

УДК 547.924

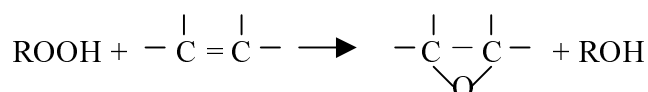
О.І. Макота, М.В. Никипанчук, Ю.Б. Трач, І.Ю. Пиріг
 Національний університет “Львівська політехніка”, кафедра загальної хімії
РОЗКЛАД ГІДРОПЕРОКСИДУ ТРЕТ.БУТИЛУ
В ПРИСУТНОСТІ БОРИДІВ МЕТАЛІВ

© Макота О.І., Никипанчук М.В., Трач Ю.Б., Пиріг І.Ю., 2000

Досліджено розклад гідропероксиду трет.бутилу в присутності боридів металів (MeB₂) як каталізаторів. Показано, що найефективнішим з дослідженої групи каталізаторів є VB₂.

The decomposition of tert-butyl hydroperoxide in present of borides some metales (MeB₂) is investigated. It was shown that VB₂ is the most active in this reaction.

Однією з реакцій, за допомогою якої можна одержати епоксиди, є реакція епоксидування ненасичених сполук гідропероксидами в присутності каталізаторів



Однак одним з напрямків витрати гідропероксиду під час реакції епоксидування може бути непродуктивний розпад гідропероксиду, що призводить до зменшення виходу епоксиду. Знання закономірностей протікання цієї реакції дасть можливість направляти процес у необхідному напрямку. Тому, з метою підбору найактивнішого каталізатора епоксидування важливо дослідити розклад гідропероксиду у присутності каталізаторів і порівняти активність цих каталізаторів у реакціях епоксидування та непродуктивного розкладу гідропероксиду.

Завдання цього дослідження – встановлення впливу природи металу в каталізаторі складу MeB₂ на процес непродуктивного розкладу гідропероксиду, наприклад, гідропероксиду трет.бутилу.

Відомо, що активність сполук, які використовуються як каталізатори епоксидування, залежить від природи елементів, які входять до їх складу [1, 2], та їх співвідношення [3], а також, якщо процес протікає на поверхні каталізатора – від структури кристалічної ґратки цієї сполуки [4, 5]. З метою виключення впливу різного співвідношення елементів та кристалічної ґратки сполук на досліджуваний процес непродуктивного розкладу гідропероксиду було вибрано ряд сполук – боридів, які мають однакову брутто-формулу MeB₂ та однакову кристалічну будову. Усі вони кристалізуються у просторовій групі R6mmm і відрізняються тільки параметрами елементарної комірки, значення яких наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Параметри кристалічної ґратки боридів

Параметри	TiB ₂	VB ₂	CrB ₂	ZrB ₂	NbB ₂	MoB ₂	HfB ₂	TaB ₂
a	0,3025	0,2998	0,2969	0,3169	0,3089	0,3040	0,3141	0,3078
c	0,3233	0,3057	0,3066	0,3529	0,3303	0,3060	0,3470	0,3265

Ряд сполук вибрано, виходячи з розміщення елемента в періодичній системі та можливості існування сполуки MeB_2 . У результаті цього вибрано бориди d-елементів IV-групи: TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , V-групи: VB_2 , NbB_2 , TaB_2 , VI-групи: CrB_2 , MoB_2 . В VI групі елемент вольфрам не утворює сполуки WB_2 , тому було проведено дослідження із сполукою W_2B_5 . Для порівняння активності W_2B_5 з боридами складу MeB_2 було також проведено дослідження з ізоструктурною до W_2B_5 сполукою Mo_2B_5 . Припускаючи, що зміна активності боридів вольфраму залежно від співвідношення W-B така сама, як і в Mo-B, шляхом порівняння активності MoB_2 і Mo_2B_5 за даними про активність W_2B_5 оцінено активність гіпотетичної сполуки WB_2 .

