

ГОМОГЕННА КАТАЛІТИЧНА СИСТЕМА НА ОСНОВІ ВОЛЬФРАМ КАРБІДУ

© Петренкова Т.М., 2009

За допомогою фотокolorиметричного аналізу визначено вміст і ступінь окиснення вольфраму у каталітичних фільтратах, які використовували при епоксидуванні октену-1 гідроген пероксидом. Досліджено процес епоксидування та встановлено відмінність механізму реакції епоксидування цього олефіну гідрогенпероксидом у присутності вольфрам карбіду W_2C від механізму дії гомогенних каталітичних систем на основі цієї сполуки.

Photocolorimetric analysis was used to determine the content and level of oxidation of tungsten in catalytic filtrates, which were used for the epoxidation of octene-1 by hydrogen peroxide. The investigation of the process of epoxidation of this olefine showed that the reaction mechanism for the epoxidation by hydrogen peroxide in the presence of tungsten carbide W_2C differs from the mechanism observed for homogeneous catalytic systems based on the same compound.

Постановка проблеми. Потреба промисловості в окисненні сполуках на основі епоксидів ставить завдання пошуку нових ефективних каталітичних систем для процесу епоксидування. Одним із перспективних каталізаторів для реакції епоксидування олефінів гідрогенпероксидом вважаються сполуки на основі вольфраму [1], активність та селективність яких пов'язана з природою лігандного оточення атомів металу, що пояснює актуальність досліджень.

Аналіз останніх досліджень. Присутність карбідів складів Mo_2C , $(Mo,W)C$, $(Mo,W)_2C$, W_2C спрямовує процес епоксидування α -олефінів гідрогенпероксидом переважно у бік утворення епоксиду. Особливістю молібдену та вольфраму є їхня здатність утворювати комплекси різного ступеня стійкості з олефіном і окисненні сполуками та істотний вплив лігандного оточення на каталітичну активність сполук цих металів [2].

Мета роботи полягала у дослідженні каталітичної активності гомогенної складової вольфрам карбіду W_2C (її форм, вмісту та ступеня окиснення металу у каталітичному фільтраті) в реакції епоксидування октену-1 гідрогенпероксидом.

Результати роботи. Експериментально доведено, що епоксидування октену-1 гідрогенпероксидом у присутності вольфрам карбіду супроводжується рядом конкуруючих реакцій (реакція непродуктивного розкладу гідрогенпероксиду в присутності каталізатора, внаслідок цього зміна активності поверхні гетерогенної форми каталізатора, реакція епоксидування та паралельна реакція розкриття епоксидного кільця 1,2-епоксиоктана), що залежать від умов перебігу процесу.

З'ясовано, що в присутності W_2C епоксидування октену-1 гідрогенпероксидом відбувається з участю його розчинної (гомогенної) та твердої (гетерогенної) фаз. За оптимальних умов ($T=366$ К; $[RH]_0=3,2$ моль/л; $[H_2O_2]_0=0,16$ моль/л; вміст каталізатора 0,5 г/л; час реакції 30 хв.) при конверсії гідрогенпероксиду 82% селективність (розрахована на прореагований H_2O_2) за 1,2-епоксиоктаном становить 95%.

Незалежність ступеня перетворення гідрогенпероксиду від зростання вмісту вольфрам карбіду в реакційній суміші (більш ніж 0,5 г/л) може бути пов'язана з розчиненням W_2C та досягненням постійної за цих умов його концентрації у реакційній суміші.

Наведені у табл. 1 дані про вміст вольфраму у фільтраті реакційної суміші, який визначали фотоколориметричним методом, підтверджують це припущення.

Таблиця 1

Вплив вмісту каталізатора на його розчинність, конверсію гідрогенпероксиду та селективність за 1,2-епоксиоктаном
($[H_2O_2]_0=0,20$ моль/л, ($[RH]_0=3,2$ моль/л, $T=366$ К, час реакції 30 хв.)

Вміст W_2C , г/л	0,5	1,0	2,0
концентрація вольфраму ($[W]$) у фільтраті, $\cdot 10^5$ моль/л	1,63	1,70	1,63
конверсія за H_2O_2 , %	82	84	82
селективність за 1,2- епоксиоктаном, %	72	70	50

Активність гетерогенної форми каталізатора W_2C за умов багатократного його використання поступово зменшується, що підтверджується закономірним зменшенням сумарної швидкості витрачання гідрогенпероксиду при багатократному використанні вольфрам карбіду в реакції епоксидування (табл.2).

Таблиця 2

Вплив кратності використання W_2C на швидкість витрачання H_2O_2
($T=366$ К; $[RH]_0=3,2$ моль/л; $[H_2O_2]_0=0,16$ моль/л; вміст каталізатора 0,5 г/л; час реакції 30 хв.)

