

УДК 544.478, 544.476, 544.431

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА НА ТИТАНСИЛИКАЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ TS-1. ВЫДВИЖЕНИЕ И ДИСКРИМИНАЦИЯ ГИПОТЕТИЧЕСКИХ МЕХАНИЗМОВ

© 2021 г. Ж. Ю. Пастухова^а, *, В. В. Левитин^а, Е. А. Кацман^а, Л. Г. Брук^а

^аИнститут тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА,
просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

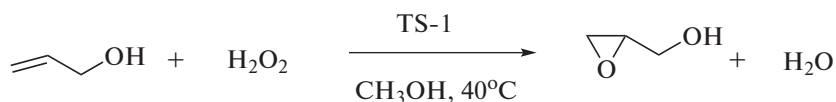
*e-mail: pastuhova@mirea.ru

Поступила в редакцию 01.04.2021 г.

После доработки 19.05.2021 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

В присутствии титансодержащего цеолитного катализатора TS-1 изучена кинетика процесса эпексидирования аллилового спирта пероксидом водорода. Выдвинуты гипотетические механизмы разной степени сложности с последующей их дискриминацией. Результаты кинетического исследования позволяют в первом приближении заключить следующее: необходимым условием адекватного описания кинетических зависимостей процесса эпексидирования является учет торможения скорости процесса образующимся продуктом (глицидолом). Установлено, что как механизм типа Или–Ридила, так и механизм Ленгмюра–Хиншельвуда с активацией аллилового спирта и пероксида водорода на разных центрах катализатора позволяют описать кинетические закономерности в пределах погрешности эксперимента. Для дальнейшей дискриминации необходимо дополнительное исследование.



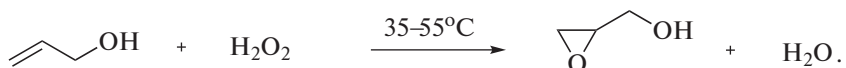
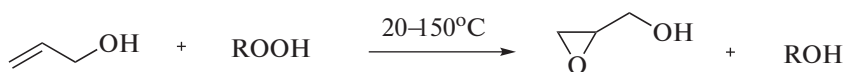
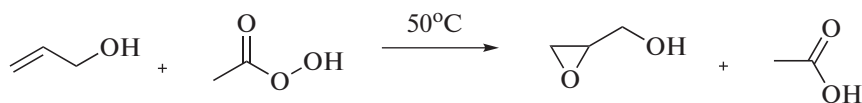
Ключевые слова: эпексидирование, алкены, титансиликалит TS-1, аллиловый спирт, пероксид водорода, глицидол

DOI: 10.31857/S045388112105004X

ВВЕДЕНИЕ

Эпоксиды — многотоннажные промежуточные продукты органического синтеза, содержащие оксирановый цикл, получают из алкенов ре-

акцией эпексидирования кислородом (оксид этилена) и надкислотами, органическими пероксидами и пероксидом водорода (оксид пропилена, глицидол, эпихлоргидрин и др.) [1–4]:



Сокращения и обозначения: АС — аллиловый спирт; ПВ — пероксид водорода; ГД — глицидол; МС — метиловый спирт.

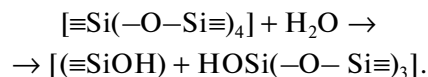
Среди множества катализаторов эпокси́дирования алкенов пероксидом водорода наиболее перспективными являются титансиликалиты — цеолиты, содержащие до 3 мас. % TiO_2 в узлах кристаллической решетки (вместо оксида кремния) или в местах дефектов в этой решетке (см. ниже) [5]. Один из самых эффективных силикалитов титана — TS-1 — является материалом, полученным замещением кремния в определенных узлах кристаллической решетки силикалита-1 [6] на титан [7]. TS-1 принадлежит к структурному типу MFI согласно номенклатуре ИЮПАК [8, 9] и имеет трехмерную систему пор, состоящую из двух типов пересекающихся каналов (линейных и синусоидальных) с диаметром около 0.55 нм.