Процес розкладу гідропероксиду трет.бутилу (ГПТБ) проводили в скляному термостатованому реакторі у розчині толуолу в атмосфері аргону. Момент введення каталізатора в кількості 8 г/л в реакційну суміш вважався початком реакції.

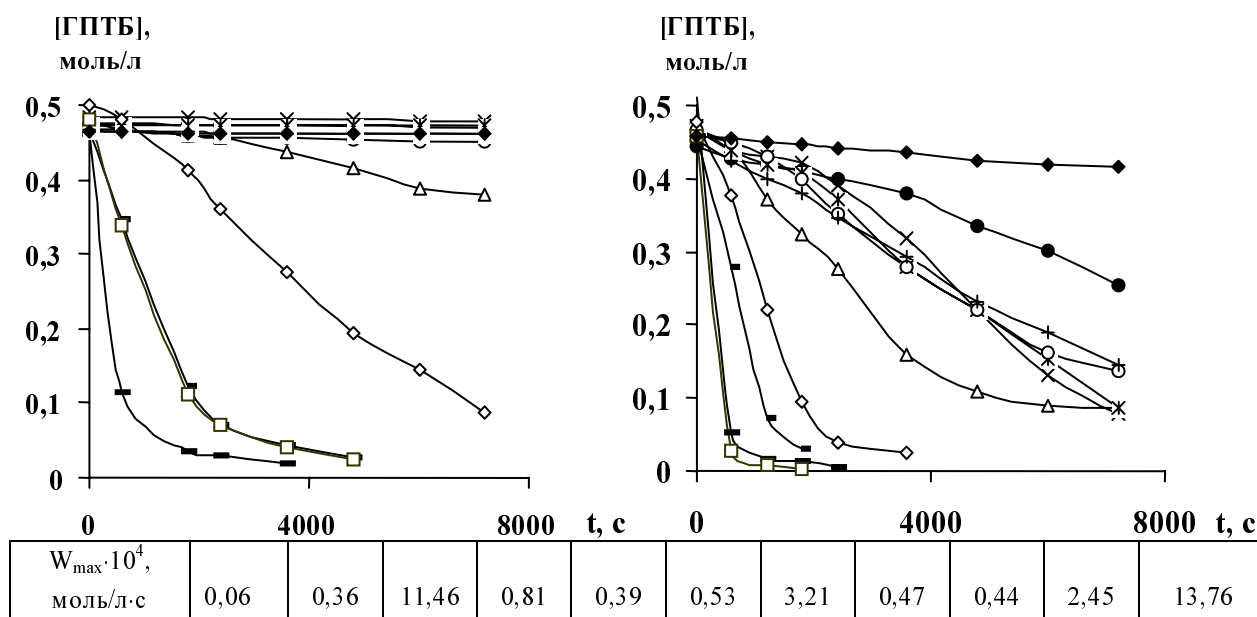
ГПТБ одержували за методикою [6]. Використовували толуол марки "осч", який додатково сушили металічним натрієм і переганяли. У дослідах як каталізатори використовували порошки однакового гранулометричного складу марки "ч" Донецького заводу хімреактивів. Вміст ГПТБ визначали йодометричним титруванням.

Кінетичні криві витрати ГПТБ у присутності досліджуваних сполук боридів складу MeB_2 , а також Mo_2B_5 і W_2B_5 показано на рис. 1 ($[ГПТБ]_0 = 0,5$ моль/л) і 2 ($[ГПТБ]_0 = 1,0$ моль/л). Для кількісної характеристики активності цих сполук було розраховано конверсію ГПТБ за однаковий час та максимальну швидкість розкладу ГПТБ, які наведені у табл. 2 і 3.

