

ГОМОГЕННА КАТАЛІТИЧНА СИСТЕМА НА ОСНОВІ ВОЛЬФРАМ БОРИДУ

© Петренкова Т.М., 2008

За допомогою фотоколориметричного методу аналізу визначено вміст і ступінь окиснення вольфраму у каталітичних фільтратах, які використовували при епоксидуванні октену-1 гідроген пероксидом. Досліджено епоксидування та встановлена відмінність хімізму реакції епоксидування цього олефіну гідроген пероксидом у присутності вольфрам бориду W_2B_5 від хімізму дії гомогенних каталітичних систем на основі цієї сполуки.

Photocolorimetric analysis was used to determine the content and level of oxidation of tungsten in catalytic filtrates, which are used for the epoxidation of octene-1 by hydrogen peroxide. The investigation of the process of epoxidation of this olefine showed that the reaction mechanism for the epoxidation by hydrogen peroxide in the presence of tungsten boride W_2B_5 differs from the mechanism observed for homogeneous catalytic systems based on the same compound.

Постановка проблеми. Все більша потреба промисловості в окисненні сполуках на основі епоксидів ставить завдання дослідження нових ефективних каталітичних систем для епоксидування. Одним із перспективних каталізаторів для реакції епоксидування олефінів гідроген пероксидом вважаються сполуки на основі вольфраму, активність та селективність яких пов'язана з природою лігандного оточення цього металу, що пояснює актуальність досліджень.

Аналіз останніх досліджень. Вольфрамівмісні сполуки каталізують епоксидування α -олефінів гідроген пероксидом [1]. Особливістю вольфраму є його здатність утворювати комплекси різного ступеня стійкості з олефіном та окисненніми сполуками та істотний вплив лігандного оточення на каталітичну активність сполук цього металу [2, 3].

Мета роботи полягала у дослідженні каталітичної активності гомогенної складової вольфрам бориду W_2B_5 (її форм, вмісту та ступеня окиснення металу у каталітичному фільтраті) у реакції епоксидування октену-1 гідроген пероксидом.

Результати роботи. Експериментально доведено, що епоксидування октену-1 гідроген пероксидом у присутності вольфрам бориду супроводжується рядом конкуруючих реакцій (реакція непродуктивного розкладу гідроген пероксиду в присутності каталізатора, внаслідок цього зміна активності поверхні гетерогенної форми каталізатора, реакція епоксидування та паралельна реакція витрачання 1,2-епоксиоктану), частка яких залежить від умов процесу. [4].

Встановлено, що в присутності W_2B_5 епоксидування октену-1 гідроген пероксидом відбувається з участю його розчинної та твердої фаз. В оптимальних умовах при конверсії гідроген пероксиду ≈ 60 % селективність за епоксидом сягає 95 %.

Вміст каталізатора вольфрам бориду більш ніж 0,5 г/л у реакційній суміші не впливає істотно на конверсію гідроген пероксиду, яка становить у такому разі 90 %.

Незалежність глибини перетворення гідроген пероксиду зі зростанням вмісту вольфрам бориду в реакційній суміші більш ніж 0,5 г/л може бути пов'язана з розчиненням W_2B_5 та досягненням деякої постійної за цих умов концентрації його у реакційній суміші.

Наведені у табл. 1 дані про вміст вольфраму у фільтраті реакційної суміші, який визначали фотоколориметричним методом, підтверджують це припущення.

Вплив вмісту каталізатора на його розчинність, конверсію гідроген пероксиду та селективність за 1,2-епоксиоктаном

([H₂O₂]₀=0,20 моль/л, ([RH]₀=3,2 моль/л, T=366К, час реакції 30 хв.)

вміст W ₂ B ₅ , г/л	0,5	0,8	2,5
концентрація Вольфраму ([W]) у фільтраті, ·10 ⁵ моль/л	1,63	1,90	1,63
конверсія за H ₂ O ₂ , %	81	80	84
селективність за 1,2 – епоксидоктаном, %	60	71	53

Експериментально доведено, що в реакційній суміші, яка містить розчинник, гідроген пероксид і каталізатор, відбувається пошаровий перехід каталізатора W₂B₅ у рідку фазу, де переважно і проходить реакція епоксидування.

