

Наступні стадії полягатимуть в аміачному, сульфідному або електрохімічному відділенні нікелю і міді від домішок.

Перероблення шламу вирішуватиме також і питання охорони довкілля, оскільки шламонагромаджувач становить екологічну небезпеку внаслідок вимивання сполук нікеля і міді та потрапляння їх у відкриті водойми.

УДК 547.71.07

М.О. Черній

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра загальної хімії

## КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ГІДРОПЕРОКСИДНОГО ЕПОКСИДУВАННЯ ОКТЕНУ-1 В ПРИСУТНОСТІ МоВ

© Черній М.О., 2002

Досліджено вплив гідропероксиду, олефіну і вмісту каталізатора на швидкість епоксидування октену-1 гідропероксидом третбутилу в присутності МоВ. Показано, що під час реакції під впливом реагентів проходить модифікація поверхні каталізатора. Встановлено, що збільшення концентрації октену-1 зменшує індукційний період і не впливає на швидкість витрати гідропероксиду після нього. Збільшення концентрації гідропероксиду і вмісту каталізатора збільшує швидкість процесу.

**The influence of hydroperoxide and olefin concentrations and catalyst's content on the rate of epoxidation of octene-1 by tert-butyl hydroperoxide in the presence of catalyst MoV have been investigated. It was shown that under the influence of reagents in reaction media the modification of catalyst's surface has been proceeded. It was established that the increasing of octene-1 concentration has been diminished the induction period and has did not influence on the conversion of hydroperoxide after that period. The increasing of hydroperoxide concentration and catalyst's content have been increased the rate of process.**

Епоксидні сполуки є важливим класом реакційноздатних органічних речовин, які широко застосовуються в сучасній хімічній промисловості для одержання цілого ряду цінних кисневмісних продуктів, полімерних і композиційних матеріалів різного призначення, поверхнево-активних речовин і лікарських препаратів. Епоксидний цикл є структурним елементом багатьох біологічно активних речовин, що зумовлює важливість одержання епоксисполук для фармацевтичної промисловості.

Одним з ефективних методів одержання епоксидів є гідропероксидне окиснення ненасичених сполук в присутності каталізаторів. Особливої уваги заслуговують молібденвмісні каталізатори, які значно збільшують вихід епоксиду [1]. В [2 – 5] описані приклади використання як каталізаторів боридів металів побічних груп, які проявляють досить високу активність і селективність. Високу каталітичну активність боридів молібдену в реакції епоксидування автори роботи [5] пояснюють особливостями їхньої кристалічної

структури. При цьому вони відзначають, що бориди молібдену можна розглядати як сполуки включення, в яких атоми бору посилюють електроноакцепторні властивості молібдену і сприяють розпушуванню  $\text{O} - \text{O} - \text{зв'язку}$  гідропероксиду, координованого каталізатором. Це зумовлює їх високу каталітичну активність. Крім цього, згідно з даними роботи [5], вказані каталізатори практично нерозчинні і можуть використовуватись в реакції епоксидування багаторазово.

Встановлено, що реакція гідропероксидного епоксидування олефінів в присутності каталізаторів, сполук металів побічних груп, протікає через утворення проміжного комплексу каталізатора з реагентами [6 – 8]. Як зазначають автори роботи [7], загально визнаним є механізм, який передбачає формування комплексу “каталізатор – гідропероксид”, однак велика кількість експериментальних даних на основі спектрального аналізу виявляє можливість утворення ще одного подвійного комплексу “каталізатор – олефін” та потрійного “гідропероксид – каталізатор – олефін” комплексу. Більшість дослідників погоджуються, що передача кисню гідропероксиду на подвійний зв'язок олефіну проходить всередині потрійного комплексу “гідропероксид – каталізатор – олефін” [9, 10]. Автори роботи [9] прийшли до висновку, що найкращим каталізатором епоксидування олефінів гідропероксидами повинен бути метал в стані  $d^0$ , який у проміжному потрійному комплексі утворює слабкий зв'язок з олефіном, внаслідок чого посилюється зв'язок гідропероксиду з олефіном і послаблюється  $\text{O} - \text{O}$  зв'язок, що сприяє відриву кисню від гідропероксиду. Відомо, що таким металом є молібден.