За три десятилетия, прошедшие после открытия титансиликалитов, было показано, что они обладают широким спектром каталитических свойств в реакциях окисления различных субстратов водным раствором пероксида водорода [7, 10]. Эпокси́дирование алкенов, катализируемое TS-1 в мягких условиях и с высокими показателями, является одним из наиболее практически интересных процессов получения эпоксидов [11–15].

За время, прошедшее со времени открытия TS-1, инструментальными и теоретическими методами изучена структура этого материала, координационное окружение титана(IV) и изменение этого окружения при взаимодействии с водой, спиртами, пероксидом водорода и другими молекулами, присутствующими в реакционных системах [16–20]. Методами рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES, EXAFS) было показано, что каталитическая активность TS-1 связана с наличием титана в нескольких тетраэдрических позициях в узлах кристаллической решетки вместо кремния [16, 17]. Ранее в качестве активных центров предлагали титанильные группы, дефекты в кристаллической решетке, мономерные и димерные соединения титана, находящиеся на ребрах или образующих мостики в каналах цеолитов [21–27]. Причины этой путаницы связаны, по мнению S. Bordiga и сотр. [7], с трудностями получения образцов TS-1, не содержащих “нерешеточного” титана. Наличие титана, не включенного в кристаллическую решетку типа MFI, ведет к понижению удельной каталитической активности и к ошибкам в интерпретации данных, получаемых с помощью инструментальных методов исследования. Проблема усугубляется еще относительно небольшим количеством титана, которое можно ввести в кристаллическую решетку титансиликалита — менее 3% в расчете на TiO_2 или до соотношения $[\text{Ti}]/[\text{Ti} + \text{Si}] \leq 0.025$ [28, 29].

Силикалит-1, синтезированный согласно оригинальному патенту на TS-1 [5], (но без использования TiO_2 в качестве одного из реагентов), пред-

ставляет собой материал со множеством дефектов в кристаллической решетке типа MFI. В местах дефектов образуются так называемые “гидроксидные гнезда”, играющие важную роль в увеличении адсорбционной способности материала:



Дефекты образуются в определенных четырех из двенадцати независимых позиций орторомбической кристаллической решетки силикалита-1 (T_6 , T_7 , T_{10} , T_{11}), три последние из которых являются смежными между собой [30, 31]. Эти дефекты имеют важное значение в синтезе титансиликалитов. Атомы титана при приготовлении TS-1 оказываются именно в местах дефектов кристаллической решетки MFI, указанных выше. То есть, введение диоксида титана в число исходных реагентов приводит к уменьшению количества дефектов в кристаллической решетке получаемого материала. Чем больше вводится титана в виде TiO_2 , тем меньше остается дефектов. С ограниченным количеством мест, которые может занять титан, связана максимально возможная доля TiO_2 в TS-1 — около 3 мас. % [32–34].

Основная часть титана в дегидратированном TS-1 находится в тетраэдрическом окружении атомов кислорода. Однако даже в этом случае имеется возможность повышения координационного числа за счет донорно-акцепторного взаимодействия титана с лигандами соседних атомов кремния, например, с гидроксильными группами. В связи с этим координационные числа, определяемые экспериментальными методами рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS), обычно лежат между 4 и 5 [35–40]. На основе обобщения данных, полученных методами УФ-DRS, EXAFS, ^1H и ^{29}Si -ЯМР-спектроскопии, предполагают наличие двух форм координационного окружения титана: закрытой и открытой (схема 1) [37].

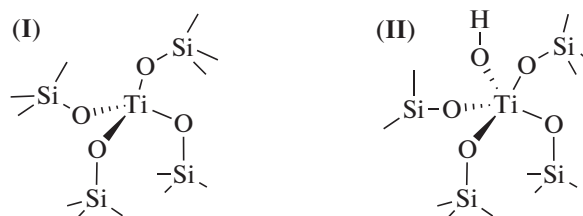


Схема 1. “Закрытая” форма комплекса $\text{Ti}(\text{OSi})_4$ (I) и деформированная “открытая” форма комплексов $\text{Ti}(\text{OSi})_4(\text{OH})$ (II).

