

УДК 547.71.07

**З.М. Комаренська, Ю.Б. Трач, М.В. Никипанчук, Г.В. Романюк**  
 Національний університет “Львівська політехніка”, кафедра загальної хімії

## **ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ПРОЦЕС ГІДРОПЕРОКСИДНОГО ЕПОКСИДУВАННЯ ЕТИЛАЛІЛЕТИЛАКРИЛАТУ В ПРИСУТНОСТІ $\text{Mo}_2\text{V}$**

© Комаренська З.М., Трач Ю.Б., Никипанчук М.В., Романюк Г.В., 2000

**Досліджено вплив температури на процес гідропероксидного епоксидування етилалілетилакрилату в присутності  $\text{Mo}_2\text{V}$ .**

**The influence of temperature on epoxidation of ethylallylethylacrylate by tert-butyl hydroperoxide in the presence of  $\text{Mo}_2\text{V}$  is investigated.**

При дослідженні процесів окиснення олефінів та епоксидування, зокрема у присутності каталізаторів, як правило, на залежності швидкості окиснення від кількості каталізатора спостерігається область “насичення”. У роботі [1] цей ефект пояснюється тим, що в реакцію вступають не усі, а тільки активні молекули гідропероксиду. Кількість таких молекул є набагато меншою від кількості гідропероксиду введеного в реакційну суміш. Тому при певній концентрації каталізатора усі молекули активного гідропероксиду зв’язані в комплекс і збільшення кількості каталізатора не буде призводити до збільшення швидкості процесу. З іншого боку, якщо в реакцію вступають тільки активні молекули, тоді концентрація каталізатора, при якій настає “насичення”, повинна збільшуватись, при зростанні температури, що пов’язано зі збільшенням кількості активних молекул гідропероксиду при підвищенні температури.

Виходячи з цього, у цій роботі досліджено вплив кількості каталізатора, введеного в систему, на швидкість реакції епоксидування етилалілетилакрилату (ЕАЕА) гідропероксидом третбутилу (ГПТБ) у присутності  $\text{Mo}_2\text{V}$  як каталізатора при різних температурах.

Реакцію проводили в скляному термостатованому реакторі в атмосфері аргону при температурах 363–403 К. Як розчинник використовували толуол. За початок реакції брався момент введення каталізатора в суміш ЕАЕА, ГПТБ та толуолу. У цих умовах в реакційній суміші утворюється 2,3-епокси-2-етилпропілетилакрилат (епоксид). Кількість епоксиду, який утворюється, залежить від температури і кількості каталізатора введеного в реакційну суміш. При концентраціях каталізатора більших за 0,5 г/л селективність утворення епоксиду (розрахована на прореагований ГПТБ) становить більше 80 %. Додатковими дослідженнями встановлено, що при відсутності каталізатора реакція епоксидування не проходить і ГПТБ протягом 1 год в умовах реакції практично не витрачається.

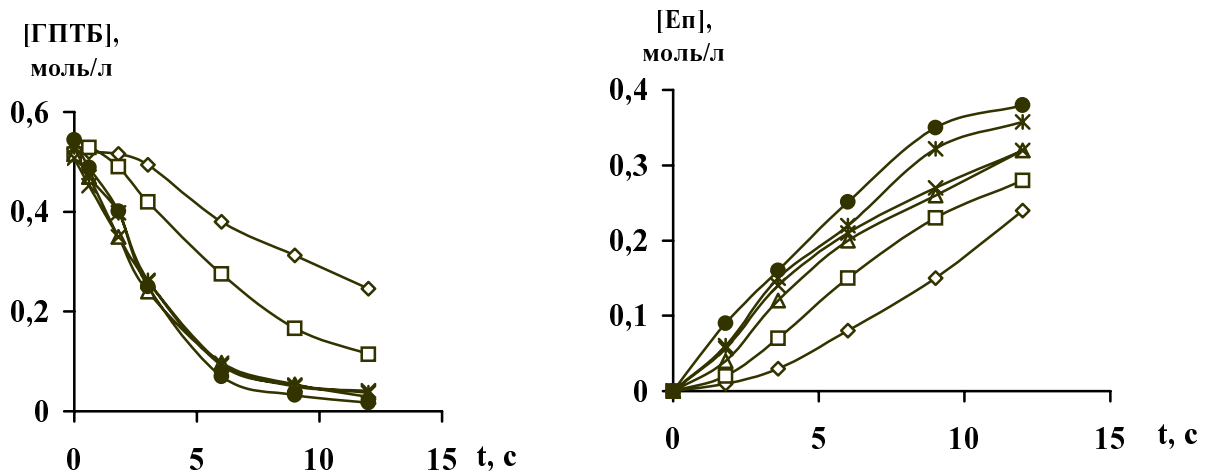
ГПТБ одержували за методикою [2]. ЕАЕА синтезували за реакцією Тіщенко з  $\alpha$ -етилакролеїну в присутності ізопропілату алюмінію як каталізатора. Толуол використовували марки “осч”, який додатково сушили металічним натрієм і переганяли. Каталізатор  $\text{Mo}_2\text{V}$  – реактивний препарат марки “ч”. 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 – 450 К. Витрата газу-носія гелію – 3,6 л/год.

