

УДК 547.71.07

Влияние фазового состава борида молибдена на его каталитические свойства в процессе эпокси́дирования октена-1 *трет*-бутилгидропероксидом

М. В. Никипанчук¹, З. М. Комаренская¹, М. О. Жукровская²

¹ Национальный университет «Львовская политехника»
ул. С. Бандеры, 12, Львов 79013, Украина. E-mail: zkomaren@gmail.com

² Львовский институт медсестринства и лабораторной медицины им. Андрея Крупинского
ул. Дорошенка, 70, Львов 79013, Украина

Показано, что протекание реакции эпокси́дирования октена-1 трет-бутилгидропероксидом в присутствии Mo₂V сопровождается образованием на его поверхности аморфной кислородсодержащей фазы. Установлено, что именно образовавшаяся фаза катализирует реакцию, определяет ее скорость и селективность.

Ключевые слова: борид молибдена, катализатор, активация, эпокси́дирование, октен-1, *трет*-бутилгидропероксид.

Ранее было показано [1—6], что в присутствии боридов молибдена октен-1 и этилаллилэтилакрилат легко эпокси́дируются *трет*-бутилгидропероксидом с селективностью более 90 %. Каталитическая активность этих боридов во времени увеличивается, и это изменение описывается топокинетическим уравнением Аврама — Ерофеева. В работе [7] на основании закономерностей изменения активности катализатора во времени сделано предположение, что процесс активации катализатора состоит по крайней мере из двух стадий — стадии зародышеобразования и стадии формирования на поверхности новой активной фазы катализатора. В работе [8] на основании результатов рентгенофазового анализа и рентгеновского микроанализа образцов катализатора MoV до и после реакции эпокси́дирования октена-1 *трет*-бутилгидропероксидом установлено, что в период активации происходит изменение фазового состава борида молибдена, а также образование новой кислородсодержащей фазы. Эти данные не дают возможности однозначно утверждать, что является причиной изменения активности катализатора и селективности образования эпокси́да во времени — изменение его фазового состава или образование на поверхности новой кислородсодержащей фазы.

С целью выяснения этого вопроса в настоящей работе методом рентгенофазового анализа и рент-

геновского микроанализа исследованы состав катализатора Mo₂V до и после его использования в реакции эпокси́дирования октена-1 *трет*-бутилгидропероксидом в толуоле и закономерности изменения его активности и селективности образования эпокси́да во времени в условиях реакции таких же, как и в случае с MoV [8].

Октен-1 (Ок) и *трет*-бутилгидропероксид (ГПТБ) получали, очищали и контролировали степень очистки по методикам [7]. Растворитель толуол марки «ч.» дополнительно сушили металлическим натрием и очищали ректификацией.

Реакцию эпокси́дирования октена-1 *трет*-бутилгидропероксидом проводили в стеклянном реакторе объемом 25 мл с термостатом для поддержания постоянной температуры, снабженном магнитной мешалкой, обратным холодильником и устройством для отбора проб. Кинетический режим процесса (независимость от скорости вращения мешалки, объема реактора) обеспечивался при скорости вращения мешалки более 900 об/мин. В реактор загружали реагенты и растворитель общим объемом 10 мл, смесь при перемешивании нагревали до реакции и вводили катализатор. Момент ввода катализатора принимали за начало реакции. Пробы реакционной смеси объемом 0,2 мл отбирали через определенные промежутки времени и анализировали их на

Таблица 1

Кристаллографические характеристики фаз в образцах катализатора

Фаза	Структурный тип	Пространственная группа	Периоды элементарной ячейки, нм			Литература
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Mo ₂ V	CuAl ₂	<i>I4/mcm</i>	0,5543	—	0,4735	[10]
Mo ₂ V до реакции			0,5545	—	0,4737	Настоящая работа
Mo ₂ V после реакции			0,5543	—	0,4735	Настоящая работа

содержание гидропероксида и эпоксида. Содержание гидропероксида в реакционной смеси определяли методом иодометрического титрования тиосульфатом натрия [9], а содержание эпоксида — хроматографически [1]. Отдельными опытами установлено, что наличие в реакционной смеси гидропероксида и второго продукта реакции — третбуанола не влияет на точность хроматографического определения количества эпоксида. Эпоксид, используемый для изучения его влияния на скорость реакции, выделяли из реакционной среды путем вакуумной перегонки и очищали ректификацией.