Кратність використання каталізатора		I	II	III	IV	V	VI
Початкова швидкість витрачання H_2O_2 ($\omega_0 \cdot 10^2$ моль/(л·с))	сумарна	280 ± 30	150 ± 20	120 ± 20	68 ± 10	60 ± 10	70 ± 10
	гомогенна ¹	80 ± 10	77 ± 10	90 ± 10	68 ± 10	60 ± 10	70 ± 10
	гетерогенна ¹	200 ± 20	73 ± 10	30 ± 10	0	0	0

Наведені у табл.2 дані показують, що сумарна початкова швидкість витрачання гідрогенпероксиду зменшується до деякого граничного значення, співмірного за величиною з початковою швидкістю реакції в присутності лише гомогенної форми каталізатора, яка у всіх дослідах залишається величиною відносно сталою. Незмінність активності гомогенної форми W_2C незалежно від кратності використання вольфрам карбіду свідчить про пошаровий перехід гетерогенної форми у розчин без зміни складу.

Враховуючи ці результати та з метою виключення побічного процесу непродуктивного розкладу H_2O_2 на поверхні каталізатора W_2C , детальніше вивчали процес епоксидування у присутності лише гомогенної форми вольфрам карбіду, яку одержували аналогічно випадку з $(Mo,W)_2C$ [3].

У присутності гомогенної форми W_2C швидкість витрачання гідрогенпероксиду залежить від початкової концентрації H_2O_2 і описується

$$\omega_{H_2O_2} = k_{ef} [H_2O_2]^2, \quad (1)$$

що підтверджується постійними значеннями ефективних констант швидкості реакції, які розраховані відповідно до експериментальних даних за рівнянням другого порядку відносно концентрації гідрогенпероксиду (табл.3).

Співвідношення (1) відрізняється від залежності, одержаної при вивченні епоксидування інших олефінів в присутності гомогенних вольфрамвмісних каталізаторів, де спостерігався нульовий порядок за гідрогенпероксидом, а також одержаних залежностей для гомогенного каталізатора на основі складного молібден-вольфрам карбіду $(Mo,W)_2C$ Така відмінність може бути пов'язана або з іншим механізмом процесу, або з проходженням вторинних реакцій, які мають більший порядок за гідрогенпероксидом та превалюючих над реакцією епоксидування.

¹Початкові швидкості витрачання H_2O_2 гомогенної та гетерогенної реакцій.

Таблиця 3

**Зміна ефективних констант швидкості реакції, розрахованих за рівнянням
2-го порядку відносно концентрації H_2O_2
($T=366$ К; $[RH]_0=3,2$ моль/л; концентрація каталізатора у перерахунку на вольфрам
 $[W]_D \cdot 10^5=1,63$ моль/л)**

Час реакції, хв.	$[H_2O_2]_0$, моль/л	$k_{\text{эф.}} \cdot 10^3$, л/(моль·с)	$[H_2O_2]_0$, моль/л	$k_{\text{эф.}} \cdot 10^3$, л/(моль·с)	$[H_2O_2]_0$, моль/л	$k_{\text{эф.}} \cdot 10^3$, л/(моль·с)
0	0,36	-	0,28	-	0,12	-
5	0,25	$4,0 \pm 0,3$	0,18	$6,9 \pm 0,1$	-	-
10	0,18	$4,5 \pm 0,1$	0,14	$6,0 \pm 0,5$	0,05	$21,2 \pm 0,4$
15	0,15	$4,2 \pm 0,3$	0,11	$6,3 \pm 0,6$	0,04	$20,2 \pm 0,5$
20	0,12	$4,5 \pm 0,2$	0,09	$6,9 \pm 0,2$	0,03	$19,7 \pm 0,6$
25	0,11	$4,3 \pm 0,3$	0,07	$7,3 \pm 0,4$	0,02	$23,8 \pm 0,2$

Ефективна константа швидкості витрачання гідрогенпероксиду зростає лінійно зі зростанням початкової концентрації октена-1 у всьому інтервалі її змін, що свідчить про перший порядок реакції за цим компонентом (табл.4).

Таблиця 4

**Зміна ефективних констант швидкості реакції, розрахованих за рівнянням
1-го порядку відносно концентрації олефіну
($T=366$ К; $[H_2O_2]_0=0,12$ моль/л; концентрація каталізатора у перерахунку на вольфрам
 $[W]_D \cdot 10^5=4,75$ моль/л; час реакції 30 хв.)**

$[RH]_0$, моль/л	0,20	0,80	1,2	1,6	3,2
$k_{\text{эф.}} \cdot 10^3$, л/(моль·с)	$1,5 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,5$	$4,8 \pm 0,5$	$6,7 \pm 0,7$	$11,8 \pm 0,6$

Однак, селективність за 1,2-епоксиоктаном залишається величиною постійною. Ймовірно олефін однаковою мірою бере участь як в реакції епоксидування, так і в процесі непродуктивного розкладу гідрогенпероксиду.

