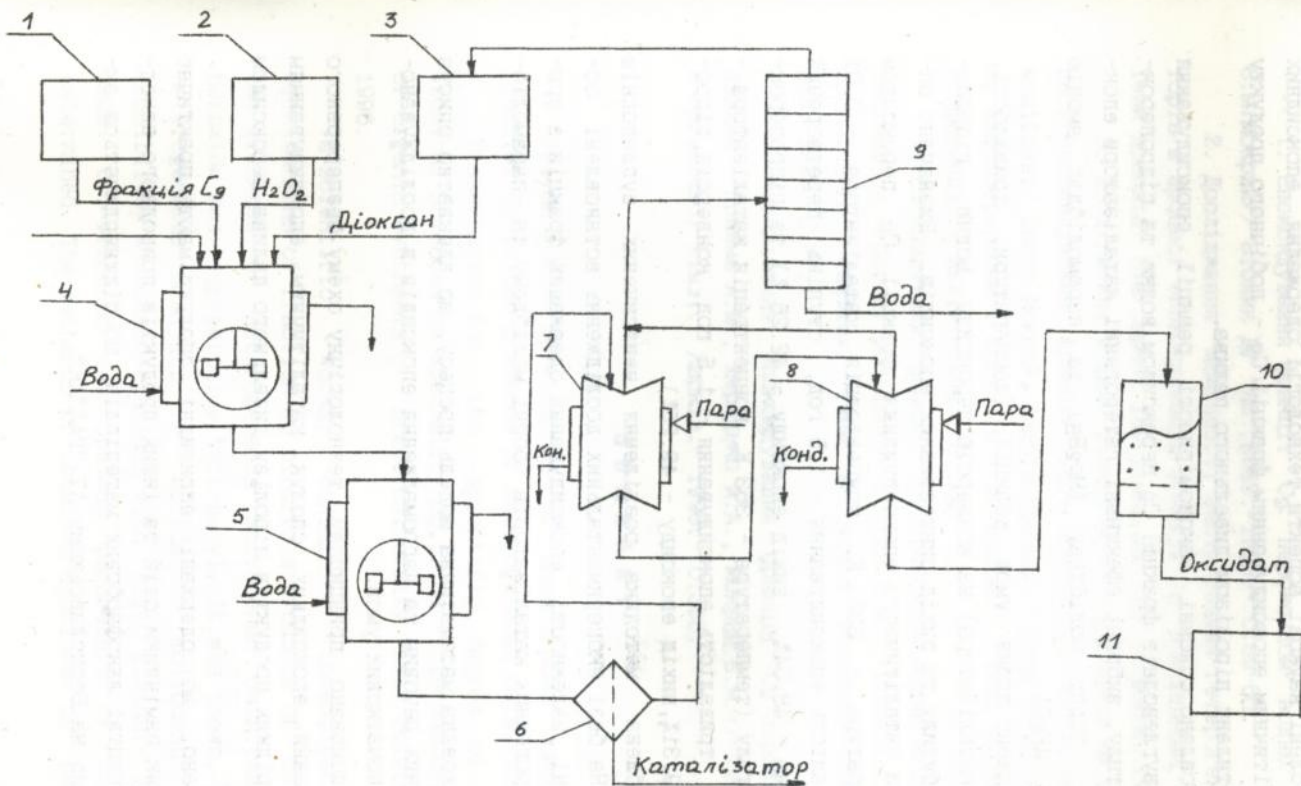


Рис. 7. Принципова технологічна схема одержання суміші епоксидів шляхом епоксидування фракції C_9 перексидом водню.

1,2,3-мірники, 4,5-реактори, 6-фільтр, 7,8-випарники, 9-ректифікаційна колона, 10-осушувач, 11-ємність

ВИСНОВКИ

1. Розроблені наукові аспекти технології одержання епоксидних сполук каталітичним епоксидуванням фракції C₉ - побічного продукту виробництва етилену піролізом дизельного палива.

2. Встановлено основні закономірності реакції епоксидування ненасичених вуглеводнів фракції C₉ пероксидом водню та гідропероксидом трет-бутилу, вибрані ефективні гетерогенні каталізатори епоксидування - борид молібдену (Mo₂B₅) та парамолібдат амонію ((NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O).

3. Досліджено вплив умов реакції (температури, тривалості, концентрації каталізатора) на конверсію пероксиду водню, гідропероксиду трет-бутилу та вихід синтезованих епоксидів. Визначено оптимальні умови каталітичного епоксидування фракції C₉ пероксидом водню (температура - 333 К, концентрація каталізатора - 0.01 моль/л, тривалість епоксидування - 1.5 год, ступінь перетворення пероксиду водню - 48.04%, вихід епоксиду - 42.26 %) та гідропероксидом трет-бутилу (температура - 363 К, концентрація каталізатора - 0.015 моль/л, тривалість епоксидування - 1.5 год, конверсія гідропероксиду - 59.31%, вихід епоксиду - 49.25%).