Экспериментальное значение селективности образования эпоксида рассчитывали как отношение количества образовавшегося эпоксида, определяемого хроматографически в реакционной смеси, к количеству израсходованного за это же время гидропероксида. Скорости расходования гидропероксида и образования эпоксида определяли методом построения касательных к кинетическим кривым расходования трет-бутилгидропероксида и накопления эпоксида.

Катализатор Mo₂V с удельной поверхностью 0,22 м²/г квалификации «ч.» использовали без дополнительной обработки.

Степень активации катализатора (α) по ходу реакции рассчитывали по данным изменения скорости расходования гидропероксида [7] из соотношения

$$\alpha = \frac{\frac{w_t}{[\text{ГПТВ}]_t} - \frac{w_0}{[\text{ГПТВ}]_0}}{\frac{w_{\max}}{[\text{ГПТВ}]_{\max}} - \frac{w_0}{[\text{ГПТВ}]_0}},$$

где w_0 , w_t и w_{\max} соответственно начальная, текущая и максимальная скорость расходования гидропероксида; $[\text{ГПТВ}]_0$, $[\text{ГПТВ}]_t$ и $[\text{ГПТВ}]_{\max}$ — концентрации гидропероксида соответственно начальная, текущая и в точке максимальной скорости реакции;

$\frac{w_t}{[\text{ГПТВ}]_t}$, $\frac{w_{\max}}{[\text{ГПТВ}]_{\max}}$ — соответственно начальное,

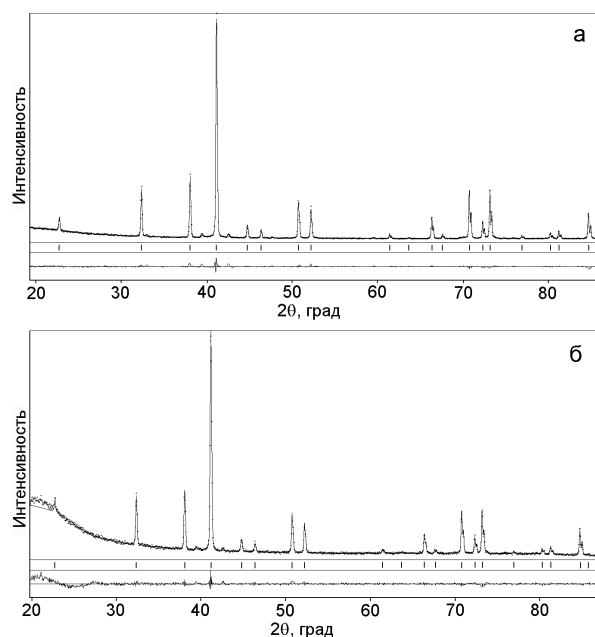


Рис. 1. Рентгеновский фазовый анализ дифрактограмм катализатора до (а) и после (б) реакции.

текущее и максимальное значение приведенной скорости реакции расходования гидропероксида.

Фазовый состав катализатора Mo₂V до и после реакции определяли рентгеноструктурным методом на дифрактометре ДРОН-2 (Россия), CuK α -излучение. Рентгеновский микроанализ образца катализатора до и после реакции проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа-микроанализатора РЭММА-102-02 («Сумь», Украина).

На рис. 1, а, б и в табл. 1 представлены результаты рентгенофазового анализа исходного и отработанного в реакции эпоксида образцов борид молибдена — Mo₂V. Полученные данные свидетельствуют, что как исходный (рис. 1, а), так и отработанный (рис. 1, б) катализатор содержат одни и те же дифракционные пики, соответствующие одной кристаллической фазе Mo₂V.

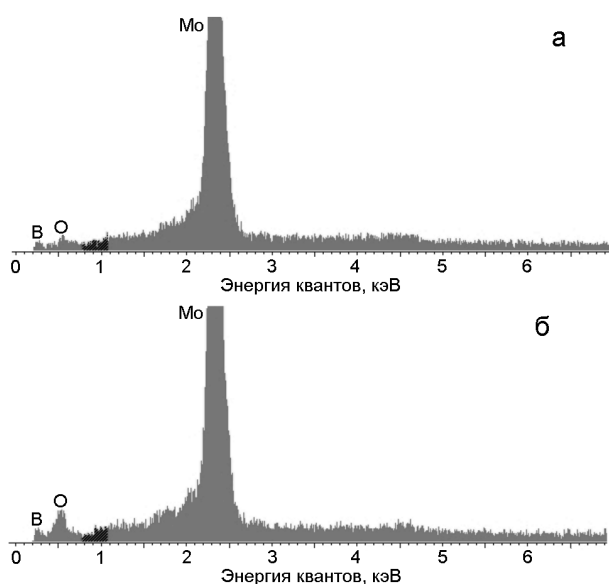


Рис. 2. Результаты рентгеновского микроанализа образца Mo_2V до (а) и после (б) реакции.