Таблиця 2

Конверсія та максимальна швидкість реакції розкладу гідропероксиду трет.бутилу без каталізатора (б/к) та у присутності боридів металів ([ГПТБ] = 0,5 моль/л, [кат] = 8 г/л)

	б/к	TiB_2	VB_2	CrB_2	ZrB_2	NbB_2	MoB_2	HfB_2	TaB_2	W_2B_5	Mo_2B_5
T = 355 K											
Конв. ГПТБ (40 хв), %			75				12				22
$W_{max} \cdot 10^4$, моль/л·с			2,31				0,29				0,36
T = 375 K											
Конв. ГПТБ (120 хв), %	1	3	30 хв 92	19	2	1	30 хв 73	5	1	83	30 хв 77
$W_{max} \cdot 10^4$, моль/л·с	0,01	0,03	7,30	0,12	0,03	0,02	1,73	0,04	0,01	0,68	2,83
T = 393 K											
Конв. ГПТБ (120 хв), %	5	46	30 хв 98	81	83	82	30 хв 93	66	65	30 хв 80	30 хв 99

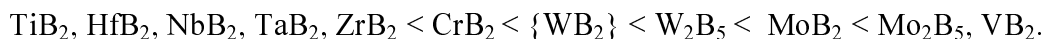


а

б

Рис. 1. Кінетичні криві витрати ГПТБ у присутності каталізаторів:
 TiB_2 (●); VB_2 (—); CrB_2 (Δ); ZrB_2 (×); NbB_2 (ж); MoB_2 (—); HfB_2 (o); TaB_2 (+);
 W_2B_5 (◇); Mo_2B_5 (□) та без каталізатора (◆) при 375 К (а) і 393 К (б) ([кат] = 8 г/л)

З рис. 1 та табл. 2 видно, що активності боридів в реакції розкладу ГПТБ залежно від природи елемента, значно відрізняються. Найбільшу активність у цьому процесі при різних температурах проявляє VB_2 . Інші бориди в порядку зростання їх активності можна розмістити у ряду:



На основі одержаних експериментальних даних емпіричну сполуку вольфраму ідентичного складу (WB_2) за активністю розмістили у наведеному вище ряді між боридами хрому та молібдену.

Таблиця 3

Конверсія та максимальна швидкість реакції розкладу гідропероксиду трет.бутилу без каталізатора (б/к) та в присутності боридів металів ([ГПТБ] = 1,0 моль/л, [кат] = 8 г/л)

	б/к	TiB_2	VB_2	CrB_2	ZrB_2	NbB_2	MoB_2	HfB_2	TaB_2
Т = 383 К									
Конв. ГПТБ (120 хв), %	3	7	30 хв 97	53	9	8	30 хв 91	10	3
$W_{\max} \cdot 10^4$, моль/л·с	0,04	0,12	12,4	0,68	0,15	0,09	6,77	0,14	0,04
Т = 393 К									
Конв. ГПТБ (120 хв), %	11	40	30 хв 99	97	96	96	—	46	69
$W_{\max} \cdot 10^4$, моль/л·с	0,14	1,31	21,44	2,21	1,54	1,64	—	1,44	1,28

Для найактивніших боридів в інтервалі температур 375–393 К розраховано ефективні енергії активації процесу розкладу ГПТБ, які становлять для:

$$\begin{aligned} \text{VB}_2 - 49 \text{ кДж/моль}; \quad \text{MoB}_2 - 74 \text{ кДж/моль}; \quad \text{W}_2\text{B}_5 - 86 \text{ кДж/моль}; \\ \text{Mo}_2\text{B}_5 - 111 \text{ кДж/моль}; \quad \text{CrB}_2 - 134 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Ці енергії є нижчими від енергії розкладу ГПТБ без каталізатора (163 кДж/моль) [7], що вказує на участь використаних каталізаторів в реакції непродуктивного розкладу ГПТБ.

