

З. М. Комаренська, М. В. Никипанчук, Л. П. Олійник, О. І. Макота
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії,
zkomaren@gmail.com

ПРО ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК АКТИВНОСТІ КАТАЛІЗАТОРА Mo_2B І СЕЛЕКТИВНОСТІ УТВОРЕННЯ ЕПОКСИДУ В РЕАКЦІЇ ЕПОКСИДУВАННЯ ОКТЕНУ-1 *ТРЕТ*-БУТИЛГІДРОПЕРОКСИДОМ

<https://doi.org/10.23939/ctas2019.01.010>

Досліджено зміну складу поверхні каталізатора Mo_2B в реакції епоксидування октену-1 *трет*-бутилгідропероксидом і вплив на цей процес початкової концентрації октену-1, *трет*-бутилгідропероксиду і кількості каталізатора в реакційній суміші, а також продуктів реакції (*трет*-бутилового спирту і 1,2-епоксиоктану). Показано, що з часом на поверхні Mo_2B утворюється нова аморфна фаза, яка містить молібден і кисень і яка власне каталізує реакцію епоксидування октену-1 *трет*-бутилгідропероксидом. Утворення цієї фази є причиною прискорення швидкості витрати гідропероксиду і селективності утворення епоксиду в часі.

Ключові слова: окиснення, кінетичні закономірності, каталізатор, октен-1.

Z. M. Komarenska, M. V. Nykuanchuk, L. P. Oliynuk, O. I. Makota
Lviv Polytechnic National University
Department of Physical, Analytical and General Chemistry

ABOUT THE CORRELATION TO ACTIVITY OF CATALYST OF Mo_2B AND SELECTIVITY OF FORMATION OF EPOXIDE IN REACTION OF EPOXIDATION OCT-1-ENE WITH *TERT*-BUTYL HYDROPEROXIDE

The change of composition of surface of Mo_2B catalyst is investigational in the reaction of epoxidation of oct-1-ene with *tert*-butyl hydroperoxide and influence on this process of initial concentration of oct-1-ene, *tert*-butyl hydroperoxide and amounts of catalyst in reactionary mixture. And also foods of reaction (*tert*-butyl alcohol and 1,2-epoxi-octane). It is shown that in time on the surface of Mo_2B appears new amorphous phase that contains a molybdenum and oxygen and that actually catalyzes the reaction of epoxidation of oct-1-ene with *tert*-butyl hydroperoxide. Formation of this phase is reason of acceleration of speed of expense of hydroperoxide and selectivity of formation of epoxide in time.

Key words: oxidation, kinetic regularities, catalyst, octene-1.

Вступ

Одним із ефективних методів отримання епоксидних сполук є окиснення олефінів у присутності гетерогенних каталізаторів. У випадку використання у ролі окиснювача гідропероксиду значну активність проявляють молібденборидні каталізатори. В ряді публікацій [1–4] показано, що криві витрати гідропероксиду у часі в процесах епоксидування октену-1 і етилалілетилакрилату у присутності гетерогенного каталізатора Mo_2B мають S-подібний характер. Встановлено, що така залежність пов'язана з активуванням каталізатора під час реакції. Процес епоксидування

октену-1, α -етилалілетилакрилату в присутності неактивованих форм цих каталізаторів вивчений достатньо детально [1, 2, 5–7], тоді як стадія активації практично не вивчалась. Тому було доцільним дослідити процес активації більш детально, а саме зміну складу поверхні каталізатора Mo_2B в реакції епоксидування октену-1 *трет*-бутилгідропероксидом.

На основі літературних даних [8–12] молібденборидні каталізатори достатньо ефективні в реакціях епоксидування олефінів *трет*-бутилгідропероксидом. При застосуванні цих каталізаторів спостерігається зростання швидкості витрати гідропероксиду в часі [5–7].

Якщо при використанні каталізатора Mo_2V_5 таке зростання швидкості реакції в часі пов'язано з частковим розчиненням каталізатора і утворенням в реакційній суміші активної гомогенної форми каталізатора [5], то у випадку Mo_2V , MoV і MoV_2 – з активацією поверхні каталізатора [6, 7]. Однак залишаються незрозумілими деякі закономірності процесу активації молібденборидного каталізатора.

