

УДК 547.71.07

Ю.Б. Трач, М.В. Никипанчук, З.М. Комаренська, І.Ю. Пиріг  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра загальної хімії

## КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ВПЛИВУ КІЛЬКОСТІ КАТАЛІЗАТОРА НА ЕПОКСИДУВАННЯ ЕТИЛАЛІЛЕТИЛАКРИЛАТУ У ПРИСУТНОСТІ $\text{Mo}_2\text{V}$

© Трач Ю.Б., Никипанчук М.В., Комаренська З.М., Пиріг І.Ю., 2002

Досліджено кінетичні закономірності впливу кількості каталізатора  $\text{Mo}_2\text{V}$  на епоксидування етилалілетилакрилату гідропероксидом третбутилу. Показано, що нелінійна залежність швидкості процесу від кількості каталізатора може бути пов'язана з наявністю на поверхні каталізатора води, яка є інгібітором процесу. Запропоновано кінетичну модель даної реакції.

The kinetic regularities of influence of quantity on the process of epoxidation of ethylalylethylacrylate by tert-butylhydroperoxide by present  $\text{Mo}_2\text{V}$  has been researched. It was shown, nonlinear dependence of process speed on quantity of catalyst can be connected with presence of water on the surface of catalyst which inhibits this process. The kinetic model of this reaction was proposed.

Епоксидування ненасичених сполук дає можливість одержати такі важливі кисневмісні сполуки, як епоксиди, які в подальшому можна легко перетворити в різноманітні кисневмісні сполуки. Дослідження кінетичних закономірностей реакції епоксидування дає можливість встановити оптимальні умови цього процесу.

В даній роботі досліджено вплив кількості каталізатора на епоксидування етилалілетилакрилату (ЕАЕА) гідропероксидом третбутилу (ГПТБ) в присутності  $\text{Mo}_2\text{V}$  як каталізатора.

Методика проведення експерименту, підготовки реагентів та аналізу продуктів описані в [1].

Одержані дані з впливу кількості каталізатора, ГПТБ, спирту та епоксиду на епоксидування ЕАЕА ГПТБ в присутності  $\text{Mo}_2\text{V}$  наведено на рис. 1 і 2. Видно, що при збільшенні кількості каталізатора початкова швидкість процесу зростає нелінійно. Однією з причин такої залежності може бути наявність в каталізаторі інгібітора, який може переходити в розчин і рівномірно утворювати неактивний комплекс з каталізатором. Цим інгібітором може бути вода, яка адсорбувалась на поверхні каталізатора під час його зберігання. З метою перевірки наявності води в каталізаторі, його сушили при температурі 370 К під вакуумом. В цьому випадку спостерігалось виділення води, яка конденсувалась на холодних стінках установки. Якщо цей “сухий” каталізатор витримати на повітрі, то він починає активно адсорбувати вологу і вже через 24 години маса його не змінюється.

З рис. 1 видно також, що концентрація ГПТБ нелінійно збільшує початкову швидкість процесу, причому порядок реакції за цим реагентом більший від одиниці. Вплив продуктів реакції третбутанолу та епоксиду є різний: спирт пришвидшує процес, а епоксид сповільнює його. ЕАЕА практично не впливає на цей процес.