Враховуючи ці дані та з метою недопущення побічного процесу непродуктивного розкладу H₂O₂ на поверхні каталізатора W₂B₅, детальніше вивчення епоксидування здійснювали у присутності лише гомогенної форми вольфрам бориду, яку одержували аналогічно (MoW)₂C [5].

Методом порівняння максимумів спектрів поглинання розчинних сполук вольфраму (різних ступенів окиснення) встановлювали ступінь окиснення вольфраму у гомогенних формах цього каталізатора.

Характер УФ-спектрів цього каталітичного розчину показує, що ступінь окиснення вольфраму у каталітичному фільтраті на основі вольфраму бориду дорівнює +6. Про це свідчать максимуми поглинання (365 нм) розчинів для зразків WO₃ та W₂B₅, попередньо оброблених гідроген пероксидом у розчиннику при температурі 366К, які практично збігаються (табл. 2).

Таблиця 2

Спектри поглинання розчинів WO₃, W₂B₅

Каталітичний розчин	WO ₃			
Оптична густина (D)	0,15	0,35	0,10	0,08
Довжина хвилі (λ), нм	300	365	400	425
Каталітичний розчин	W ₂ B ₅			
Оптична густина (D)	0,25	0,40	0,20	0,10
Довжина хвилі (λ), нм	350	365	380	400

Ймовірно, що розчинна форма W₂B₅ є сумішшю гомогенних форм сполук вольфраму (WO₃ або H₂WO₄) і бору (B₂O₃ або H₃BO₃).

З метою перевірки цього виконано серію експериментів з епоксидування октену-1 гідроген пероксидом в присутності гомогенних форм H₃BO₃, WO₃ та штучної суміші WO₃: H₃BO₃ (взятих у мольному співвідношенні, яке еквівалентно співвідношенню цих елементів (W:B) у вольфрам бориді), а також гомогенного каталізатора на основі W₂B₅.

Експериментально визначено, що порядок реакції за гідроген пероксидом у разі каталітичних фільтратів ортоборатної кислоти дорівнює нулю, відповідно каталітичних фільтратів вольфрам оксиду (WO₃) – двом та вольфрам бориду (W₂B₅) – одиниці, а для каталітичного фільтрату штучної суміші (WO₃: H₃BO₃) – близький до нуля.

Дослідні дані про конверсію гідроген пероксиду в часі, про початкові швидкості витрати H₂O₂ та швидкості накопичення 1,2-епоксиоктану у часі, одержаних для реакції епоксидування октену-1 в присутності зазначених гомогенних каталітичних систем наведено відповідно у табл. 3, табл. 4 та табл. 5.

Спостерігається розбіжність в значеннях як початкових швидкостей витрати епоксидувального агента (гідроген пероксиду) (табл. 4), так і початкових швидкостей накопичення 1,2-епоксиоктану (табл. 5) залежно від якісного складу каталітичного фільтрату. Максимальна швидкість утворення 1,2-епоксиоктану спостерігається при використанні каталітичного фільтрату на основі W₂B₅, яка удвічі вища за швидкість утворення епоксиду при використанні каталітичного розчину на основі штучної суміші WO₃:H₃BO₃ та втричі вища, ніж у разі використання фільтратів на основі WO₃ або H₃BO₃.

