

УДК 544.4:66.094.39

## КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИКЛОПЕНТЕНА С ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

© 2015 г. А. Е. Мешечкина, Л. В. Мельник, Г. В. Рыбина, С. С. Среднев,  
Ю. А. Москвичев, А. С. Шевчук

Ярославский Государственный технический университет

E-mail: meshechkinaae@ystu.ru

Поступила в редакцию 24.10.2013 г.

Исследованы кинетические закономерности взаимодействия циклопентена (ЦП) с водным раствором пероксида водорода в условиях межфазного катализа. Найдены энергии активации последовательных стадий эпексидирования ЦП в 1,2-эпоксициклопентан и гидратации образовавшегося эпоксида в 1,2-циклопентандиол, определены порядки реакций по реагентам. Предложена математическая модель процесса, адекватно описывающая имеющиеся экспериментальные данные во всем исследованном интервале концентраций реагентов.

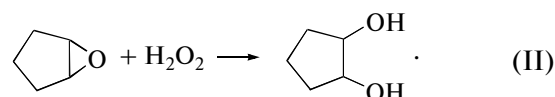
**Ключевые слова:** циклопентен, пероксид водорода, 1,2-эпоксициклопентан, 1,2-циклопентандиол, межфазный катализ, кинетика, скорость реакции, математическая модель.

DOI: 10.7868/S0028242114030083

В настоящее время в промышленном масштабе реализованы процессы эпексидирования олефинов кислородом, органическими гидропероксидами, надкислотами, и все большее распространение в качестве окислителя получает пероксид водорода. Это вызвано тем, что пероксид водорода является эффективным и экологически чистым окислителем, а продуктом его восстановления является вода. В 80-х гг. 20 в. впервые был предложен метод окисления ненасыщенных соединений разбавленным водным раствором пероксида водорода с использованием гетерополисоединений вольфрама и фосфора в сочетании с межфазным катализом [1], и с тех пор количество исследований в этой области с каждым годом растет [2–5].

Кислородсодержащие соединения ЦП – эпоксид, спирты, карбонильные соединения и др. – находят применение в синтезе высокомолекулярных соединений, душистых веществ, фармацевтических и бактерицидных препаратов [6, 7]. Нами разработан способ окисления ЦП водным раствором пероксида водорода [8], позволяющий на одной установке получить с высоким (более 95%) выходом либо 1,2-эпоксициклопентан, либо 1,2-циклопентандиол. Найдены способы изменения соотношения скоростей реакций окисления ЦП (I) и гидратации образовав-

шегося эпоксида (II), и тем самым возможность регулировать направление процесса:



Каталитический комплекс, используемый в процессе, формируется прямо в реакционной смеси при смешении солей вольфрама, фосфорной кислоты, катализатора межфазного переноса (МФК) в мольном соотношении 1 : 1 : 0.36 и пероксида водорода. В качестве растворителя для органической фазы применяются галогеналканы или ароматические углеводороды, а пероксид водорода взят в небольшом избытке по отношению к ЦП (1.3 : 1) для более полной конверсии олефина. Данный способ отличается мягкими условиями синтеза, простотой аппаратного оформления и высокими выходами целевых продуктов [8].

Цель данной работы – изучение кинетических закономерностей и получение математической модели процесса взаимодействия ЦП с водным раствором пероксида водорода в присутствии каталитической системы из вольфрамата натрия и фосфорной кислоты в сочетании с катализатором межфазного переноса.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы и реагенты.** ЦП (ОАО “НИИ Яр-синтез”) очищен ректификацией (98%). Растворитель – ксилол нефтяной (ГОСТ 9410-78), очищен серной кислотой и осушен ректификацией. Пероксид водорода 35%-ный водный (х.ч., ГОСТ 177-88), вольфрамат натрия дигидрат (ч.д.а., ГОСТ 18 289-78), фосфорная кислота 80% (х.ч., ГОСТ 6552-80), катализатор межфазного переноса Adogen 464 (98%, Aldrich) использовались без предварительной подготовки.