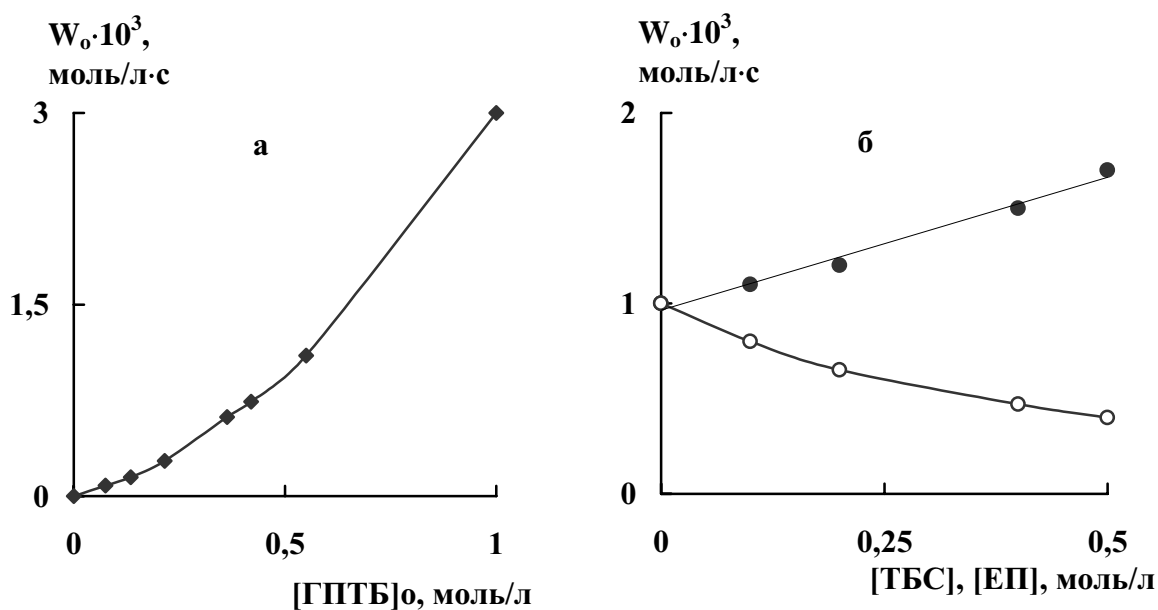


Рис. 1. Залежність початкової швидкості витрати ГПТБ від початкової концентрації ГПТБ (а) ( $[ЭАЭА]_o = 2,2$  моль/л), ТБС (б, ●) та епоксиду (б, о) ( $[ГПТБ]_o = 0,52$  моль/л,  $[ЭАЭА]_o = 2,2$  моль/л) при  $[кат] = 8$  г/л,  $T = 383$  К

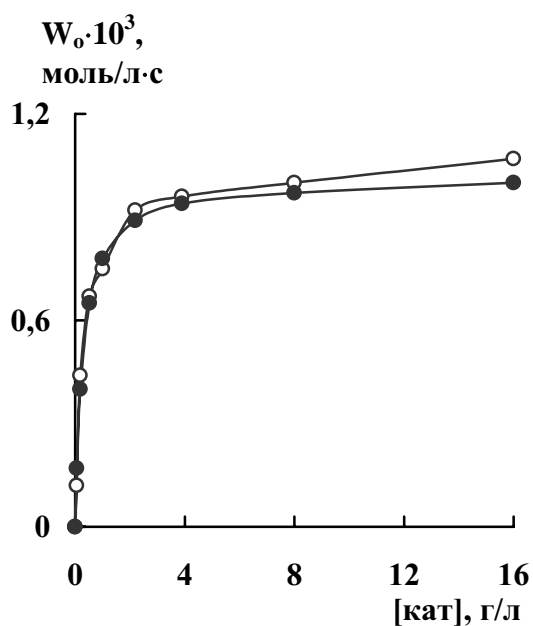


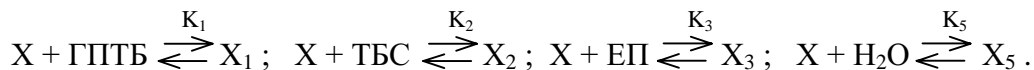
Рис. 2. Залежність експериментальної (о) та розрахованої (●) початкової швидкості витрати ГПТБ від кількості каталізатора ( $[ГПТБ]_o = 0,52$  моль/л,  $[ЭАЭА]_o = 2,2$  моль/л,  $T = 383$  К)

Одержані дані можна описати схемою, наведеною в [2]: на початку процесу утворюється активна форма каталізатора (Кт), а також повністю або частково в розчин переходить вода. Активна форма каталізатора утворює комплекс ЕАЕА-каталізатор:

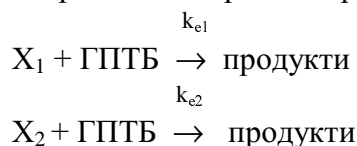


Нульовий порядок реакції по ефіру вказує на те, що рівновага в даному випадку сильно зміщена праворуч, і весь вихідний каталізатор зв'язаний в комплексі з ефіром.

Комплекс X взаємодіє з речовинами, які знаходяться в реакційній суміші, утворюючи каталітично активні (ГПТБ-каталізатор-ЕАЕА( $X_1$ )) і ТБС-каталізатор-ЕАЕА ( $X_2$ )) і каталітично неактивні (епоксид-каталізатор-ЕАЕА ( $X_3$ )) і  $H_2O$ -каталізатор-ЕАЕА ( $X_5$ )) потрійні комплекси:

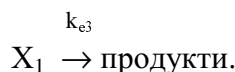


В подальшому активні каталітичні комплекси взаємодіють з ГПТБ, утворюючи продукти реакції: 2,3-епокси-2-етилпропілетилакрилат і трет.бутанол



Те, що лінійна залежність  $\frac{W_0}{[\text{ГПТБ}]_0}$  від  $[\text{ГПТБ}]_0$  не виходить з початку координат

(рис. 3), може свідчити про наявність ще одного шляху перетворення гідропероксиду згідно зі схемою:



В цьому випадку кінетичний аналіз схеми приводить до загального рівняння для швидкості реакції:

$$W = \frac{(k_{e1}[\text{ГПТБ}] - k_{-1})k_1 + k_{e2}K_2[\text{ТБС}] + k_1}{(1 + \frac{k_1[\text{ГПТБ}]}{k_{-1} + k_{e3} + k_{e1}[\text{ГПТБ}]} + K_2[\text{ТБС}] + K_3[\text{ЕП}] + K_5[H_2O])} [\text{ГПТБ}]_{\text{кат}}. \quad (1)$$

