

ТЕХНОЛОГІЯ ПРОДУКТІВ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ

УДК 547.71.07

Трач Ю.Б.

ДУ “Львівська політехніка”, кафедра ЗХ

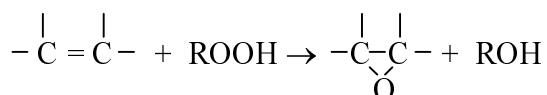
ВПЛИВ ПРОДУКТІВ РЕАКЦІЇ НА ПРОЦЕС ГІДРОПЕРОКСИДНОГО ЕПОКСИДУВАННЯ ЕТИЛАЛІЛЕТИЛАКРИЛАТУ У ПРИСУТНОСТІ Mo_2V_5

© Трач Ю.Б., 2000

Досліджено вплив продуктів реакції на процес епоксидування етилалілетилакрилату гідропероксидом трет.бутилу у присутності Mo_2V_5 .

The reaction products influence on epoxidation of ethylallylethylacrylate by tert-butyl hydroperoxide in the presence of Mo_2V_5 is investigated.

У процесі одержання епоксидів за реакцією каталітичного рідиннофазного епоксидування ненасичених сполук гідропероксидами в реакційному середовищі утворюються два основні продукти цієї реакції – епоксид и спирт:



Залежно від природи олефіну, гідропероксиду та каталізатора продукти цієї реакції по-різному впливають на процес. Так, спирт може прискорювати [1, 2], інгібувати [3-7] і не впливати на цей процес [8]. Епоксид, як правило, є інгібітором цієї реакції [3-7], хоча в деяких випадках його наявність в реакційному середовищі не впливає на кінетику процесу [8].

В даній роботі вивчався вплив продуктів реакції (2,3-епокси-2-етилпропілетилакрилату (Еп) і трет.бутилового спирту (ТБС)), які вводились в реакційну суміш перед початком реакції, на процес епоксидування етилалілетилакрилату (ЕАЕА) гідропероксидом трет.бутилу (ГПТБ) у присутності Mo_2V_5 як каталізатора.

ЕАЕА одержували за реакцією Тіщенко з α -етилакролеїну в присутності ізопропілату алюмінію як каталізатора. ГПТБ одержували взаємодією пероксиду водню з третбутанолом у присутності сірчаної кислоти [9]. Одержаний ГПТБ очищали через натрієву сіль [10] і переганяли. Толуол використовували марки "осч", який додатково сушили металічним натрієм і переганяли.

Реакцію епоксидування проводили в скляному термостатованому реакторі в атмосфері аргону. Як розчинник використовували толуол. Вміст ГПТБ визначали йодометричним тит-

руванням. Інші компоненти реакційної суміші аналізували методом газорідинної хроматографії. Для хроматографічного розділення компонентів реакційної суміші використовували колонку довжиною 3 м, діаметром 4 мм, заповнену 10 % апіезону L на хроматоні N-AW. Температура колонки 430 К. Витрата газу-носія гелію 3,6 л/год.

Результати експериментів показали, що у випадку, коли епоксид і спирт не додавались у реакційну суміш перед початком реакції, її порядок у часі для ГПТБ був незмінним і дорівнював одиниці, а константа швидкості реакції (k), розрахована за рівнянням першого порядку, була практично незмінною до глибини перетворення ефіру більше 80 %. Це могло б свідчити про відсутність впливу продуктів реакції на процес. Однак, введення Еп і ТБС в реакційну суміш перед початком реакції показало, що продукти реакції суттєво впливають на кінетику цього процесу.

Таблиця 1

**Залежність ефективної константи швидкості реакції
від часу при різних початкових концентраціях ТБС
($T=363$ К, $[EAEA]_0=3,3$ моль/л, $[Mo_2V_5]=1,4$ м²/л)**

$[TBC]_0=0,0$ моль/л			$[TBC]_0=0,5$ моль/л			$[TBC]_0=1,0$ моль/л		
Час, с	$[ГПТБ]$, моль/л	$k \cdot 10^4$, с ⁻¹	Час, с	$[ГПТБ]$, моль/л	$k \cdot 10^4$, с ⁻¹	Час, с	$[ГПТБ]$, моль/л	$k \cdot 10^4$, с ⁻¹
0	0,452		0	0,490		0	0,493	
240	0,368	8,57	180	0,380	14,12	210	0,326	19,70
480	0,300	8,54	480	0,236	15,22	510	0,159	22,19
780	0,233	8,50	780	0,146	15,53	810	0,087	21,41
1080	0,182	8,42	1080	0,100	14,72	1110	0,051	20,44
1680	0,105	8,69	1680	0,037	15,38			
$k_{сер.}=8,54 \pm 0,12$			$k_{сер.}=14,99 \pm 0,72$			$k_{сер.}=20,90 \pm 1,70$		

Таблиця 2

**Залежність ефективної константи швидкості реакції
від часу при різних початкових концентраціях Еп
($T=363$ К, $[EAEA]_0=3,3$ моль/л, $[Mo_2V_5]=1,4$ м²/л)**