З одержаних даних видно, що при температурі, нижчій за 383 К при цих концентраціях ГПТБ та каталізатора, реакція розкладу ГПТБ в присутності TiB_2 , HfB_2 , NbB_2 , TaB_2 , ZrB_2 йде повільно (рис. 1, 2). При 393 К у присутності усіх каталізаторів швидкість розкладу ГПТБ є вищою, ніж за відсутності каталізатора. Це свідчить про те, що усі досліджені сполуки можуть пришвидшувати розпад гідропероксиду, однак для TiB_2 , HfB_2 , NbB_2 , TaB_2 , ZrB_2 цей процес стає помітним тільки при температурах, вищих від 383 К. Отже, при температурі, нижчій від 393 К, непродуктивним розпадом гідропероксиду при проведенні процесу епоксидування в присутності цих каталізаторів можна знехтувати.

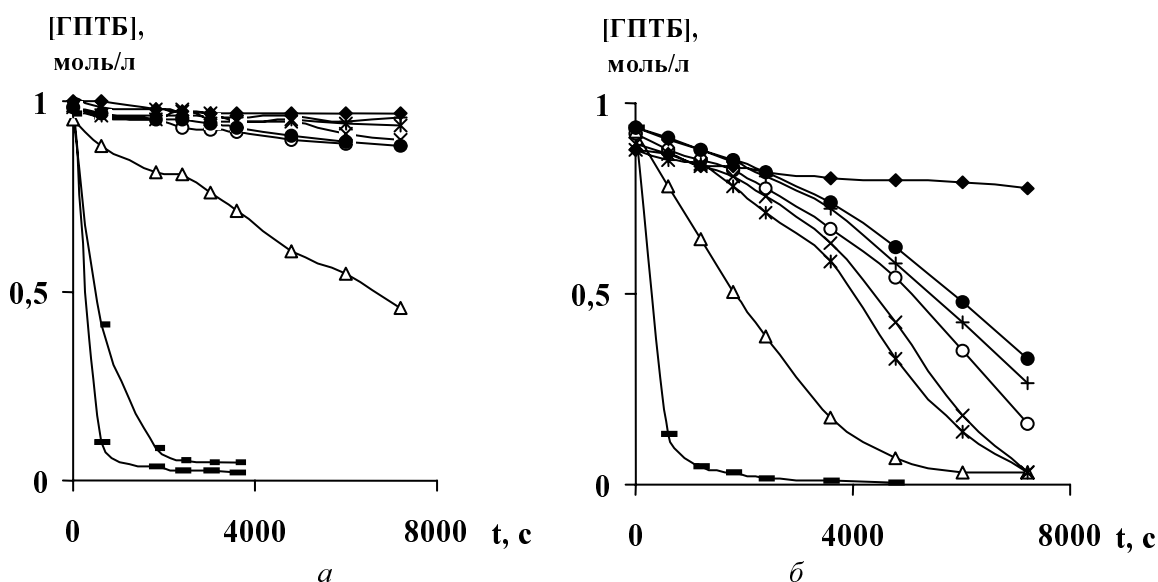


Рис. 2. Кінетичні криві витрати ГПТБ в присутності каталізаторів:
 TiB_2 (●); VB_2 (—); CrB_2 (Δ); ZrB_2 (×); NbB_2 (ж); MoB_2 (◄); HfB_2 (○); TaB_2 (+);
та без каталізатора (◆) при 383 К (а) і 393 К (б) ($[\text{кат}] = 8 \text{ г/л}$)

Необхідно відзначити, що процес розкладу ГПТБ має ознаки автокаталітичного, тобто спостерігається початковий індукційний період з подальшим прискоренням реакції. Такий ефект може мати кілька причин, а саме: а) наявність індукованого розкладу, якщо розклад ГПТБ радикальний; б) розчинність частини каталізатора і активність гомогенної форми каталізатора.