**Методика проведения эксперимента.** В термостатированный стеклянный реактор объемом 50 см<sup>3</sup>, снабженный механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и устройством для отбора проб, вносили заранее приготовленную отдельно водную фазу (вольфрамат натрия, фосфорная кислота, пероксид водорода, вода) с установленным значением pH и органическую фазу (катализатор межфазного переноса, ксилол и ЦП). Значение pH водной фазы устанавливали с помощью добавления 30% растворов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или NaOH. Отсчет времени реакции вели от начала перемешивания.

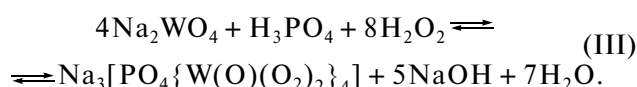
За ходом реакции наблюдали по превращению пероксида водорода (иодометрическим методом) и накоплению эпоксида (взаимодействием с хлорной кислотой) в реакционной смеси [9]. Содержание ЦП определяли бром-бромидным методом (метод Кауфмана) [9], 1,2-циклопентандиола – методом ГЖХ (хроматограф CHROM5 с пламенно-ионизационным детектором; стеклянная колонка длиной 1.5 м и внутренним диаметром 3 мм; сорбент – 15% полиэтиленгликоля 20М, нанесенного на хроматон N-AW-DMCS; температура колонки программировалась изотермическими участками при 65°C (2 мин), при 100°C (4 мин) и при 195°C (8 мин), скорость подъема температуры 20°C/мин; скорость расхода газа-носителя (азота) 30 см<sup>3</sup>/мин, диаграммной ленты – 240 мм/ч; внутренний стандарт – гексанол-1). Отбор проб вели из общей реакционной массы при интенсивном перемешивании. Показано, что способ отбора проб – из общей реакционной массы или отдельно из каждой фазы – не оказывает влияния на получаемые результаты.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс взаимодействия ЦП с водным раствором пероксида водорода проходит в двухфазной системе “жидкость–жидкость”, соотношение скоростей реакций окисления и гидратации регулируется путем изменения кислотности водной фазы. При pH водной фазы, равном 2.5, 1,2-эпоксициклопентан получается с выходом более 94%, потому что скорость реакции его гидратации (II) очень мала, тогда как при уменьшении pH до 1.5 гидра-

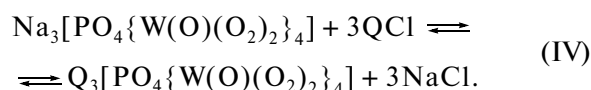
тация эпоксида сильно ускоряется, и выход 1,2-циклопентандиола увеличивается до 95%. Конверсия ЦП в обоих случаях более 98% [8].

Существуют разные точки зрения на то, где именно происходит реакция эпоксициклирования (I): на границе раздела фаз или же во всем объеме органической фазы. Опираясь на данные, изложенные в работе [2], было сделано предположение, что передача кислорода на двойную связь олефина проходит в органической фазе, но не непосредственно из пероксида водорода, а из каталитического пероксокомплекса, образующегося в водной фазе в начальный момент времени по реакции:



Данное уравнение не отображает в полной мере истинное состояние образования пероксогетерополисоединений в системе, но приведенный комплекс состава PW<sub>4</sub> является преобладающим [5].

В органическую фазу, где проходит реакция эпоксициклирования ЦП, каталитический комплекс переносится с помощью липофильного катализатора межфазного переноса:

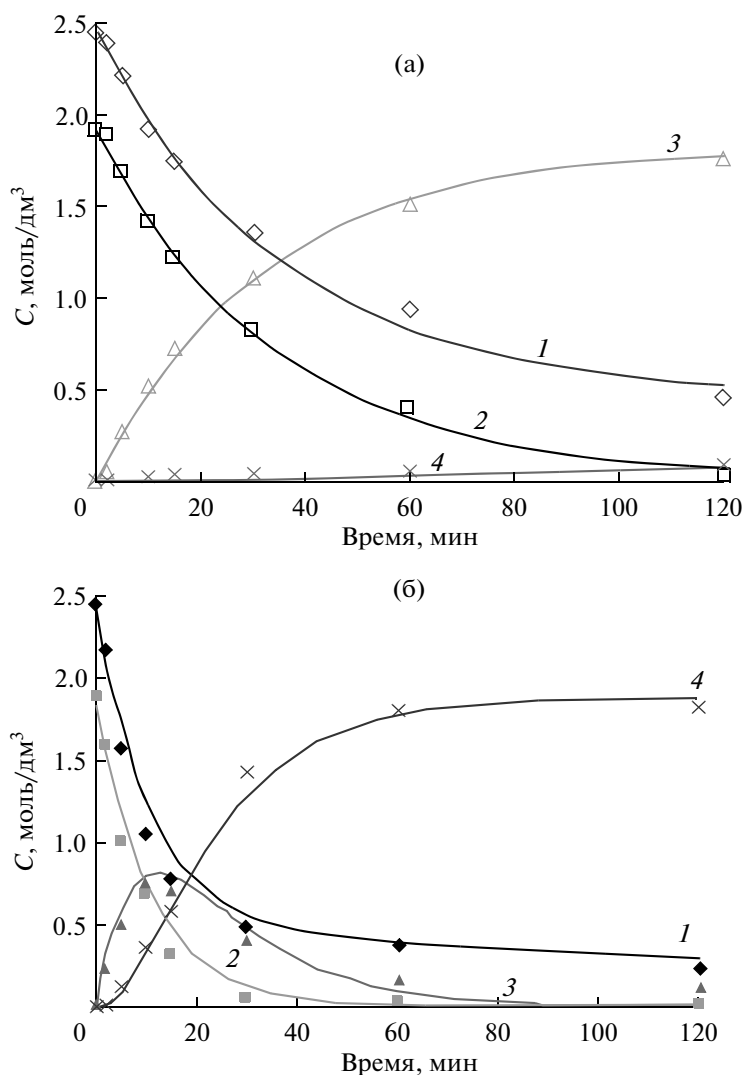


Каталитический комплекс, обедненный активным кислородом после окисления ЦП, восстанавливает свою активность при контакте с пероксидом водорода. Анализы показали, что содержание активного кислорода пероксокомплекса в органической фазе постоянно во время реакции и составляет 0.5–0.6% в расчете на пероксид водорода, что соответствует представленному составу катализатора.

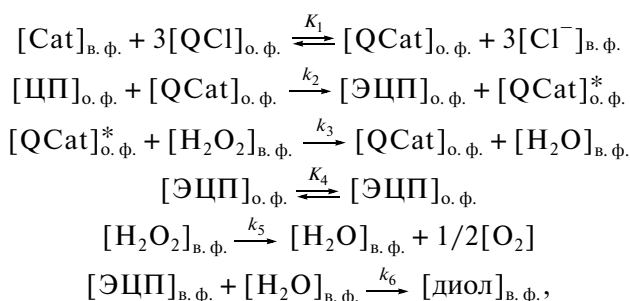
Было изучено влияние скорости перемешивания на скорость реакции (I) и установлено, что при интенсивности перемешивания более 250 об/мин скорость реакции остается постоянной. Следовательно, эпоксициклирование ЦП протекает в кинетической области в органической фазе. Дальнейшие исследования проводили при скорости перемешивания 400 об/мин. Показано, что продукты реакций (I) и (II) – 1,2-эпоксициклопентан и 1,2-циклопентандиол – не оказывают влияния на скорость реакции окисления, которая описывается уравнением первого порядка до полной конверсии реагентов. Также в системе возможна побочная реакция разложения пероксида водорода.

Типичные кинетические кривые для случаев, когда pH водной фазы равно 2.5 или 1.5, представлены на рис. 1а, б.

Взаимодействие ЦП с водным раствором пероксида водорода в условиях межфазного катализа может быть представлено следующей схемой:



**Рис. 1.** Типичные кинетические кривые расходования реагентов и накопления продуктов при взаимодействии циклопентена с водным раствором пероксида водорода. Растворитель ксилол; объемное отношение водная фаза: органическая фаза = 1.6 : 1; начальные концентрации в общем объеме, моль/дм<sup>3</sup>: циклопентен 1.91, пероксид водорода 2.45, вольфрамат натрия 0.037; молярное соотношение Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : Adogen 464 = 1 : 1 : 0.36; (а) 50°C; pH водной фазы 2.5; (б) 60°C; pH водной фазы 1.5; 1 – пероксид водорода, 2 – ЦП, 3 – 1,2-эпоксидциклопентан, 4 – 1,2-циклопентандиол; точки – экспериментальные данные; линии – расчетные данные.