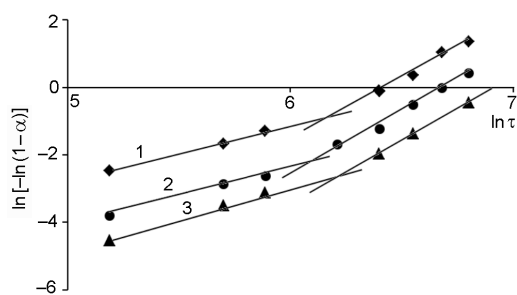


Рис. 3. Графическое решение уравнения Аврами — Ерофеева для реакции расходования ГПТБ в присутствии октена-1 при $T = 360 \text{ K}$: 1 — $[\text{Кат}]_0 = 1 \text{ г/л}$, $[\text{ГПТБ}]_0 = 0,5 \text{ моль/л}$, $[\text{Ок}]_0 = 2,5 \text{ моль/л}$, $[\text{ТБС}]_0 = 0,1 \text{ моль/л}$; 2 — $[\text{Кат}]_0 = 1 \text{ г/л}$, $[\text{ГПТБ}]_0 = 0,5 \text{ моль/л}$, $[\text{Ок}]_0 = 2,5 \text{ моль/л}$; 3 — $[\text{Кат}]_0 = 1 \text{ г/л}$, $[\text{ГПТБ}]_0 = 0,5 \text{ моль/л}$, $[\text{Ок}]_0 = 2,5 \text{ моль/л}$, $[\text{ЕО}]_0 = 0,2 \text{ моль/л}$.

Кристаллографические характеристики (табл. 1) фазы катализатора до и после реакции совпадают и соответствуют литературным данным [10] для Mo_2V . Однако на дифрактограмме образца катализатора, использованного в реакции эпоксирирования (рис. 1, б), появляется гало, свидетельствующее об образовании аморфной фазы на поверхности катализатора. Следовательно, кристаллическая фаза Mo_2V , в отличие от MoV [8], в процессе реакции не претерпевает изменений.

На рис. 2 представлены результаты рентгеновского микроанализа образца Mo_2V до и после реакции. Эти результаты свидетельствуют об изменении количественного элементного состава в поверхностном слое катализатора после его использования в

реакции эпоксирирования. Если в исходном образце катализатора содержание тяжелого элемента (Mo) в поверхностном слое превышает 91 %, то в образце после реакции его содержание уменьшается до 80 %. К сожалению, методом ЭДС определить содержание легких элементов с достаточной точностью невозможно, однако отчетливо видно (рис. 2, б), что после реакции увеличивается пик, соответствующий кислороду с содержанием последнего около 17 %. Вероятно, что образующаяся на поверхности Mo_2V фаза, содержащая молибден и кислород, является аморфной фазой, фиксируемой в виде гало при рентгенофазовом анализе образца Mo_2V после его использования в реакции эпоксирирования. Возможно, эта фаза, как и в случае MoV [8], представляет собой пероксосоединения молибдена, которые являются активными катализаторами эпоксирирования олефинов [11—13].

Кинетика расходования ТБГП в присутствии Mo_2V , как и в случае MoV , подчиняется закономерностям топохимических реакций, и степень активации катализатора (α) описывается топокинетическим уравнением Аврами — Ерофеева $\alpha = 1 - e^{-k_\tau \tau^n}$. Это может свидетельствовать о том, что по крайней мере в начале реакции лимитирующей стадией этого процесса является взаимодействие соответствующего бориды молибдена с ТБГП и образование на его поверхности активного в реакции эпоксирирования катализатора, а не реакция эпоксирирования олефина.