Відомо, що гетерогенні каталізатори під дією реакційного середовища можуть частково переходити у розчин. У випадку, коли активною є тільки гомогенна форма каталізатора, причиною різної активності досліджених сполук може бути різна концентрація гомогенної фази внаслідок різної розчинності цих сполук в реакційному середовищі. Для визначення вкладу гомогенної складової у цей процес, через час, який відповідає приблизно 10–20 % конверсії гідропероксиду, реакційну суміш охолоджували, відфільтровували від твердої

фази, а фільтрат знову нагрівали і продовжували процес. Це показано на рис. 3. Видно, що після відділення гетерогенної фази, швидкість витрати ГПТБ в реакційній суміші, в якій знаходився VB_2 , така сама, як і в присутності гетерогенної фази каталізатора. Це свідчить про те, що цей каталізатор легко під дією реакційної суміші переходить в гомогенний стан і гомогенна фаза є набагато активнішою від гетерогенної. Подібна активність гомогенної фази спостерігається і у випадку CrB_2 . А у випадку HfB_2 після відділення гетерогенної фази на початку спостерігається деякий індукційний період, після якого процес розвивається так само, як і в присутності твердого каталізатора. Набагато нижчу активність, порівняно з гетерогенною фазою, проявляють гомогенні фази Mo_2B_5 , W_2B_5 , HfB_2 і ZrB_2 .

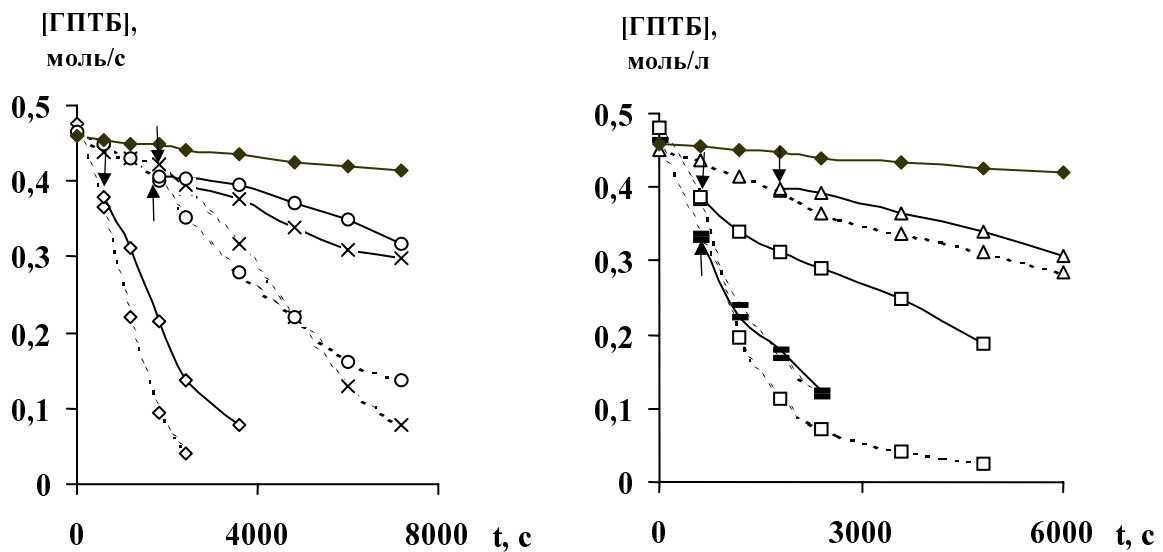


Рис. 3. Кінетичні криві витрати ГПТБ в присутності геометричної форми каталізаторів (пунктирні лінії) та їх гомогенної форми (суцільні лінії) при $T=355\text{ K}$: VB_2 (—); $T=375\text{ K}$: Mo_2B_5 (\square); $T=383\text{ K}$: CrB_2 (Δ); $T=393\text{ K}$: W_2B_5 (\diamond); ZrB_2 (\times); HfB_2 (\circ); без каталізатора (\blacklozenge). $[\text{кат}] = 8\text{ г/л}$ (Стрілками показано момент відділення гетерогенної форми каталізатора)

Таким чином, одержані дані з впливу боридів металів TiB_2 , HfB_2 , NbB_2 , TaB_2 , ZrB_2 , CrB_2 , MoB_2 , VB_2 , Mo_2B_5 , W_2B_5 на процес розкладу ГПТБ показали, що найактивнішими у цій реакції є VB_2 і Mo_2B_5 . Меншу активність проявляють MoB_2 , CrB_2 , і W_2B_5 , а TiB_2 , HfB_2 , NbB_2 , TaB_2 , ZrB_2 є порівняно малоактивними. Активність VB_2 і CrB_2 пов'язана найперше із сполуками, які перейшли у розчин. Вклад гомогенної фази інших каталізаторів в процес розкладу ГПТБ є значно меншим, ніж гетерогенної..