В роботі подані результати дослідження впливу вмісту каталізатора та початкових концентрацій гідропероксиду і олефіну на швидкість реакції епоксидування октену-1 гідропероксидом третбутилу (ГПТБ) в присутності бориду молібдену  $\text{MoB}$  як каталізатора.

Октен-1 очищали ректифікацією у потоці азоту. Чистоту продукту перевіряли хроматографічно. ГПТБ застосовували свіжоперегнаний з чистотою більше ніж 99,5 %, яку визначали йодометрично. Як інертний розчинник використовували толуол марки “осч”, який додатково сушили над металічним натрієм і переганяли.

$\text{MoB}$  одержували сплавленням шихти з чистих компонентів, взятих у необхідному співвідношенні в електродуговій печі в атмосфері аргону. Чистоту і структуру отриманого каталізатора перевіряли дифрактометрично.

Епоксидування проводили в скляному термостатованому реакторі в атмосфері азоту при інтенсивному перемішуванні, яке здійснювалось за допомогою магнітної мішалки. В результаті проходження реакції утворюються продукти – епоксид октену і третбутиловий спирт.

Для аналізу на вміст гідропероксиду і продуктів реакції під час реакції через певні проміжки часу відбиралися проби реакційної суміші. Вміст ГПТБ визначали йодометричним титруванням. Інші компоненти реакційної суміші аналізували методом газорідинної хроматографії. Для хроматографічного розділення компонентів реакційної суміші використовували колонку завдовжки 3 м, діаметром 4 мм, заповнену 10 % апіезону L на хроматоні N-AW. Температура колонки 430 К, витрата газу-носія гелію 1,6 л/год. Мітка – *пара*-ксилол.

Типова кінетична крива витрати ГПТБ у присутності  $\text{MoB}$  (рис. 1, крива 1) має S-подібний вигляд. Виникнення індукційного періоду може бути пов'язано з двома

причинами: перша – розчинення гетерогенного каталізатора під час реакції, в результаті чого в реакційній системі нагромаджується гомогенна форма каталізатора, яка є каталізатором цього процесу; друга – модифікація поверхні каталізатора в реакційному середовищі з утворенням активної форми гетерогенного каталізатора і збільшення внаслідок цього швидкості епоксидування.

Якщо прискорення реакції в часі пов'язано з нагромадженням гомогенної фази, то відділення гетерогенної фази після досягнення максимуму швидкості процесу не повинно впливати на швидкість витрати гідропероксиду, яка повинна бути співрозмірною до швидкості процесу в присутності твердої фази. Проте після відділення від реакційної суміші гетерогенного каталізатора гідропероксид практично не витрачається (рис. 1, крива 2). Це свідчить про те, що ефект прискорення реакції в початковий період не пов'язаний з нагромадженням активної гомогенної фази каталізатора і спричиняється, мабуть, модифікацією поверхні каталізатора.

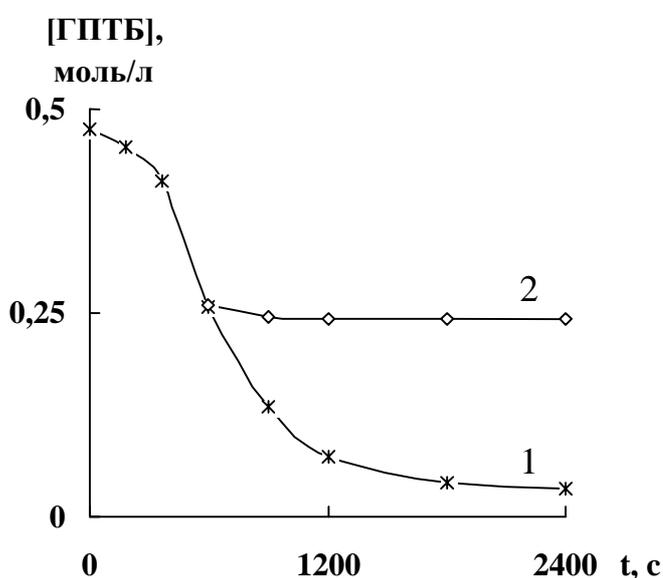


Рис. 1. Типова кінетична крива витрати ГПТБ під час епоксидування октену-1 в присутності бориду молібдену MoB (1) та крива витрати ГПТБ після відділення гетерогенної фази (2) ( $[октен-1]_0 = 2,5$  моль/л,  $[кат] = 8$  г/л,  $T = 355$  К)