В еще более широких пределах, до октаэдрического, может изменяться координационное окружение титана в присутствии воды, спиртов и других потенциальных лигандов (схема 2) [18, 19, 41].

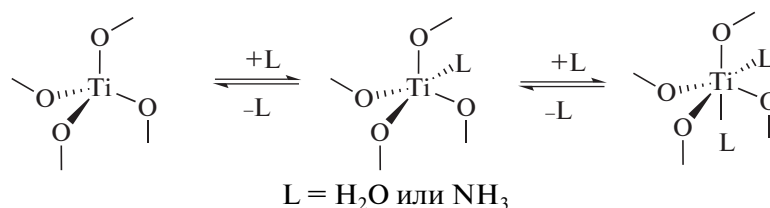


Схема 2. Изменение координационного окружения атомов Ti(IV) в структуре катализатора TS-1 от тетраэдрического до октаэдрического вследствие взаимодействия с сильными лигандами.

Взаимодействие водного раствора пероксида водорода (по данным XANES, EXAFS) с TS-1 может приводить к образованию нескольких структур: монодентатной (η^1) и бидентатной (η^2) гидропероксидных групп, координированных титаном, а также пероксидного лиганда (схема 3) [42–47].

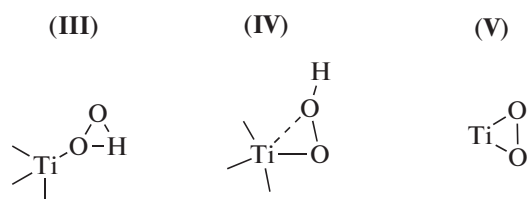


Схема 3. Структуры, образующиеся при взаимодействии активного центра силикалита TS-1 с водным раствором пероксида водорода: концевой гидропероксид (η^1) (III); “боковой” гидропероксид (η^2) (IV); пероксидная группа (η^2) (V).

Перечисленные группы могут быть активны в окислении органических соединений и, в частности, в эпексидировании алкенов.

Существенную роль в ходе реакции эпексидирования играет растворитель. Лучший раствори-

тель — это смесь метанола и воды [48, 49]. Предполагают, что вода и метанол способствуют координации пероксида водорода титаном активных центров TS-1 и его аналогов с образованием циклических интермедиатов стабилизацией пероксидных или гидропероксидных производных [15, 18, 19, 49]. Вопрос о том, какой именно интермедиат, образующийся из пероксида водорода и активного центра катализатора, является главным источником кислорода, входящего в эпексидное соединение, остается открытым.

Наиболее популярным механизмом активации алкенов в реакциях эпексидирования пероксидом водорода, катализируемых соединениями переходных металлов, считают взаимодействие его с “электрофильным” кислородом пероксидной или гидропероксидной группы, связанной с переходным металлом. По сути, этот механизм аналогичен механизму эпексидирования алкенов надкислотами, предложенному П.Д. Бартлеттом (Bartlett P.D.) в 1950 г. и также включающему взаимодействие алкена с электрофильным кислородом надкислоты (схема 4) [50].

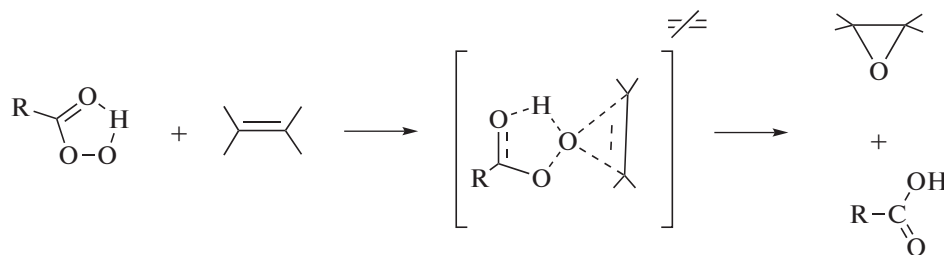


Схема 4. Схема механизма эпексидирования алкенов надкислотами.