Ефективна константа швидкості реакції витрачання гідрогенпероксиду зростає лінійно зі збільшенням вмісту гомогенної форми каталізатора до $[W]_D \cdot 10^5=0,77$ моль/л, що свідчить про перший порядок реакції за каталізатором (табл.5).

Таблиця 5

**Зміна ефективних констант швидкості реакції, розрахованих за рівнянням
1-го порядку відносно вмісту каталізатора²
($T=366$ К; $[H_2O_2]_0=0,15$ моль/л; $[RH]_0=3,2$ моль/л ; час реакції 30 хв.)**

$[W]_D \cdot 10^5$, моль/л	0,09	0,80	1,2	1,6	3,2
$k_{\text{эф.}} \cdot 10^3$, л/(моль·с)	$1,5 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,5$	$4,8 \pm 0,5$	$6,7 \pm 0,7$	$11,8 \pm 0,6$

При більших концентраціях гомогенної форми каталізатора ефективна константа швидкості витрачання гідрогенпероксиду залишається відносно постійною величиною, що характерно для процесів комплексоутворення.

Методом порівняння максимумів спектрів поглинання розчинних сполук вольфраму (різних ступенів окиснення) встановлювали ступінь окиснення вольфраму у гомогенних формах каталізатора.

Характер УФ-спектрів цього каталітичного розчину показує, що ступінь окиснення вольфраму у каталітичному фільтраті на основі вольфрам карбїду становить +6. Про це свідчать максимуми поглинання (365 нм) розчинів для зразків WO_3 та W_2C , попередньо оброблених гідроген-пероксидом у розчиннику при температурі 366 К, які практично збігаються (табл.6).

² Концентрація гомогенного каталізатора у перерахунку на вольфрам $[W]_D$.

Спектри поглинання розчинів WO_3 , W_2C

Каталітичний розчин	WO_3			
Оптична густина (D)	0,15	0,35	0,10	0,08
Довжина хвилі (λ), нм	300	365	400	425
Каталітичний розчин	W_2C			
Оптична густина (D)	0,60	0,80	0,55	0,35
Довжина хвилі (λ), нм	350	365	380	400

Треба зазначити, що хроматографічним методом аналізу у продуктах реакції епоксидування октену-1 гідрогенпероксидом при використанні як каталізатора фільтрату на основі вольфрам оксиду зафіксовано утворення кетону в однаковій кількості з 1,2-епоксиоктаном, що не спостерігається при використанні у процесі епоксидування гомогенної форми W_2C .

1. Prat D., Lett R. Epoxidation with 30% hydrogen peroxide catalyzed by tungstic acid in buffered media // *Tetrahedron Lett.* – 1986. – V.27. – № 6. – P.707–710. 2. Петренко Т.М. Епоксидування гідроген пероксидом в присутності карбідних сполук вольфраму // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” «Хімія, технологія речовин та їх застосування. Теорія і практика».* – 2006. – №553. – С.28–31. 3. Петренко Т.М. Гомогенна каталітична система на основі карбіду молібден-вольфраму // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” «Хімія, технологія речовин та їх застосування. Теорія і практика».* – 2007. – №590. – С.11–15.

УДК 669.21/23:66.074

Й.Й. Ятчишин, М.С. Сенишин, Ф.І. Цюпко, М.М. Ларук
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра аналітичної хімії

АМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МЕТАЛІВ ПЛАТИНОВОЇ ГРУПИ У ВІДПРАЦЬОВАНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

© Ятчишин Й.Й., Сенишин М.С., Цюпко Ф.І., Ларук М.М., 2009

Розроблений метод амперометричного визначення металів платинової групи (МПГ) у відпрацьованих автомобільних каталізаторах. Досліджено оптимальні умови амперометричного титрування та взаємодії МПГ з тіосечовиною.

The method of amperometry determination of metals of platinum group (MPG) is developed in exhaust motor-car catalysts. Investigational optimum terms of amperometric titration and reaction of MPG from tiocarbamide.

Постановка проблеми. Сьогодні не існує методики хімічного аналізу, що давала б змогу без попереднього розділення визначити вміст Pt, Pd і Rh у відпрацьованих автомобільних каталізаторах. Відомі лише методи фізико-хімічного визначення цих елементів, які потребують використання дорогих приладів: атомно-абсорбційна чи атомно-емісійна спектروفотометрія, рентгеноспектральний чи нейтронно-активаційний аналіз.

Метою роботи було розроблення доступної методики фізико-хімічного аналізу Pt, Pd і Rh в присутності значного надлишку Al (Al_2O_3), Fe, Ni, Pb, що є в складі автомобільних каталізаторів.