4. Розроблена методика розділення ненасичених вуглеводнів фракції C₉. На базі експериментальних досліджень встановлені основні кількісні залежності епоксидування одержаних фракцій в присутності гетерогенних каталізаторів (борид молібдену та парамолібдат амонію).

5. Розрахована математична модель процесу, що адекватно описує витрату вихідних речовин та нагромадження епоксидів в досліджуваному інтервалі початкових умов.

6. Запропоновано принципову технологічну схему безперервного процесу одержання епоксидних сполук каталітичним епоксидуванням фракції C₉ рідких продуктів піролізу дизельного палива пероксидом водню.

7. Показано, що одержані епоксидні сполуки мають практичне застосування як заміники олій та інших продуктів природного походження у виробництві лакофарбових матеріалів, що підтверджується актом випробувань на Бориславському АТ "ГАЛІАК".

Основний зміст дисертації викладено в наступних публікаціях:

1. Епоксидування фракції C₉ пероксидом водню/ А.М.Прийма, Є.М.Мокрий// Вісник ДУ "ЛП", №285.-1995.- С.59-60.
2. Дослідження можливості застосування гетерогенних каталізаторів в процесі епоксидування фракції C₉/ А.М.Прийма, Є.М.Мокрий// Тези доповіді НТШ ,прис. 150 річчю ДУ "ЛП".- Львів.-1994.- С.59.
3. Дослідження впливу реакційного середовища на параметри процесу епоксидування фракції C₉ в присутності каталізатора - бориду молибдену/ Євген Мокрий, Андрій Прийма// " Стан і перспективи розвитку нафтопереробки і нафтохімії в Україні". Тези доповідей наукової конференції.- Львів.-1994.- С.124.
4. Епоксидування фракції C₉ пероксидом водню в присутності каталізатору - бориду молибдену/ Мокрий Є.М., Прийма А.М.// Проблеми органічного синтезу. Тези доповідей наукової конференції.-Львів.-1995.-С.76.
5. Каталітичне епоксидування фракції C₉ піролізу дизельного палива / Прийма А.М., Шерedyкo А.А., Мокрий Є.М.// Тези конференції з органічної хімії.- Харків.- 1995.- С.395.

S U M M A R Y

Priyma A.M. Epoxidation of unsaturated compounds of the fraction C₉ in the presence of heterogeneous catalysts.

Dissertation for the scientific degree of Candidate of Technical Sciences on speciality 05.17.04 - "Technology of Products of Organic Synthesis", - State University "Lviv Polytechnic", Lviv, 1996.

5 scientific works, containing investigation of the epoxidations of fraction C₉ pyrolysis products of Diesel fuel in the presence of heterogeneous molybdenum catalysts by hydrogen peroxide and hydroperoxide tert-butyl. It was shown, application of heterogeneous catalysts (boride of molybdenum) gives the possibility to obtain epoxides with higt yields. The mathematic model of reaction and optimum parameters of the process were determined. The methonds of obtained epoxides by peracetic acid,

hydrogen peroxide and hydroperoxide of tert-butyl of fraction C₉ pirolizis of Diesel fuel were compared. The principal technological scheme of process was proposed. The route of using synthetized epoxides were shown.

АННОТАЦІЯ

Прийма А.М. Эпоксидирование непредельных углеводородов фракции C₉ в присутствии гетерогенных катализаторов.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 - "Технология продуктов органического синтеза", Государственный университет "Львовская политехника", Львов, 1996.

Автор защищает 5 научных работ, которые содержат результаты исследования процесса эпоксидирования фракции C₉ жидких продуктов пиролиза дизельного топлива в присутствии гетерогенных молибденовых катализаторов пероксидом водорода и гидропероксидом трет-бутила. Показано, что использование гетерогенного катализатора (борида молибдена) позволяет получить эпоксиды с высокими выходами. Получена математическая модель реакции и выбраны оптимальные условия процесса. Проведена сравнительная оценка методов получения эпоксидов с использованием надуксусной кислоты, пероксида водорода и гидропероксида трет-бутила. Предложена принципиальная технологическая схема процесса. Приведены пути практического использования синтезированных эпоксидов.

Ключові слова: фракція C₉, епоксиди, гетерогенний катализатор, борид молибдену, парамолібдат амонію.

Підп. до друку 16.12.96. Формат 60x84^I/16
Папір друк. № 2. Офс. друк. Умов. друк. арк. 1.25
Умов. фарб.-відб. 1.25. Умовно-видав. арк. 1.12
Тираж 100 прим. Зам. 429. Безплатно

ДУЛП 290646 Львів-13, Ст.Бандери, 12

Дільниця оперативного друку ДУЛП
Львів, вул. Городоцька, 286

... ..
... ..
... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

440956

AB 36.635

AB 36.635