где  $K_1, K_4$  – константы равновесия (экстракции);  $k_2, k_3, k_5, k_6$  – константы скорости соответствующих стадий, дм<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>, дм<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>, мин<sup>-1</sup> и дм<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup> соответственно;  $[\text{QCl}]_{\text{о. ф.}}$ ,

$[\text{Cat}]_{\text{в. ф.}}$ ,  $[\text{QCat}]_{\text{о. ф.}}$ ,  $[\text{QCat}]_{\text{о. ф.}}^*$  – концентрации катализатора межфазного переноса и каталитического комплекса в водной и органической фазах соответственно (символом (\*) отмечен комплекс, обедненный активным кислородом), моль/дм<sup>3</sup>;  $[\text{ЦП}]_{\text{о. ф.}}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{в. ф.}}$ ,  $[\text{ЭЦП}]_{\text{о. ф.}}$ ,  $[\text{ЭЦП}]_{\text{в. ф.}}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{в. ф.}}$ ,  $[\text{диол}]_{\text{в. ф.}}$  – концентрации ЦП, пероксида водорода, 1,2-эпоксидциклопентана, воды и 1,2-циклопентандиола в соответствующих фазах, моль/дм<sup>3</sup>.

Нами были приняты следующие допущения: 1) константа скорости реакции восстановления активности пероксокомплекса  $k_3$  настолько велика, что не оказывает влияния на скорости других реакций, поэтому эта реакция не учитыва-

лась; 2) реакция гидратации (II) проходит в водной фазе, куда согласно растворимости переходит 1,2-эпоксидциклопентан, в большом избытке воды, поэтому концентрация воды была принята постоянной и включена в константу скорости  $k_6$ , т.е.  $k_{6\text{эф}}$ ; 3) реакция гидратации (II) является кислотно-каталитической и ее скорость зависит от концентрации ионов водорода, но т.к. нами были рассмотрены два случая, когда эта концентрация была постоянной (рН водной фазы равно 2.5 для получения эпоксида и 1,5 для синтеза диола), то концентрация ионов водорода также была включена в константу скорости  $k_{6\text{эф}}$ .

Исходя из представленной схемы превращений составлена система дифференциальных уравнений (1–4), описывающих расход реагентов и накопление продуктов реакции в расчете на общий объем реакционной смеси:

$$\frac{d[\text{ЦП}]}{dt} = -k_2[\text{ЦП}][\text{QCat}], \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{ЦП}]}{dt} - k_5[\text{H}_2\text{O}_2], \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{ЭЦП}]}{dt} = k_2[\text{ЦП}][\text{QCat}] - k_{6\text{эф}}[\text{ЭЦП}], \quad (3)$$

$$\frac{d[\text{диола}]}{dt} = k_6[\text{ЭЦП}][\text{H}_2\text{O}] = k_{6\text{эф}}[\text{ЭЦП}]. \quad (4)$$

Лимитирующей стадией процесса образования 1,2-эпоксидциклопентана является реакция эпоксициклопентана активным пероксокомплексом. Концентрация пероксокомплекса [QCat] в органической фазе в установившемся стационарном состоянии является постоянной и определяется величиной константы экстракции  $K_1$ .

В [2, 10] показано, что при использовании катализатора межфазного переноса Adogen 464 каталитический комплекс практически полностью переходит в органическую фазу после образования и остается там во время реакции и после ее окончания.

Выражение для константы  $K_1$  записывается следующим образом:

$$K_1 = \frac{[\text{QCat}]_{\text{о.ф.}} [\text{Cl}^-]_{\text{в.ф.}}^3}{[\text{Cat}]_{\text{в.ф.}} [\text{QCl}]_{\text{о.ф.}}^3}. \quad (5)$$

Текущая концентрация катализатора межфазного переноса в органической фазе определяется разницей между его начальной концентрацией и тем количеством, которое пошло на образование комплекса по реакции (IV):  $[\text{QCl}]_{\text{о.ф.}} = [\text{QCl}]_{\text{о.ф.}} - 3[\text{QCat}]_{\text{о.ф.}}$ .