Одержані дані проілюстровано на рис. 1–3 та у таблиці.

На рис. 1 показано залежність ефективної константи швидкості витрати ГПТБ, розрахованої за рівнянням першого порядку, а у таблиці – залежність конверсії ГПТБ досліджуваної реакції від кількості каталізатора при 373, 383 та 393 К. Як бачимо, при збільшенні концентрації каталізатора та температури ефективна константа швидкості та конверсія ГПТБ зростають. На кривих, зображених на рис. 1, спостерігаються дві ділянки. На першій (до концентрації каталізатора приблизно 2–4 г/л) константа швидкості зростає набагато сильніше, ніж на другій (після 2–4 г/л), на якій константа швидкості незначно зростає зі збільшенням кількості каталізатора. При вищій температурі константа на другій ділянці більше залежить від кількості каталізатора, ніж при нижчій. З даних, наведених у таблиці, видно, що при збільшенні кількості каталізатора більше ніж на 2 г/л конверсія ГПТБ змінюється незначно.

**Залежність конверсії ГПТБ (%) реакції епоксидування ЕАЕА ГПТБ  
в присутності  $\text{Mo}_2\text{V}$  від кількості каталізатора і температури  
(час реакції – 15 хв  $[\text{ГПТБ}]_0 = 0,5$  моль/л,  $[\text{ЕАЕА}]_0 = 2,2$  моль/л)**

| Т, К | [кат], г/л |     |     |    |    |    |    |    |
|------|------------|-----|-----|----|----|----|----|----|
|      | 0,1        | 0,2 | 0,5 | 1  | 2  | 4  | 8  | 16 |
| 373  | 9          | 11  | 14  | 16 | 38 | 43 | 51 | 64 |
| 383  | 15         | 33  | 50  | 61 | 75 | 74 | 75 | 76 |
| 393  | 41         | 55  | 68  | 75 | 83 | 90 | 91 | 94 |



*Рис. 1. Кінетичні криві витрати ГПТБ та нагромадження епоксиду в процесі епоксидування ЕАЕА при кількості каталізатора (г/л): 0,1 ( $\diamond$ ); 0,5 ( $\square$ ); 2 ( $\Delta$ ); 4 ( $\times$ ); 8 ( $\text{ж}$ ); 16 ( $\bullet$ ). ( $[\text{ЕАЕА}]_0 = 2,2$  моль/л,  $T = 393$  К)*

Кінетичні криві витрати ГПТБ та нагромадження епоксиду при різних кількостях введеного каталізатора, які показані на рис. 2, говорять про те, що в області слабкої залежності константи швидкості від кількості каталізатора кінетичні криві практично співпадають.