Метою дослідження є вивчення зміни складу поверхні каталізатора Mo_2V в реакції епоксидування октену-1 трет-бутилгідропероксидом під дією реакційного середовища і того, як з цим процесом пов'язана селективність утворення епоксиду.

Матеріали і методи досліджень

Дослідження проводили на основі процесу гідропероксидного епоксидування октену-1 в присутності Mo_2V .

В роботі використовували: октен-1 – реактив марки “ч”, свіжоперегнаний; борид молібдену складу Mo_2V , марки “ч” з питомою поверхнею $220 \text{ м}^2/\text{кг}$, визначеною методом десорбції азоту.

Методики одержання і очищення інших реагентів, проведення експерименту, аналізу реакційної суміші і обробки кінетичних кривих детально описані в роботах [1–4]. Фазовий склад каталізатора Mo_2V до і після реакції визначали рентгеноструктурним методом на дифрактометрі ДРОН-2 (Росія), $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання. Рентгенівський мікроаналіз зразка каталізатора до і після реакції проводили методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДС) з допомогою растрового скануючого електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЕММА-102-02 (“Суми”, Україна).

Результати досліджень та їх обговорення

На рис. 1 (а, б) і в табл. 1 представлені результати рентгенофазового аналізу вихідного і відпрацьованого в реакції епоксидування зразків бориду молібдену – Mo_2V . Отримані дані свідчать, що як вихідний (рис. 1, а), так і відпрацьований (рис. 1, б) каталізатор містить одні і ті ж дифракційні піки, які відповідають одній кристалічній фазі Mo_2V .

Кристалографічні характеристики (табл. 1) фази каталізатора до і після реакції збігаються і відповідають літературним даним [13] для Mo_2V . Однак на дифрактограмі зразка ката-

лізатора, відпрацьованого в реакції епоксидування (рис. 1, б), з'являється гало, поява якого свідчить про утворення аморфної фази на поверхні каталізатора. Як наслідок, кристалічна фаза Mo_2V під час реакції епоксидування не змінюється.

На рис. 2 запропоновані результати рентгенівського мікроаналізу зразка Mo_2V : а – до реакції, б – після реакції. Ці результати свідчать про зміну кількісного складу елементів у поверхневому шарі каталізатора після його використання в реакції епоксидування. Якщо у вихідному зразку каталізатора вміст важкого елемента (Мо) перевищує 91 %, то у зразку після реакції його вміст зменшується – 80 %. На жаль, методом ЕДС визначити вміст легких елементів з певною точністю неможливо, однак слід зауважити, що (рис. 2, б) після реакції збільшується пік, який відповідає кисню, вміст якого – 17 %. Ймовірно, сполука, яка утворюється на поверхні Mo_2V , містить молібден і кисень, є аморфною фазою, яка фіксується у вигляді гало у рентгенівському аналізі зразка Mo_2V після його використання в реакції епоксидування. Можливо, ця фаза являє собою пероксосполуку молібдену, які являються активними каталізаторами епоксидування олефінів [14–16].