Текущая концентрация ионов  $\text{Cl}^-$  в водной фазе пропорциональна концентрации каталитического комплекса в органической с учетом объем-

ного соотношения органической и водной фаз:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{в.ф.}} = 3[\text{QCat}]_{\text{о.ф.}} \left( \frac{V_{\text{о.ф.}}}{V_{\text{в.ф.}}} \right).$$

Концентрация каталитического комплекса в водной фазе зависит от исходной концентрации вольфрамата натрия, который взят в недостатке по отношению к другим компонентам, образующим комплекс, с учетом стехиометрии реакции

$$(III): [\text{Cat}]_{\text{в.ф.}} = \frac{1}{4}[\text{W}_0]_{\text{в.ф.}}$$

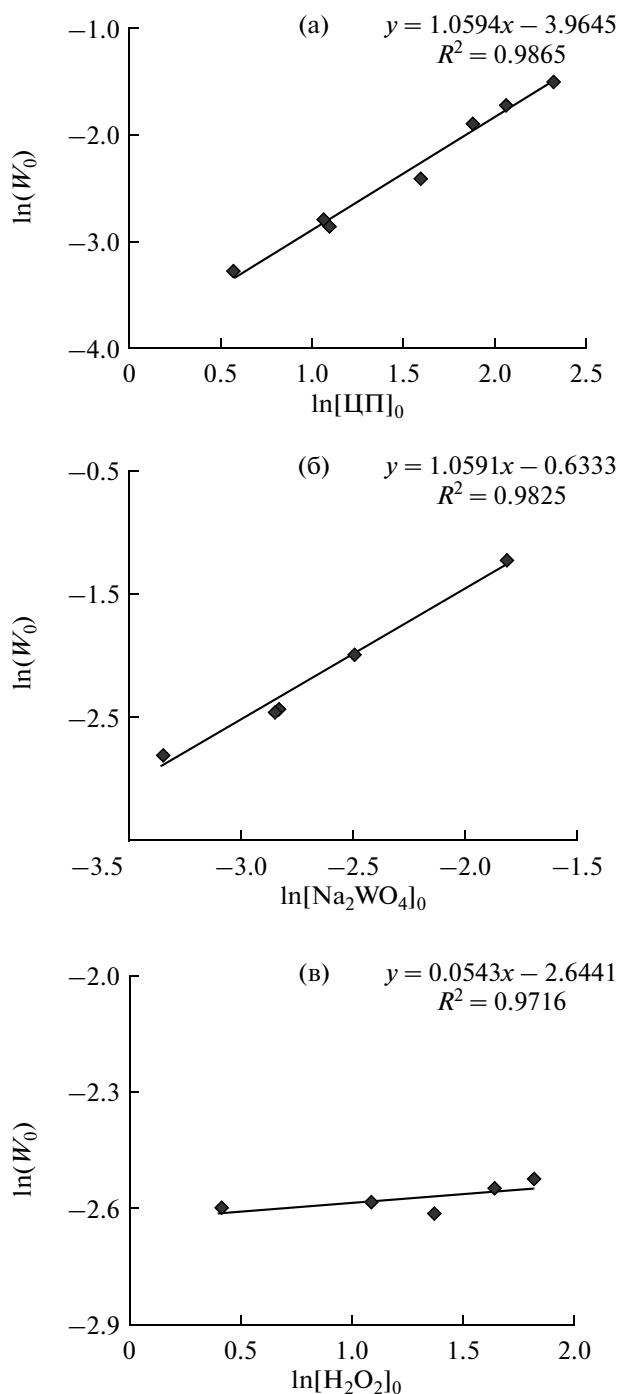
После преобразований уравнения (5) константу  $K_1$  можно выразить через начальные концентрации вольфрамата натрия и катализатора межфазного переноса, а также текущую концентрацию каталитического комплекса в виде:

$$K_1 = \frac{108 \left( \frac{V_{\text{о.ф.}}}{V_{\text{в.ф.}}} \right)^3 [\text{QCat}]_{\text{о.ф.}}^4}{([\text{QCl}]_{\text{о.ф.}} - 3[\text{QCat}]_{\text{о.ф.}})^3 [\text{W}_0]_{\text{в.ф.}}}. \quad (6)$$

Для подбора констант в приведенных уравнениях (1–4) использовались два массива экспериментальных данных по взаимодействию ЦП с водным раствором пероксида водорода: первый – при температуре 50°C и рН водной фазы 2.5, второй – при температуре 60°C и рН водной фазы 1.5.