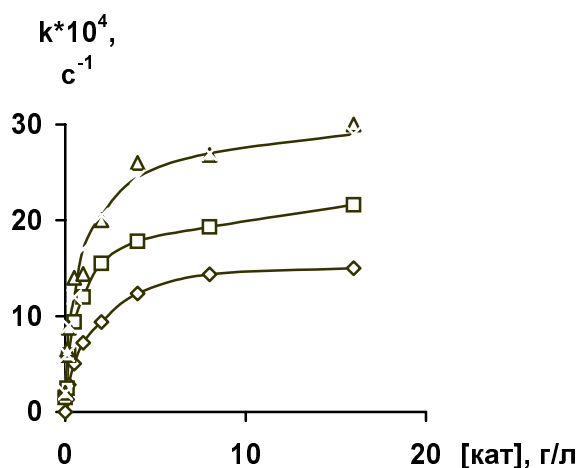


Рис. 2. Залежності константи швидкості реакції епоксидування ЕАЕА ГПТБ в присутності  $\text{Mo}_2\text{V}$  від концентрації каталізатора при  $T = 373 \text{ K}$  ( $\diamond$ );  $383 \text{ K}$  ( $\square$ );  $393 \text{ K}$  ( $\Delta$ ):  $([\text{ЕАЕА}]_0 = 2,2 \text{ моль/л}; [\text{ГПТБ}]_0 = 0,5 \text{ моль/л})$

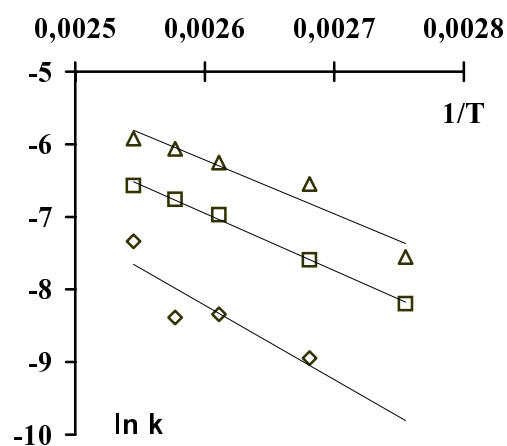


Рис. 3. Залежність  $\ln k_{\text{еф}}$  від  $1/T$  реакції епоксидування ЕАЕА ГПТБ при концентраціях каталізатора (г/л):  $0,1$  ( $\diamond$ );  $0,5$  ( $\square$ );  $8$  ( $\Delta$ ):  $([\text{ЕАЕА}]_0 = 2,2 \text{ моль/л}; [\text{ГПТБ}]_0 = 0,5 \text{ моль/л})$

На рис. 3 показано залежність ефективної константи швидкості реакції при концентраціях каталізатора  $0,1$ ;  $0,5$  та  $8$  г/л від температури в координатах  $\ln k_{\text{еф}} - 1/T$ , що дало можливість визначити енергію активації та передекспоненціального множника цього процесу. Температурні залежності константи швидкості при різних кількостях каталізатора становлять:

$$\text{при } [\text{кат}] = 0,1 \text{ г/л: } k_{\text{еф}} = 1,0 \cdot 10^8 \cdot \exp(-85000/RT)$$

$$\text{при } [\text{кат}] = 0,5 \text{ г/л: } k_{\text{еф}} = 7,3 \cdot 10^5 \cdot \exp(-65000/RT)$$

$$\text{при } [\text{кат}] = 8 \text{ г/л: } k_{\text{еф}} = 4,3 \cdot 10^5 \cdot \exp(-61000/RT)$$

Як бачимо, при найменшій кількості каталізатора енергія активації є більшою. Якщо враховувати, що при такій кількості каталізатора селективність є нижчою, ніж при вищих концентраціях, а енергія активації процесу некаталітичного розкладу ГПТБ є вищою, ніж процесу епоксидування [3], тоді вища енергія активації може бути пов'язана з більшим вкладом процесу некаталітичного розкладу ГПТБ у загальний процес витрати ГПТБ.

Необхідно відзначити, що криві залежності константи від кількості каталізатора мають нелінійний характер (рис. 1), що може бути пов'язано з наявністю на поверхні каталізатора води, яка є інгібітором цього процесу, як це спостерігалось в [4]. Внаслідок цього, чіткого переходу від першої ділянки до другої немає. Однак одержані дані показують, що тенденція зсуву переходу в область "насичення" при збільшенні температури все ж таки спостерігається і це може бути пов'язано із збільшенням кількості активних молекул ГПТБ при зростанні температури.

1. Кобозев Н.И. Обобщение теории промежуточных продуктов и скрытые формы катализа // Физ. химия. 1959. Т. 33. № 5. С.1002–1015. 2. 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. 3. Толстиков Г.А. Реакции гидроперекисного окисления. М., 1976. 4. Трач Ю.Б. Эпоксидирование этилаллилэтилакрилата гидропероксидом третичного бутила в присутствии парамolibдата аммония // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 1. С.1–6.