Не вдаваясь в обсуждение обоснованности этой гипотезы для случая эпексидирования надкислотами, необходимо отметить отсутствие серьезного обоснования ее реальности при катализе соединениями переходных металлов эпексидирования алкенов пероксидом водорода. Электрофильный характер кислорода пероксидной или гидропероксидной группы, координированной переходным металлом, не имеет четкого подтверждения [51]. По крайней мере, кислород в этих группах не более электрофилен, чем металл, с ко-

торым они связаны. Кроме того, переходное состояние реакции эпексидирования (схема 4) имеет бициклическую структуру, что, как показал анализ, проведенный О.Н. Тёмкиным с сотр. [52, 53], очень маловероятно. Тем не менее, этот механизм использовали и используют для интерпретации данных, полученных для процессов эпексидирования различных алкенов пероксидом водорода при катализе соединениями переходных металлов, например, [15, 54, 55]. Приведем схему механизма эпексидирования алкенов с участием

TS-1, предложенную в работе [15]. На основе экспериментальных данных о влиянии природы растворителя, кислот и оснований, данных об относительной реакционной способности алкенов различной структуры авторы [15] пришли к выво-

ду, что наиболее вероятный механизм включает стадию образования интермедиата (VI) и его превращения во взаимодействие с алкеном в эпексид (схема 5). Обсуждение проведено на качественном уровне [15].

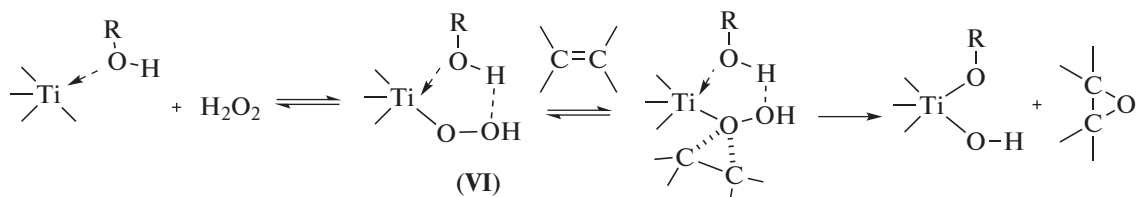


Схема 5. Механизм эпексидирования алкенов с участием TS-1 [15].

Альтернативный механизм эпексидирования, в частности, катализируемого соединениями молибдена (VI) и олова (IV), предложен Н. Мимоуном (Н. Mimoun) с сотр. [51, 56–60]. Ими было установлено, что комплекс $\text{MoO}_5(\text{HMPA})$ (где HMPA – гексаметилфосфотриамид) при комнатной температуре катализирует эпексидирова-

ние алкенов. На основании кинетических данных ЯМР-мониторинга реакции *in situ* предложен следующий механизм (схема 6) [58]. Кинетические данные позднее были воспроизведены японской группой [59]. Пероксидная природа входящего в состав оксида алкена атома кислорода подтверждена результатами изотопных исследований [41].