1. Лабоди И., Кораблев Л.И., Тавадян Л.А., Блюмберг Э.А. Каталитическая активность металлов в реакции разложения гидроперекиси третичного бутила // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. Вып. 2. С.371–375. 2. Сапунов В.Н., Диалл Х.М., Шарыкин В.Г., Лебедев Н.Н. Состав продуктов разложения гидроперекисей в присутствии соединений металлов переменной валентности // Нефтехимия. 1979. Т. 19. № 2. С. 220–224. 3. Sheldon R.A. Molybdenum-catalysed epoxidation of olefins with alkyl hydroperoxides // Recueil. 1973. Vol. 92. № 2. P.253–266. 4. Seiichiro Imamura, Tohru Nakai, Hiroyoshi Kanai, Tomoyasu Ito. Titanium sites of titania-silica mixed oxides for epoxidation activity and Lewis acidity // Catalysis Letters.

1994. Vol. 28. P.277–282. 5. Seiichiro Imamura, Tohru Nakai. Effect of tetrahedral Ti in titania-silica mixed oxides on epoxidation activity and Lewis acidity // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995. Vol. 91. № 8. P.1261–1266. 6. Milas N.A., Surgenor D.M. Studies in organic peroxides. VIII. *t*-butyl hydroperoxide and di-*t*-butyl peroxide // *J. Amer. Chem.Soc.* 1946. Vol.68. № 2. P.205–208. 7. Walling C., Heaton D. Radical formation in the reaction of *t*-butyl hydroperoxide with styrene // *J. Am. Chem. Soc.* 1965. Vol. 87. № 1. P.38–47.

УДК 678.746:744-11

А.Б. Годій, В.Є. Левицький, О.В. Суберляк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ

© Годій А.Б., Левицький В.Є., Суберляк О.В., 2000

Наведено результати досліджень адсорбційних властивостей макромолекул полівінілпіролідону (ПВП) на межі вінільний мономер — вода. Встановлено, що вони залежать від природи мономеру та впливають на кінетичні закономірності емульсійної полімеризації у цих системах.

The results of investigations the adsorptions properties of polyvinylpyrrolidone (PVP) macromolecules on the interface of vinyl monomer with water are given. It was established, that its depend on properties of vinyl monomers and influents on kinetic lows of emulsion polimerisation in this system.

Під час емульсійної полімеризації на перебіг процесу, а саме, на механізм зародження полімерних частинок та кінетичні закономірності суттєвий вплив мають міжфазні характеристики полімеризаційної системи [1]. Серед цих характеристик при наявності в полімеризаційній системі високомолекулярних поверхнево-активних речовин, в нашому випадку ПВП, підвищену увагу викликають явища, пов'язані з емульгуванням та стабілізацією емульсійних систем, а також можливістю проходження матричної полімеризації. У цей самий час вплив макромолекул ПВП на стійкість дисперсних систем, кінетичні закономірності полімеризації, очевидно, насамперед пов'язаний з їх адсорбцією на межі поділу фаз і властивостями міжфазних адсорбційних шарів, які при цьому формуються.

Характеристики адсорбційних шарів макромолекул ПВП на межі поділу вінільний мономер — вода значною мірою визначатимуться міжфазним натягом системи. В зв'язку з цим були проведені дослідження, спрямовані на встановлення міжфазного натягу залежно від концентрації ПВП у водному розчині та природи мономерної фази. Ізотерми міжфазного натягу показані на рис. 1.