В случае Mo_2V , как и в присутствии MoV , функция $\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k_\tau + n \ln \tau$ имеет два линейных участка с разными значениями топокинетических констант n и k_τ (рис. 3). Независимо от условий процесса (количества катализатора, начальной концентрации октена-1, гидропероксида, третбуанола или эпоксида) значение топокинетической константы n на первом участке всегда ниже, чем на втором (табл. 2), как это наблюдалось и в случае MoV [8]. При этом значение топокинетической константы n на первом участке в условиях исследования всегда больше единицы, что может указывать на отсутствие диффузионных затруднений этой реакции [14]. Влияние состава реакционной среды (количества Mo_2V , концентрации ГПТБ, продуктов реакции — ТБС и эпоксида) на изменение топокинетических констант n и k_τ (табл. 2) такое же, как и в случае MoV [8]. Однако изменение топокинетических констант n и k_τ при увеличении концентрации октена-1 в присутствии Mo_2V отличается от такового в присутствии MoV . Если в присутствии MoV увеличение концентрации октена-1 приводит к существенному уменьшению значений n и увеличению k_τ как на первом, так и на втором участке, то в присутствии Mo_2V увеличение концентрации олефина приводит к

Таблица 2

Значения топохимических констант для различных условий реакции ($T = 360 \text{ K}$)

Соединение	Концентрация, моль/л	n_1	n_2	$k_{\tau 1}$	$k_{\tau 2}$
Mo ₂ V	1	2,040 ± 0,007	4,040 ± 0,008	(2,100 ± 0,009) · 10 ⁻⁷	(1,800 ± 0,011) · 10 ⁻¹²
	1,5	1,800 ± 0,009	2,670 ± 0,005	(1,340 ± 0,005) · 10 ⁻⁵	(5,320 ± 0,005) · 10 ⁻⁸
ГПТБ	0,3	1,720 ± 0,001	4,16 ± 0,005	(6,200 ± 0,009) · 10 ⁻⁷	(4,900 ± 0,009) · 10 ⁻¹³
	1,0	1,470 ± 0,007	2,780 ± 0,009	(2,690 ± 0,009) · 10 ⁻⁵	(2,410 ± 0,012) · 10 ⁻⁸
Октен-1	1,25	1,040 ± 0,001	2,620 ± 0,007	(1,80 ± 0,010) · 10 ⁻⁵	(6,190 ± 0,011) · 10 ⁻⁹
	3,75	2,220 ± 0,009	4,190 ± 0,001	(1,500 ± 0,009) · 10 ⁻⁷	(1,500 ± 0,010) · 10 ⁻¹²
ТБС	0,1	2,180 ± 0,008	3,450 ± 0,009	(1,230 ± 0,007) · 10 ⁻⁶	(1,960 ± 0,009) · 10 ⁻¹⁰
	1,0	2,180 ± 0,009	5,120 ± 0,005	(2,010 ± 0,007) · 10 ⁻⁷	(1,230 ± 0,005) · 10 ⁻¹⁵
1,2-Эпоксиктан	0,2	1,640 ± 0,005	6,230 ± 0,008	(4,690 ± 0,005) · 10 ⁻⁶	(5,800 ± 0,007) · 10 ⁻¹³
	0,5	2,620 ± 0,005	4,330 ± 0,008	(4,120 ± 0,007) · 10 ⁻⁸	(4,310 ± 0,007) · 10 ⁻¹³

увеличению значений n на первом участке и практически не влияет на значение этой константы на втором участке. Возможно, что такое влияние концентрации олефина на топокинетические константы n и k_{τ} связано с его меньшим сродством к катализатору на основе Mo₂V, чем MoV. Об этом свидетельствует наличие области насыщения на кривой функции $w = f[\text{Oк}]_0$ в присутствии MoV и ее отсутствие для Mo₂V [7].

Если предложенная в работе [7] кинетическая модель реакции верна, то селективность образования эпоксида (S , %) должна изменяться с изменением степени активации катализатора (α) согласно уравнению

$$S = \frac{k_{\text{ЭФ(а)}}^{\text{Э}} \alpha + k_{\text{ЭФ(н)}}^{\text{Э}} (1 - \alpha)}{k_{\text{ЭФ(н)}}^{\text{П}} + (k_{\text{ЭФ(а)}}^{\text{П}} - k_{\text{ЭФ(н)}}^{\text{П}}) \alpha} \cdot 100, \quad (1)$$

где $k_{\text{ЭФ(а)}}^{\text{Э}}$ — эффективная константа скорости реакции образования эпоксида на активированном катализаторе, с⁻¹; $k_{\text{ЭФ(н)}}^{\text{Э}}$ — эффективная константа скорости реакции образования эпоксида на неактивированном катализаторе, с⁻¹; $k_{\text{ЭФ(а)}}^{\text{П}}$ — эффективная константа скорости расходования гидропероксида с участием активированной формы катализатора, с⁻¹; $k_{\text{ЭФ(н)}}^{\text{П}}$ — эффективная константа скорости расходования гидропероксида с участием неактивирован-

ной формы катализатора, с⁻¹. Значения эффективных констант скоростей представлены в табл. 3.