Приймаючи, що кількість води, яка перейшла в розчин з каталізатора, дорівнює  $\beta$ , концентрацію води можна виразити величиною  $\beta[\text{кат}]$ . З врахуванням лінійної залежності  $W_0$  від  $[\text{ТБС}]_0$  величиною  $k_2[\text{ТБС}]$  в знаменнику можна знехтувати. Якщо також допустити, що

$$\frac{k_1[\text{ГПТБ}]}{k_{-1} + k_{e3} + k_{e1}[\text{ГПТБ}]} \ll 1 + K_2[\text{ТБС}] + K_3[\text{ЕП}] + K_5[H_2O], \text{ а } k_{-1} + k_{e3} \gg k_{e1}[\text{ГПТБ}]$$

тоді рівняння (1) буде мати вигляд:

$$W = \frac{k_{e1}k_1[\text{ГПТБ}] + k_{e2}K_2(k_{-1} + k_{e3})[\text{ТБС}] + k_{e3}k_1}{(1 + K_3[\text{ЕП}] + K_5\beta[\text{кат}])(k_{-1} + k_{e3})} [\text{ГПТБ}]_{\text{кат}}. \quad (2)$$

З рис. 1 видно, що при збільшенні кількості каталізатора в реакційній суміші до 2 г/л початкова швидкість зростає. При подальшому збільшенні кількості каталізатора швидкість практично не змінюється. Враховуючи це, для кількості каталізатора 8 г/л, при якій досліджувався вплив початкових концентрацій реагентів та продуктів на швидкість, можна допустити, що величина  $K_5\beta[\text{кат}] \gg 1$  і рівняння (2) для залежності початкової швидкості процесу від початкових концентрацій гідропероксиду ( $[\text{ГПТБ}]_0$ ) і спирту ( $[\text{ТБС}]_0$ ) запишеться у вигляді:

$$W_0 = \frac{k_{e1}k_1[\text{ГПТБ}]_0 + k_{e2}K_2(k_{-1} + k_{e3})[\text{ТБС}]_0 + k_{e3}k_1}{\beta K_5(k_{-1} + k_{e3})} [\text{ГПТБ}]_0. \quad (3)$$

Із лінійних залежностей  $\frac{W_0}{[\text{ГПТВ}]_0}$  від  $[\text{ГПТВ}]_0$  і  $W_0$  від  $[\text{ТБС}]_0$  знайдені значення ефективних величин констант:

$$\frac{k_{e1}k_1}{\beta K_5(k_{-1} + k_{e3})} = 19,6 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль}\cdot\text{с}; \quad \frac{k_{e3}k_1}{\beta K_5(k_{-1} + k_{e3})} = 9,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1};$$

$$k_{e2}K_2/\beta K_5 = 28,5 \cdot 10^{-4} \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}.$$

Величину  $\beta K_5$  знаходили з лінійної залежності  $1/W_0$  від  $1/[\text{кат}]$  (рис. 3), записавши рівняння (2) у вигляді:

$$\frac{1}{W_0} = \frac{\beta K_5(k_{-1} + k_{e3})}{k_{e1}k_1[\text{ГПТВ}]_0^2 + k_{e3}k_1[\text{ГПТВ}]_0} + \frac{(k_{-1} + k_{e3})}{k_{e1}k_1[\text{ГПТВ}]_0^2 + k_{e3}k_1[\text{ГПТВ}]_0} \cdot \frac{1}{[\text{кат}]}. \quad (4)$$

З врахуванням значення величини  $\beta K_5$ , яке становить 3,4 л/моль, розраховано величини ефективних констант:

$$\frac{k_{e1}k_1}{(k_{-1} + k_{e3})} = 67,2 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль}\cdot\text{с}; \quad \frac{k_{e3}k_1}{(k_{-1} + k_{e3})} = 31,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1};$$

$$k_{e2}K_2/\beta K_5 = 97,8 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль}\cdot\text{с}.$$