$[Ep]_0=0,00$ моль/л			$[Ep]_0=0,25$ моль/л			$[Ep]_0=0,50$ моль/л		
Час, с	$[ГПТБ]$, моль/л	$k \cdot 10^4$, с ⁻¹	Час, с	$[ГПТБ]$, моль/л	$k \cdot 10^4$, с ⁻¹	Час, с	$[ГПТБ]$, моль/л	$k \cdot 10^4$, с ⁻¹
0	0,452		0	0,470		0	0,438	
240	0,368	8,57	200	0,410	6,83	180	0,393	6,02
480	0,300	8,54	500	0,329	7,13	480	0,335	5,59
780	0,233	8,50	800	0,261	7,35	780	0,285	5,51
1080	0,182	8,42	1100	0,219	6,94	1080	0,232	5,88
1680	0,105	8,69	1700	0,154	6,56	1680	0,174	5,50
$k_{сер.}=8,54 \pm 0,12$			$k_{сер.}=6,96 \pm 0,37$			$k_{сер.}=5,70 \pm 0,29$		

Збільшення концентрації ТБС, який вводився в реакційну суміш перед початком реакції, приводить до збільшення початкової швидкості реакції і величини константи швидкості, розрахованої за рівнянням першого порядку (табл.1). При цьому порядок реакції в часі для гідропероксиду не змінюється і дорівнює одиниці. Додавання в реакційну суміш перед

початком реакції другого продукту – 2,3-епокси-2-етилпропілетилакрилату приводить до її сповільнення, що проявляється у зменшенні початкової швидкості епоксидування і константи швидкості реакції (табл.2). Порядок реакції в часі для гідропероксиду у цьому випадку теж дорівнює одиниці.

Оскільки порядок реакції в часі для ГПТБ залишається незмінним незалежно від того, який з продуктів вводився в систему перед початком реакції, то додавання їхньої суміші, наприклад, еквімолярної суміші епоксиду і спирту, яка утворюється в області селективного епоксидування, також не повинно впливати на цей порядок. Дійсно, при введенні в реакційну систему еквімолярних сумішей епоксиду і спирту (табл.3) реакція в часі для ГПТБ не змінюється. Крім цього, додавання в реакційну систему еквімолярної суміші не впливає на швидкість процесу, що проявляється в незалежності ефективної константи швидкості реакції від концентрації еквімолярної суміші (табл.3).

Таблиця 3

**Залежність ефективної константи швидкості реакції від часу
при різних початкових концентраціях еквімолярної суміші
($T=363\text{ K}$, $[EAEA]_0=3,3\text{ моль/л}$, $[Mo_2V_5]=1,4\text{ м}^2/\text{л}$)**

$[TBC]_0=[Ep]_0=0,0\text{ моль/л}$			$[TBC]_0=[Ep]_0=0,2\text{ моль/л}$			$[TBC]_0=[Ep]_0=0,5\text{ моль/л}$		
Час, с	$[ГПТБ]$, моль/л	$k \cdot 10^4$, $с^{-1}$	Час, с	$[ГПТБ]$, моль/л	$k \cdot 10^4$, $с^{-1}$	Час, с	$[ГПТБ]$, моль/л	$k \cdot 10^4$, $с^{-1}$
0	0,452		0	0,450		0	0,452	
240	0,368	8,57	240	0,365	8,72	240	0,370	8,34
480	0,300	8,54	480	0,305	8,10	480	0,295	8,89
780	0,233	8,50	780	0,234	8,38	780	0,232	8,55
1080	0,182	8,42	1080	0,179	8,54	1080	0,180	8,53
1680	0,105	8,69	1680	0,108	8,49	1680	0,106	8,63
$k_{сер.}=8,54 \pm 0,12$			$k_{сер.}=8,45 \pm 0,28$			$k_{сер.}=8,59 \pm 0,25$		

Тобто, дослідження впливу продуктів реакції на процес епоксидування етилалілетилакрилату гідропероксидом трет.бутилу у присутності Mo_2V_5 як каталізатора показало, що один продукт реакції – 2,3-епокси-2-етилпропілетилакрилат інгібує процес, а другий – трет.бутиловий спирт активує його. Еквімолярна суміш продуктів не впливає на кінетику процесу.

1. Антонова Т.Н., Чабуткина Е.М., Кошель Г.Н. и др. // *Нефтехимия*. 1989. Т.29. № 3. С.397-403.
2. Стожкова Г.А., Леонов В.Н., Субботина И.В. и др. // *Основ. орган. синтез и нефтехимия*. Ярославль, 1987. № 23. С.28-32.
3. Sheldon R.A. // *Aspects of homogeneous catalysis*. Ugo, R., Ed.; D. Reidel: Dordrecht. 1981. Vol.4. P.3-70.
4. Пыриг И.Ю., Никипанчук М.В., Черняк Б.И. // *Кинетика и катализ*. 1983. Т.24. Вып.3. С.600-605.
5. Пыриг И.Ю., Никипанчук М.В., Черняк Б.И. // *Кинетика и катализ*. 1983. Т.24. Вып.1. С.85-89.
6. Веденев В.Н., Мельник Л.В., Бобылев Б.Н. // *Кинетика и катализ*. 1988. Т.29. Вып.4. С.775-779.
7. Гриненко С.Б., Белоусов В.М., Ошин Л.А. и др. // *Укр. хим. журн*. 1982. Т.48. № 11. С.1175-1178.
8. Куликов С.М., Кожевников И.В. // *Кинетика и катализ*. 1983. Т.24. Вып.1. С.42-46.
9. Milas N.A., Surgenor D.M. // *J. Amer. Chem.Soc.* 1946. Vol.68. № 2. P.205-208.
10. Кружалов Г.Д., Голованенко В.Н. *Совместное получение фенола и ацетона*. М., 1963.