Учитывая, что степень активации катализатора (α) описывается топокинетическим уравнением $\alpha = 1 - e^{-k_{\tau} \tau^n}$, время, необходимое для достижения определенного значения α , если известны топокинетические константы n и k_{τ} , можно рассчитать из соотношения

$$\tau = (-k_{\tau}^{-1} \ln(1 - \alpha))^{1/n}. \quad (2)$$

С использованием значений эффективных ($k_{\text{ЭФ}}$) и топохимических констант (n и k_{τ}) реакций для Mo₂V и MoV [7] рассчитаны значения дифференциальной селективности образования эпоксида (S) при определенных значениях α , а также время (τ), необходимое для достижения этих значений α (табл. 4). Согласно этим данным одинаковая степень активации в случае Mo₂V по сравнению с MoV достигается за время, почти вдвое большее, однако селективность образования эпоксида в присутствии катализатора на основе Mo₂V несколько выше.

Селективность образования эпоксида в обоих случаях зависит от степени активации бориды молибдена. Катализатор на основе Mo₂V более селективен по сравнению с катализатором на основе MoV. Однако в обоих случаях $S \rightarrow 0$, если $\alpha \rightarrow 0$. Образование незначительного количества эпоксида на исходном образце Mo₂V, возможно, вызвано частичным окислением его поверхности кислородом воздуха во

Таблица 3

Значения эффективных констант скоростей реакции оксидирования октена-1 в присутствии Mo₂V и MoV [15] ([Кат]₀ = 1 г/л, T = 360 К)

Катализатор		$k_{эф}^p, c^{-1}$	$k_{эф}^э, c^{-1}$
[ГПТБ] ₀ = 0,5 моль/л, [Ок] ₀ = 2,5 моль/л			
Mo ₂ V	неактив.	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$
	актив.	$11,6 \cdot 10^{-4}$	$11,2 \cdot 10^{-4}$
[ГПТБ] ₀ = 0,53 моль/л, [Ок] ₀ = 2,55 моль/л			
MoV	неактив.	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0
	актив.	$10,7 \cdot 10^{-4}$	$9,72 \cdot 10^{-4}$

Таблица 4

Расчетные значения селективности образования эпоксида (S) для заданных значений степени активации катализатора (α) и время (τ), необходимое для активации Mo₂V и MoV ([Кат]₀ = 1 г/л, T = 360 К)

α	Mo ₂ V ([ГПТБ] ₀ = 0,5 моль/л, [Ок] ₀ = 2,5 моль/л)		MoV ([ГПТБ] ₀ = 0,53 моль/л, [Ок] ₀ = 2,55 моль/л)	
	S, %	τ, с	S, %	τ
0	0,3	0	0	0
0,05	26,7	310	12,6	84
0,1	43,2	440	23,0	170
0,2	62,5	540	39,3	230
0,5	84,8	740	68,4	350
0,7	91,2	860	80,1	430
0,9	95,1	1020	87,6	540

время синтеза бориды или в период его хранения. Об этом свидетельствует наличие небольшого пика кислорода на спектре ЭДС исходного образца катализатора (рис. 2, а).

Таким образом, полученные данные рентгенофазового анализа и рентгеновского микроанализа боридов молибдена в совокупности с данными по кинетике расходования ТБГП и образования эпоксида свидетельствуют о том, что гетерогенные соединения Mo₂V и MoV нельзя считать катализаторами реакции оксидирования октена-1 трет-бутилгидропероксидом. Катализаторами этой реакции являются кислородсодержащие соединения, образующиеся на поверхности твердой фазы в процессе оксидирования при взаимодействии соответствующего бориды с окислителем — трет-бутилгидропероксидом.

На это указывает как образование новой кислородсодержащей фазы на поверхности боридов, так

и увеличение скорости расходования ТБГП во времени [6] и главным образом увеличение селективности образования эпоксида практически от нуля (в начале реакции) до >90 % при достижении максимальной степени активации бориды и ее практически постоянное значение до окончания реакции. Это дает возможность многократно использовать предварительно активированные бориды при оксидировании олефинов гидропероксидом в жидкой фазе без снижения селективности их образования по ТБГП. Об этом свидетельствуют результаты четырехкратного использования Mo₂V в реакции оксидирования октена-1 трет-бутилгидропероксидом, согласно которым активность катализатора остается практически без изменений и селективность образования эпоксида >90 %.