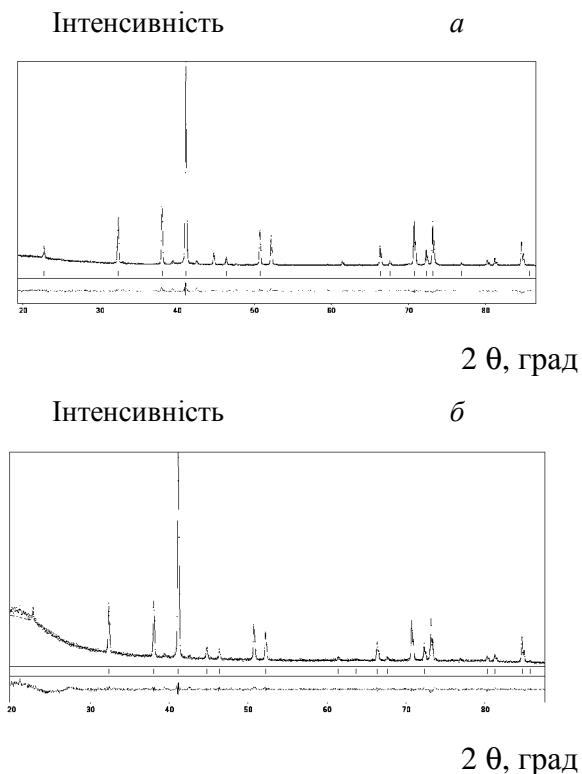


Рис. 1. Рентгенівський фазовий аналіз дифрактограм каталізатора: а – до реакції; б – після реакції

**Кристаллографічні характеристики
фаз у зразках каталізатора**

Фаза	Структурний тип	Просторова група	Періоди елементарної ґрадки, нм			Літ. посл.
			a	b	c	
Mo ₂ V	CuAl ₂	I4/mcm	0,5543	–	0,4735	[13]
Mo ₂ V до реакції			0,5545	–	0,4737	*
Mo ₂ V після реакції			0,5543	–	0,4735	*

* Дані представленої роботи/

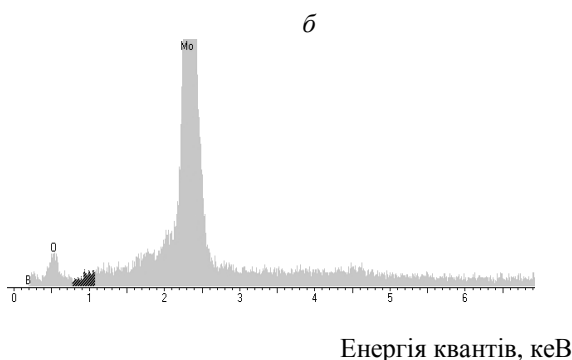
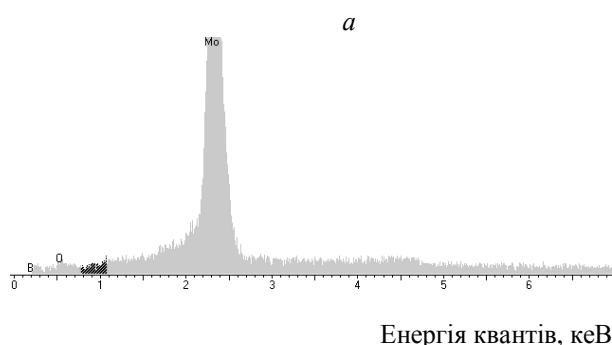


Рис. 2. Результати рентгенівського мікроаналізу зразка Mo₂V: *a* – до реакції; *б* – після реакції

Кінетика витрати ТБГП в присутності Mo₂V, підпорядковується закономірностям топохімічних реакцій і описується топохімічним рівнянням Аврамі-Єрофєєва $\alpha = 1 - e^{-k_\tau \tau^n}$. Це може свідчити про те, що на початку реакції лімітуючою стадією цього процесу є взаємодія бориду молібдену з ТБГП і утворення на його поверхні, активного в реакції епоксидування каталізатора, а не реакція епоксидування олефіну [17].

Функція $\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln k_\tau + n \ln \tau$ має дві лінійні ділянки з різними значеннями топохімічних констант n і k_τ [17]. Незалежно від умов процесу значення топохімічної

константи n на першій ділянці завжди менше, ніж на другій ділянці [17]. Причому значення топохімічної константи n на першій ділянці в умовах дослідження завжди більше за одиницю, що може вказувати на відсутність дифузійних перешкод цієї реакції [18]. Вплив складу реакційної суміші: (кількості Mo₂V, концентрації ГПТБ і октену-1, продуктів реакції – ТБС і епоксиду) на зміну топохімічних констант n і k_τ наведені у [19].