На рис. 2 наведені кінетичні криві витрати ГПТБ при різних початкових концентраціях гідропероксиду. Видно, що із збільшенням початкової концентрації ГПТБ індукційний період практично не змінюється. Очевидно, гідропероксид не має суттєвого впливу на модифікацію поверхні каталізатора. Збільшення тангенса кута нахилу кінетичних кривих витрати ГПТБ (після індукційного періоду) із збільшенням початкової концентрації останнього говорить про вплив концентрації гідропероксиду на швидкість реакції епоксидування. Порядок даної реакції за гідропероксидом дорівнює одиниці. Ефективна константа швидкості ( $k_{ef}$ ), розрахована за рівнянням першого порядку, практично не залежить від початкової концентрації ГПТБ (див. таблицю), що вказує на перший істинний порядок реакції за цим реагентом.

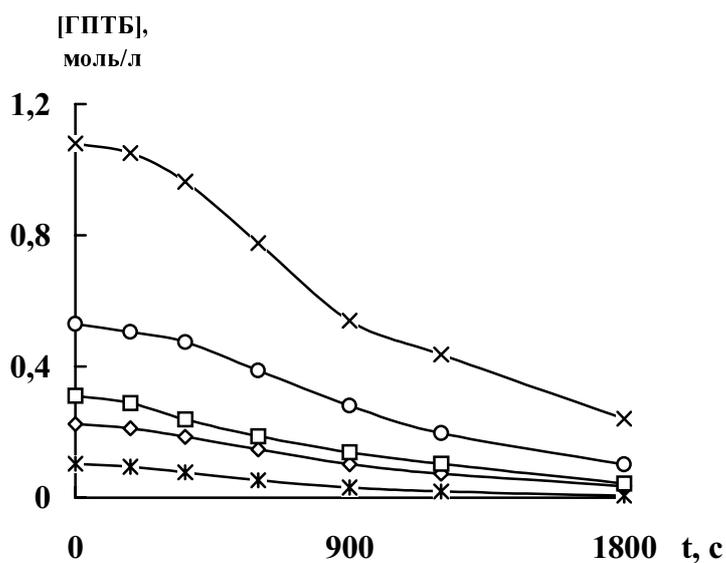


Рис. 2. Кінетичні криві витрати ГПТБ під час епоксидування октену-1 у присутності бориду молібдену МоВ при різних початкових концентраціях гідропероксиду:  
 $\ast$  – 0,1 моль/л;  $\diamond$  – 0,2 моль/л;  $\square$  – 0,3 моль/л;  $\circ$  – 0,5 моль/л;  $\times$  – 1 моль/л  
 ( $[октен-1]_o = 2,5$  моль/л,  $[кат] = 0,7$  г/л,  $T = 360$  К)

Залежність ефективної константи швидкості від початкової концентрації ГЛТБ

$[ГПТБ]_o$ , моль/л	0,12	0,22	0,31	0,53	1,1
$k_{эф} \cdot 10^4$ , $c^{-1}$	11,6	11,6	10,1	11,6	9,6