Концентрацию катализатора (вольфрамата натрия) в водной фазе варьировали от 0.028 до 0.177 моль/дм<sup>3</sup> при сохранении соотношения  $\text{Na}_2\text{WO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{МФК} = 1 : 1 : 0.36$ . Начальная концентрация пероксида водорода изменялась в интервале от 1.52 до 6.18 моль/дм<sup>3</sup> водной фазы, а ЦП в органической фазе от 1.78 до 10.24 моль/дм<sup>3</sup> (реакция без растворителя), при постоянстве концентраций остальных веществ. Определение частных порядков реакций (I) и (II) осуществляли по изменению начальных скоростей в зависимости от начальных концентраций исследуемых веществ при постоянстве остальных параметров и концентраций.

Полученные данные показывают, что частные порядки по ЦП и катализатору (рис. 2а, 2б) равны единице, по пероксиду водорода – близкий к нулю порядок (рис. 2в). Последнее указывает, что истинным окисляющим агентом является не сам пероксид водорода, а активный каталитический интермедиат, переносимый из водной фазы в органическую при помощи катализатора межфазного переноса. Проведенные исследования по влиянию значения рН водной фазы на термокаталитический распад пероксида водорода показали, что в присутствии каталитического комплекса  $\text{Q}_3[\text{PO}_4\{\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2\}_4]$  при 50°C и значении рН ниже 3 константа скорости распада пероксида водорода не превышает 0.001 мин<sup>-1</sup>.



**Рис. 2.** Зависимость начальной скорости реакции эпоксициклопентана ЦП водным пероксидом водорода от начальных концентраций реагентов. Температура 50°C; растворитель ксилол; pH водной фазы 2.5. Изменение начальных концентраций: (а) – циклопентена; (б) катализатора; (в) – пероксида водорода.

При pH водной фазы, равном 1.5, и температуре 60°C был определен порядок реакции (II) по эпоксициклопентану в интервале концентраций 1,2-эпоксициклопентана от 2.62 до 6.94 моль/дм<sup>3</sup> органиче-

ской фазы, равный единице. Показано, что реакция гидратации 1,2-эпоксициклопентана (II) протекает в водной фазе, а распределение эпоксида между фазами определяется общим его содержанием в реакционной массе и растворимостью в воде. Порядок реакции по эпоксициклопентану, равный единице, говорит, что переход эпоксида в водную фазу осуществляется намного быстрее, чем его взаимодействие с водой, и не оказывает влияния на скорость реакции гидратации, поэтому константа экстракции 1,2-эпоксициклопентана из водной фазы в органическую  $K_4$  в расчетах нами не учитывалась.

Константу экстракции  $K_1$  вычисляли, исходя из найденного в органической фазе содержания пероксогрупп (т.е. комплекса  $Q_3[PO_4\{W(O)(O_2)_2\}_4]$ ), она имеет величину 63700 и практически не зависит от температуры в исследуемом интервале от 30 до 70°C. Дальнейшие расчеты и подбор констант скоростей стадий велись с использованием этого значения.

Расчет и подбор констант в уравнениях (1–4) вели, задаваясь широким пределом варьирования искомых величин, с минимизацией квадратичного отклонения экспериментальных и расчетных значений. В качестве начального приближения были заданы константы скорости, найденные графо-аналитическим путем.

В интервале температур от 30 до 70°C были найдены энергии активации реакций (I) и (II), составившие 65.9 кДж/моль и 64.0 кДж/моль соответственно. Рассчитанные по уравнению Эйринга энтропии активации также оказались близки по значению: –107 и –110 Дж/(моль К) для реакций эпоксициклопентана и гидратации соответственно.