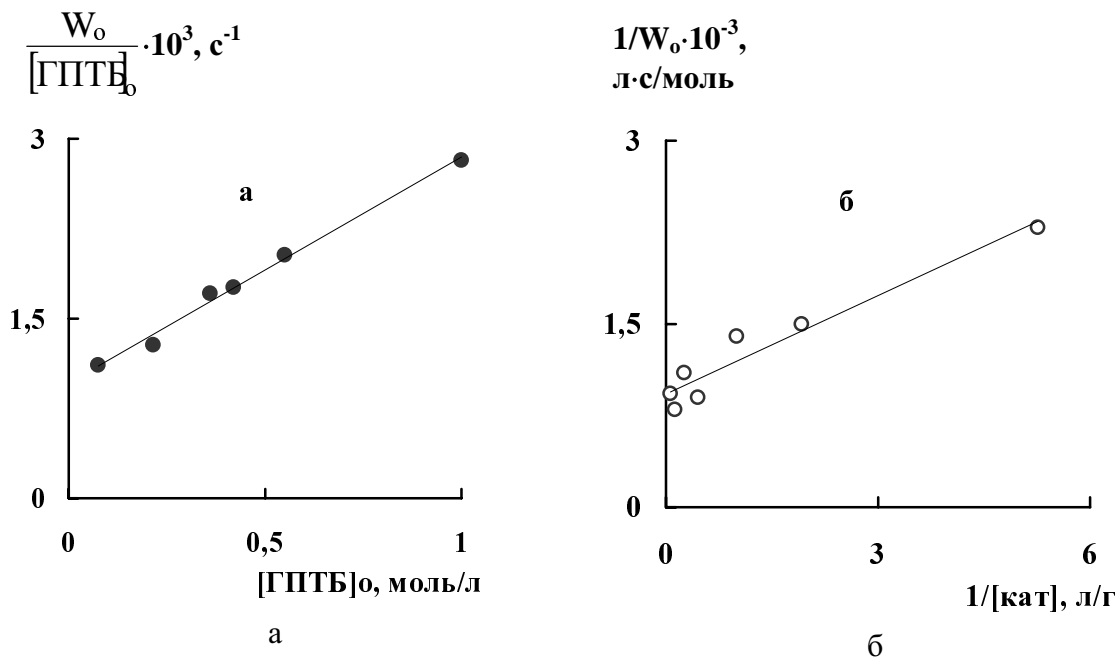


Рис. 3. Залежності  $\frac{W_0}{[\text{ГПТВ}]_0}$  від  $[\text{ГПТВ}]_0$  (а) та  $1/W_0$  від  $1/[\text{кат}]$  (б)

Враховуючи, що селективність процесу епоксидування становить більше ніж 80 %, концентрації епоксиду і спирту, які утворюються під час реакції, є практично однаковими і становлять  $[\text{ЕП}] = [\text{ТБС}] = [\text{ГПТВ}]_0 - [\text{ГПТВ}]$ . В цьому випадку інтегральна форма рівняння (2) має вигляд:

$$\left\{ \frac{K_3(k_{-1} + k_{e3})}{(k_{e1}k_1 - k_{e2}K_2(k_{-1} + k_{e3}))[\text{кат}]} + \frac{(1 + K_5\beta[\text{кат}] + K_3[\text{ГПТВ}]_0)(k_{-1} + k_{e3})}{(k_{e3}k_1 + k_{e2}K_2(k_{-1} + k_{e3}))[\text{ГПТВ}]_0[\text{кат}]} \right\} \times$$

$$\times \ln \frac{k_{e3}k_1 + k_{e2}K_2(k_{-1} + k_{e3})[\text{ГПТБ}]_0 + (k_{e1}k_1 - k_{e2}K_2(k_{-1} + k_{e3}))[\text{ГПТБ}]}{k_{e3}k_1 + k_{e1}k_1[\text{ГПТБ}]} - \frac{(1 + K_5\beta[\text{кат}]) + K_3[\text{ГПТБ}]_0(k_{-1} + k_{e3})}{(k_{e3}k_1 + k_{e2}K_2(k_{-1} + k_{e3}))[\text{ГПТБ}]_0[\text{кат}]} \ln \frac{[\text{ГПТБ}]}{[\text{ГПТБ}]_0} = t. \quad (5)$$

Величину  $K_3$ , значення якої дорівнює 3,3 л/моль, визначали знаходженням мінімальної різниці між експериментальними та теоретичними (розрахованими за рівнянням (5)) кінетичними кривими витрати ГПТБ.

Розраховані, з використанням знайдених ефективних величин констант, за рівнянням (2) початкові швидкості процесу (рис. 2), а за рівнянням (5), теоретичні кінетичні криві витрати ГПТБ при різній початковій кількості катализатора практично збігаються з експериментальними, що може свідчити про адекватність прийнятої моделі реакції.

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

1. Трач Ю.Б., Комаренская З.М., Никипанчук М.В., Пыриг И.Ю., Романюк Г.В. *Гидропероксидное эпоксидирование этилаллилэтилакрилата в присутствии  $\text{Mo}_2\text{V}$  // Теор. и эксп. химия. – 2001. – № 2. – С. 2.* Трач Ю.Б. *Эпоксидирование этилаллилэтилакрилата гидропероксидом третичного бутила в присутствии парамолибдата аммония // Кинетика и катализ. – 1999. – Т. 40, № 4. – С. 572–577.*