Якщо запропонована в роботі [20] кінетична модель реакції вірна, тоді селективність утворення епоксиду зі зміною ступеня активації каталізатора (α) повинна змінюватися відповідно до рівняння:

$$S = \frac{k_{ef(a)}^e \cdot a + k_{ef(n)}^e (1-a)}{k_{ef(n)}^p + (k_{ef(a)}^p - k_{ef(n)}^p) \cdot a} \cdot 100, (\%) \quad (1)$$

де – ефективна константа швидкості реакції утворення епоксиду на активованому каталізаторі, с⁻¹; $k_{ef(n)}^e$ – ефективна константа швидкості реакції утворення епоксиду на неактивованому каталізаторі, с⁻¹; $k_{ef(a)}^p$ – ефективна константа швидкості витрати гідропероксиду з участю активованої форми каталізатора, с⁻¹; $k_{ef(n)}^p$ – ефективна константа швидкості витрати гідропероксиду з участю неактивованої форми каталізатора, с⁻¹.

Значення ефективних констант швидкостей відповідні:

$$\begin{aligned} k_{ef(a)}^e &= 11,2 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}, \\ k_{ef(n)}^e &= 5,0 \times 10^{-7} \text{ с}^{-1}, \\ k_{ef(a)}^p &= 11,6 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}, \\ k_{ef(n)}^p &= 1,6 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}. \end{aligned}$$

Враховуючи, що ступінь перетворення каталізатора (α) описується топокінетичним рівнянням $\alpha = 1 - e^{-k_t t^n}$, час, який необхідний для досягнення певного значення α , якщо відомі топокінетичні константи n і k_t [19], можна розрахувати із співвідношення:

$$t = (-k_t^{-1} \ln(1 - \alpha))^{1/n} \quad (2)$$

Використовуючи значення ефективних (k_{ef}) і топохімічних констант (n і k_t) реакції розраховані значення диференційної селективності утворення епоксиду (S) при певних значеннях α і час (τ), необхідний для досягнення цих значень α (табл. 2).

Таблиця 2

Розраховані значення селективності (S) утворення епоксиду для заданих значень (α) і час (t), необхідний для активації Mo_2V . ([ГПТБ] $_0$ = 0,5 моль/л, [Ок] $_0$ = 2.5 моль/л, [Кат] $_0$ = 0,22 м²/л, T = 360 К)

Ступінь активації каталізатора, α	Mo_2V (каталізатор)	
	S, %	τ , с
0	0,3	0
0,05	26,7	310
0,1	43,2	440
0,2	62,5	540
0,5	84,8	740
0,7	91,2	860
0,9	95,1	1020

Селективність утворення епоксиду залежить від ступеня активації бориду молибдену. Каталізатор на основі Mo_2V характеризується досить високою селективністю. Однак, селективність прямує до нуля $S \rightarrow 0$, якщо ступінь активації прямує до нуля $\alpha \rightarrow 0$. Утворення незначної кількості епоксиду на вихідному зразку Mo_2V , можливо, пов'язано з частковим окисненням поверхні каталізатора киснем повітря під час його зберігання. Про це свідчить наявність невеликого піка кисню на спектрі ЕДС вихідного зразка каталізатора (рис. 2, а).

Висновки

Отримані у результаті дані рентгенофазового аналізу і рентгенівського мікроаналізу бориду молибдену разом з даними кінетики витрати ТБГП і утворення епоксиду свідчать про те, що гетерогенна сполука Mo_2V не є каталізатором реакції епоксидування октену-1 трет-бутилгідропероксидом. Каталізатором цієї реакції фактично є кисневмісна сполука, яка утворюється на поверхні твердої фази Mo_2V в процесі епоксидування при взаємодії

бориду молибдену з окиснювачем – трет-бутилгідропероксидом. Підтвердженням цього є як утворення нової кисневмісної фази на поверхні бориду, так і збільшення швидкості витрати ТБГП в часі [2], і, найважливіше, збільшення селективності утворення епоксиду практично від нуля (на початку реакції) до > 90 % при досягненні максимального ступеня активації бориду і практично постійне значення її до кінця реакції. Це дає можливість багатократно використовувати попередньо активований борид молибдену при епоксидуванні олефінів гідропероксидом в рідкій фазі без зменшення селективності.