Литература

1. Трач Ю. Б., Комаренская З. М., Никипанчук М. В. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2001. — 37, № 2. — С. 78—83. — [Theor. Exp. Chem. — 2001. — 37, N 2. — P. 80—83 (Engl. Transl.)].
2. Трач Ю. Б., Макоца О. И., Пирог И. Ю. // Вісн. ДУ Львів. політехніка. Хімія, технологія речовин і їх застосування. — 2001. — № 426. — С. 97.
3. Трач Ю. Б., Макоца О. И. // Нефтехимия. — 2004. — 44, № 1. — С. 52.
4. Трач Ю. Б., Черний М. О. // Укр. хим. журн. — 2003. — 69, № 12. — С. 112.
5. Трач Ю. Б., Макоца О. И. // Теорет. и эксперим. химия. — 2002. — 38, № 4. — С. 245—248. — [Theor. Exp. Chem. — 2002. — 38, N 4. — P. 250—254 (Engl. Transl.)].
6. Трач Ю. Б., Никипанчук М. В., Комаренская З. М. // Кинетика и катализ. — 2004. — 45, № 4. — С. 536.
7. Никипанчук М. В., Комаренская З. М., Черний М. О. // Кинетика и катализ. — 2014. — 55, № 2. — С. 221.
8. Никипанчук М. В., Черний М. О., Комаренская З. М. // Кинетика и катализ. — 2016. — 57, № 3. — С. 368.
9. Антоновский В. Л. Органические перекисные инициаторы. — М.: Химия, 1972.
10. Кузьма Ю. Б., Чабан Н. Ф. Двойные и тройные системы, содержащие бор. — М.: Металлургия, 1990.
11. Елиманова Г. Г., Смолин Р. А., Батыршин Н. Н., Харлампиди Х. Э. // Тез. докл. Междунар. конф. «Передовые технологии и перспективы развития ОАО «Казаньоргсинтез», 24 июля 2008 г. — Казань, 2008. — С. 25.
12. Талзи Е. П. // Соросовский образовательный журнал. — 2000. — 6, № 7. — С. 35.
13. Юданов И. В. // Журн. структур. химии. — 2007. — 48, № 7. — С. 117.
14. Протацук В. А. Новые закономерности в топомии. — М.: Знание, 1974.

Поступила в редакцию 4 сентября 2018 г.

В окончательном варианте 25 октября 2018 г.

Вплив фазового складу бориду молібдену на його каталітичні властивості в процесі епоксидування октену-1 *tert*-бутилгідропероксидом

*М. В. Никипанчук*¹, *З. М. Комаренська*¹, *М. О. Жукровська*²

¹ Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 12, Львів 79013, Україна. E-mail: zkomaren@gmail.com

² Львівський інститут медсестринства і лабораторної медицини ім. Андрія Крупинського
вул. Дорошенка, 70, Львів 79013, Україна

*Показано, що перебіг реакції епоксидування октену-1 *tert*-бутилгідропероксидом у присутності Mo_2B супроводжується утворенням на його поверхні аморфної кисеньвмісної фази. Встановлено, що саме фаза, що утворилася, каталізує реакцію, визначає її швидкість і селективність.*

Ключові слова: борид молібдену, каталізатор, активація, епоксидування, октен-1, *tert*-бутилгідропероксид.

Effect of the Phase Composition of Molybdenum Boride on Its Catalytic Properties in the Process of Epoxidation of Octene-1 by *tert*-Butyl Hydroperoxide

*М. В. Nykypanchuk*¹, *Z. M. Komarenskaya*¹, *M. O. Zhukrovskaya*²

¹ National University «Lviv Polytechnic»
S. Bandery St., 12, Lviv 79013, Ukraine. E-mail: zkomaren@gmail.com

² Lviv Institute of Nursing and Laboratory Medicine by Andrei Krupinsky
Doroshenko St., 70, Lviv 79013, Ukraine

*It was shown that the course of epoxidation of octene-1 by *tert*-butyl hydroperoxide in the presence of Mo_2B is accompanied by the formation of an amorphous oxygen-containing phase on its surface. It is established that it is the formed phase that catalyzes the reaction, determines its speed and selectivity.*

Key words: molybdenum boride, catalyst, activation, epoxidation, octene-1, *tert*-butyl hydroperoxide.