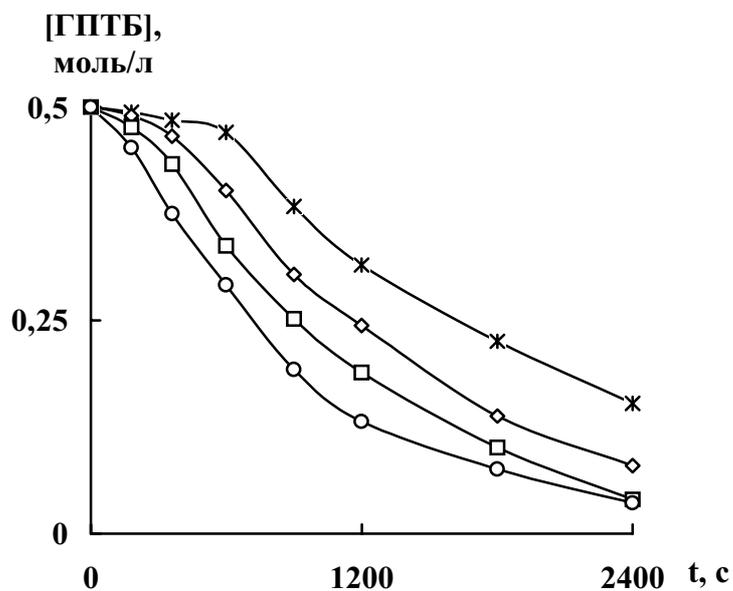


Рис. 3. Кінетичні криві витрати ГПТБ під час епоксидування октену-1 у присутності бориду молібдену МоВ при різних початкових концентраціях олефіну:  
 $\circ$  – 5,7 моль/л;  $\square$  – 3,8 моль/л;  $\diamond$  – 2,5 моль/л;  $\ast$  – 0,64 моль/л  
 ( $[ГПТБ]_o = 0,5$  моль/л,  $[кат] = 0,7$  г/л,  $T = 360$  К)

Збільшення початкової концентрації олефіну призводить до зменшення індукційного періоду (рис. 3), що може свідчити про участь цього реагенту у модифікації поверхні каталізатора, що, ймовірно, можна пояснити комплексотворенням олефіну за подвійним зв'язком із поверхнею гетерогенного каталізатора. На можливість утворення такого комплексу вказують автори робіт [7, 9]. Комплекс “каталізатор – олефін” далі взаємодіє з гідропероксидом, в результаті чого відбувається передача кисню гідропероксиду на подвійний зв'язок олефіну. З рис. 3 видно також, що після індукційного періоду характер витрати ГПТБ при різних початкових концентраціях олефіну практично такий самий, а максимальна швидкість витрати ГПТБ практично не залежить від кількості октену-1, що вказує на нульовий істинний порядок реакції за цим реагентом.

Збільшення концентрації каталізатора в реакційній суміші призводить до збільшення швидкості витрати ГПТБ і зменшення тривалості індукційного періоду (рис. 4).

Отже, одержані дані показують, що під час реакції під впливом реагентів проходить модифікація поверхні каталізатора. Основний вклад в цей процес вносить, мабуть, октен-1, збільшення концентрації якого призводить до зменшення індукційного періоду реакції. Збільшення концентрації ГПТБ та каталізатора призводить до збільшення швидкості витрати гідропероксиду. Збільшення концентрації октену-1 в реакційній суміші не впливає (після індукційного періоду) на швидкість витрати ГПТБ.

1. Толстиков Г.А. Реакции гидроперекисного окисления. – М.: Наука, 1976. – 199 с.
2. Пат. США 4110352. Boride catalysts for epoxidizing olefinic compounds/ R.M.Gipson // РЖ Хим. 1979. 9Н224П.
3. Пат. США 4203910. Boride catalysts for epoxidizing olefinic compounds/ R.M.Gipson // РЖ Хим. 1981, 4Н163П.
4. Пат. США 4101560. Shaped, bonded boride catalysts / E.P.Vuinicky, J.A.Durkin, J.H.Ester // РЖ Хим. 1979, 8Н231П.
5. Маркевич В.С., Ульянова В.Н., Логинова В.А. Эпоксидирование олефинов в присутствии гетерогенных катализаторов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1979. – № 11. – С. 47 – 48.
6. Гавриленко В.А., Евзерихин Е.И., Моисеев И.И. Кинетика и механизм эпоксидирования олефинов гидроперекисями в присутствии соединений молибдена. Сообщение 4. Кинетика каталитического эпоксидирования пропилена гидроперекисью этилбензола // Изв АН СССР. Сер. хим. – 1977. – № 1. – С. 34 – 37.
7. Kaminski D.I., Temkin O.N., Bonchev D.G. Reaction network for the epoxidation of alkenes with organic hydroperoxides // Applied Catalysis A: General. – 1992. – № 88. – P. 1 – 22.
8. Sheldon R.A. Molybdenum-catalysed epoxidation of olefins with alkyl hydroperoxides II. Isolation and structure of the catalysts // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. – 1973. – Vol. 92. – № 2. – P. 253 – 266.
9. Свитыч Р.Б., Ржевская Н.Н., Бучаченко А.Л. и др. Тройные комплексы катализатор-олефин-гидроперекись и их роль в реакции эпоксидирования // Кинетика и катализ. – 1976. – Т. 17. – Вып. 4. – С. 921 – 927.
10. Mimoun H. The role of peroxymetallation in selective oxidation processes // J. Mol.Catal. – 1980. – Vol. 7. – P. 1 – 29.