Література

1. Trach Yu., Nykypanchuk M., Komarenska Z. (2002) Kinetics of the reaction between ethylallyl ethylacrylate and tert-butyl hydroperoxide in the presence of molybdenum catalyst. *Polish J. Chem.*, 76, 1323.
2. Трач Ю. Б., Никипанчук М. В., Комаренська З. М. (2004) Кинетика реакции гидропероксидного эпоксирирования октена-1 в присутствии Mo_2V . *Кин. и катализ*, 45 (4), 536.
3. Трач Ю. Б., Комаренская З. М., Никипанчук М. В. (2003) Влияние продуктов реакции на процесс гидропероксидного эпоксирирования этилаллилэтилакрилата в присутствии бориды молибдена. *Нефтехимия*, 43 (5), 386.
4. Комаренська З. М. (2003) Вплив третбутанолу і 1,2-епоксиоктану на процес епоксидування октену-1 у присутності Mo_2V . *Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка"*, 488, 62.
5. Пыриг И. Ю., Никипанчук М. В., Черняк Б. И. (1983) Эпоксирирование октена-1 гидропероксидом третичного бутила в присутствии бориды молибдена // *Кинетика и катализ*, т. XXIV, № 3, с. 600–605.
6. Трач Ю. Б., Черній М. О. (2003) Кінетика епоксидування октену-1 гідропероксидом третбутилу у присутності Mo_2V . *Укр. хім. ж.* Т. 69, 12. С. 112–116.
7. Трач Ю. Б., Макота О. И. (2002) Кинетические закономерности гидропероксидного эпоксирирования октена-1 в присутствии Mo_2V // *Теорет. и эксперим. химия*. Т. 38, № 4. С. 245–248.
8. Pat. 4110352 USA, 1979;
9. Pat. 4203910 USA, 1981;
10. Pat. 4101560 USA, 1979;
11. Маркевич В. С., Ульянова В. Н., Логина В. А. (1979) *Нефтепереработка и нефтехимия*. № 11. С. 47–48.
12. Комаренська З. М. (1999) Вплив складу молибденборвмісного каталізатора на кінетику витрати гідропероксиду в реакції епоксидування. *Вісник Держ. ун-ту "Львівська політехніка", „Хімія, технологія речовин і їх застосування"*. № 374. С. 3–5.

13. Кузьма Ю. Б., Чабан Н. Ф. (1990) *Двойные и тройные системы, содержащие бор*. Справ. изд. М.: Металлургия, 320 с.
14. Елиманова Г. Г., Смолин Р. А., Батыршин Н. Н., Харлампиди Х. Э. (2008) *Передовые технологии и перспективы развития ОАО "Казаньоргсинтез"*. Казань. С. 25.
15. Талзи Е. П. (2000) *Соросовский образоват. журн.*. Т. 6. № 7. С. 35.
16. Юданов И. В. (2007) *Журн. структ. химии*. Т. 48. № 7. С. 117.
17. Комаренська З. М., Никипанчук М. В., Олійник Л. П. (2018) Активация катализатора Mo₂V у реакції епоксидування октена-1 трет-бутилгідропероксидом. *Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка"*, № 886, С. 34–40.
18. Протащик В. А. (1974) *Новые закономерности в топочимии*. М.: Знание, С. 60.
19. Комаренська З. М., Никипанчук М. В., Черний М. О., Чайківський О. В. Вплив зміни активності молібденборидного катализатора на селективність утворення епоксиду в реакції октену-1 третбутилгідропероксидом. V Науково-технічна конференція "Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості" – Львів, 11–14 вересня 2007. С. 289.
20. Никипанчук М. В., Комаренская З. М., Черний М. О. (2014) Об активации молибденборидных катализаторов в реакции эпоксидирования октена-1 третбутилгидропероксидом. *Кин. и катализ*, 55 (2), 221–225. doi:10.1134/S0023158414020062.