Полученные константы приведены в таблице, а на рис. 1а, б можно видеть соответствие экспериментальных и рассчитанных согласно полученной модели кинетических кривых расходов реагентов и накопления продуктов для процессов получения 1,2-эпоксициклопентана и 1,2-циклопентандиола.

Адекватность полученной модели проверялась с помощью критерия Фишера. Дисперсию воспроизводимости определяли по данным пяти параллельных опытов, дисперсию адекватности – по всем компонентам и по всем экспериментальным точкам в контрольных опытах. Полученные значения критерия Фишера: 0.71 – для процесса получения 1,2-эпоксициклопентана при pH водной фазы 2.5; 1.25 – для получения 1,2-циклопентандиола при pH 1.5. Оба критерия меньше табличного, равного 5.75 для вероятности 0.05 и числа степеней свободы 25 и 4 соответственно.

Таким образом, полученная математическая модель адекватно описывает процесс взаимодействия ЦП с водным раствором пероксида водорода в условиях межфазного катализа при pH вод-

Кинетические параметры взаимодействия ЦП с водным раствором пероксида водорода

| Параметр   | Температура 50°C; pH водной фазы 2.5 | Температура 60°C; pH водной фазы 1.5 |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| $K_1$  | $(63.7 \pm 1.5) \times 10^3$         |                                      |
| $k_2$ , $\text{дм}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ | $2.41 \pm 0.01$                      | $9.97 \pm 0.03$                      |
| $k_5$ , $\text{мин}^{-1}$                                | $(0.50 \pm 0.03) \times 10^{-3}$     | $(1.20 \pm 0.04) \times 10^{-3}$     |
| $k_{6\text{эф}}$ , $\text{мин}^{-1}$                     | $(0.09 \pm 0.01) \times 10^{-3}$     | $(78.0 \pm 2.5) \times 10^{-3}$      |
| $E_{\text{акт(I)}}$ , кДж/моль                           | $65.9 \pm 4.0$                       |                                      |
| $E_{\text{акт(II)}}$ , кДж/моль                          | $64.0 \pm 2.7$                       |                                      |
| $S_{\text{акт(I)}}$ , Дж/(моль К)                        | $-107 \pm 8$                         |                                      |
| $S_{\text{акт(II)}}$ , Дж/(моль К)                       | $-110 \pm 10$                        |                                      |

ной фазы 2.5 и 1.5 во всем исследованном интервале концентраций реагентов и катализатора. Модель может быть использована для технологических расчетов процессов получения 1,2-эпоксидциклопентана или 1,2-циклопентандиола из ЦП и пероксида водорода.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Venturello C., D'Aloisio R. // J. Org. Chem. 1988. V. 53. P. 1553.
2. Довганюк Т.В., Беренцевейг В.В., Караханов Э.А., Борисенко А.А. // Нефтехимия. 1990. Т. 30. № 5. С. 602 // Petrol. Chemistry. 1990. V. 30. P. 602.
3. Тимофеева М.Н., Пай З.П., Толстиков А.Г., Кустова Г.Н., Селиванова Н.В., Бердникова П.В., Брыляков К.П., Шангина А.Б., Уткин В.А. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2003. № 2. С. 458.
4. Wang M., Huang T. // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. P. 675.
5. Mizuno N., Yamaguchi K., Kamata K. // Coordination Chemistry reviews. 2005. № 249. P. 1944.
6. Касьян Л.И., Сеферова М.Ф., Оковитый С.И. Алициклические эпоксидные соединения. Методы синтеза. Днепропетровск: Изд-во Днепропетровского ун-та, 2003. с. 208.
7. Snider V.B., Liu T. // J. Org. Chem. 1999. V. 64. P. 1088.
8. Мельник Л.В., Мешечкина А.Е., Рыбина Г.В., Среднев С.С., Москвичев Ю.А., Козлова О.С. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 5. С. 348 // Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. № 5. P. 313.
9. Сиггиа С., Ханна Г. Количественный анализ по функциональным группам. М.: Химия, 1983. С. 672.
10. Мешечкина А.Е., Мельник Л.В., Рыбина Г.В., Среднев С.С., Шевчук А.С. // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85. № 4. С. 646.