Залежність конверсії гідроген пероксиду у часі при епоксидуванні октену -1 у присутності каталітичних фільтратів
 ($[H_2O_2]_0=0,10$ моль/л, $[RH]_0=3,2$ моль/л, вміст каталізатора, який було оброблено гідроген пероксидом, = 1г/л; для H_3BO_3 0,3 г/л (еквівалентно мольній частки бору у вольфрам бориді), $T=366K$, час реакції 30 хв)

Каталітичний фільтрат:							
H_3BO_3		WO_3		W_2B_5		$WO_3: H_3BO_3$	
$[H_2O_2]_t$, моль/л	Час, $\cdot 10^{-2}$ с	$[H_2O_2]_t$, моль/л	Час, $\cdot 10^{-2}$ с	$[H_2O_2]_t$, моль/л	Час, $\cdot 10^{-2}$ с	$[H_2O_2]_t$, моль/л	Час, $\cdot 10^{-2}$ с
0,10	0	0,10	0	0,10	0	0,10	0
0,08	6	0,05	6	0,04	6	0,07	6
0,07	12	0,04	12	0,03	12	0,05	12
0,06	18	0,03	18	0,03	18	0,04	18

Таблиця 4

Залежність початкової швидкості витрати гідроген пероксиду від природи каталізатора*
 ($[H_2O_2]_0=0,10$ моль/л, $[RH]_0=3,2$ моль/л, $T=366K$, час реакції 30 хв.)

Каталітичний фільтрат:	$-d[H_2O_2]_0/dt$, 10^5 моль/(л·с)
$H_3BO_3^{**}$	$2,2 \pm 0,2$
WO_3	$11,4 \pm 0,1$
W_2B_5	$13,8 \pm 0,4$
$WO_3: H_3BO_3$	$3,8 \pm 0,4$

* Вміст каталізатора, який було оброблено гідроген пероксидом, = 1г/л.

** Для H_3BO_3 0,3 г/л (еквівалентно мольній частки бору у вольфрам бориді).

Таблиця 5

Залежність початкової швидкості накопичення 1,2-епоксиоктану від природи каталізатора***
 ($[H_2O_2]_0=0,10$ моль/л, $[RH]_0=3,2$ моль/л, $T=366K$, час реакції 30 хв.)

Каталітичний фільтрат:	$-d[ep]_0/dt$, 10^5 моль/(л·с)
H_3BO_3	$2,6 \pm 0,3$
WO_3	$2,0 \pm 0,2$
W_2B_5	$7,3 \pm 0,6$
$WO_3: H_3BO_3$	$4,6 \pm 0,5$

*** Вміст каталізатора ідентичний умовам у табл. 4.

Треба зазначити, що хроматографічним методом аналізу у продуктах реакції епоксидування октену-1 гідроген пероксидом при використанні як каталізатора фільтрату на основі вольфраму оксиду зафіксовано утворення кетону у співрозмірній кількості з 1,2-епоксиоктаном, що не спостерігається у разі використання у цьому процесі гомогенної форми W_2B_5 . Тобто бор у гомогенному каталізаторі (каталітичному фільтраті) на основі вольфрам бориду має корисний вплив на селективність епоксидування за 1,2-епоксиоктаном.

Отже, можна зробити висновок, що гомогенний каталізатор на основі W_2B_5 не є адитивною сумішшю розчинних форм вольфраму (WO_3 , H_2WO_4) та бору (B_2O_3 , H_3BO_3).

1. Prat D., Lett R. Epoxidation with 30 % hydrogen peroxide catalyzed by tungstic acid in buffered media // *Tetrahedron Lett.* – 1986. – V.27. – № 6. – P.707–710. 2. Петренко Т.М. Вплив природи каталізатора на кількість продуктів рідкофазного окиснення октену-1 пероксидом водню // *Вісник ЛПІ “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – 1991. – № 250. – С.23–25. 3. Петренко Т.М., Никипанчук М.В., Черняк Б.І. Вплив лігандного оточення вольфраму на кінетику утворення 1,2-епоксиоктану // *Тези доп. ДУ ім. І. Франка.* – Львів. – 1993. – С.15. 4. Петренко Т.М., Никипанчук М.В., Черняк Б.І. Эпоксидирование октена-1 пероксидом водорода в присутствии бориды вольфрама // *Нефтехимия.* – 1986. – Т.26. – № 5. – С.664–669. 5. Петренко Т.М. Гомогенна каталітична система на основі бікарбиду молібден-вольфраму // *Вісник НУ “ЛПІ” “Хімія, технологія речовин та їх застосування. Теорія і практика”*. – 2007. – № 590. – С.11–15.