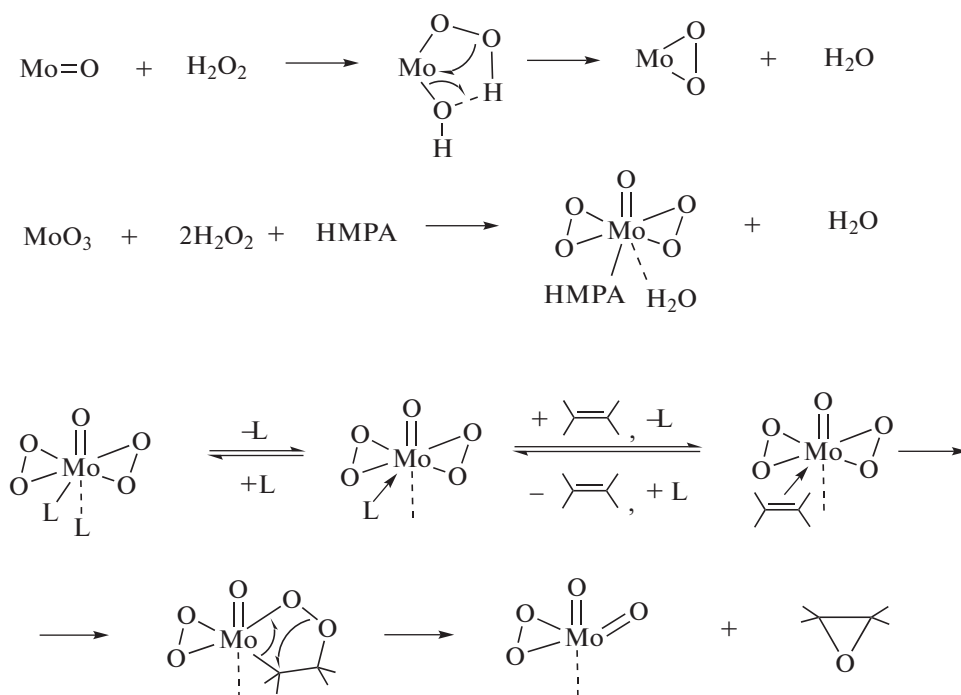


Схема 6. Механизм эпексидирования алкенов, предложенный Мимоуном и сотр. [51, 56–60].

В числе немногочисленных кинетических исследований необходимо отметить работу [61], в которой проводится дискриминация трех меха-

низмов эпексидирования пропилена на катализаторе TS-1 (Z – активный центр катализатора, Р – оксид пропилен) (схема 7).

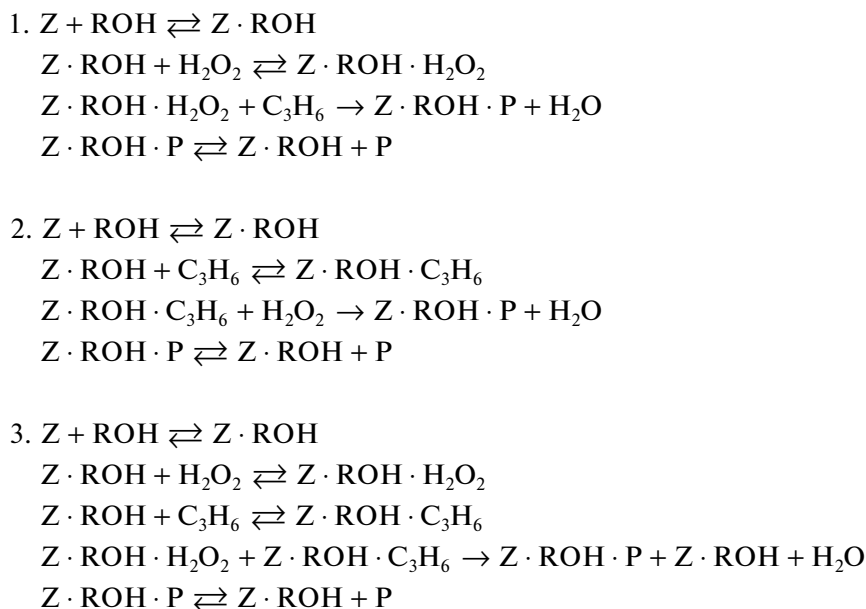


Схема 7. Три механизма эпексидирования пропилена на катализаторе TS-1 [60].

В качестве лимитирующих во всех трех механизмах приняты стадии образования эпексида, координированного активным центром. Обратимая стадия десорбции продукта позволяет описать наблюдающееся в эксперименте торможение скорости эпексидирования при увеличении концентрации продукта. На основе статистических критериев наиболее вероятным авторы считают механизм, включающий адсорбцию пероксида водорода и образование продукта при атаке пропилен на кислород пероксидной группы из объема (механизм Или–Ридила). Необходимо отметить, что по приведенной в указанной статье информации трудно судить о качестве описания экспериментальных данных, величины коэффициентов корреляции невелики (для лучшего механизма – 0.92), а сравнение расчетных и экспериментальных данных отсутствует. Кроме того, рассмотренные гипотезы явно не исчерпывают число возможных механизмов.

В последнее десятилетие появилось несколько публикаций, посвященных изучению кинетики эпексидирования алкенов пероксидом водорода с использованием титансиликалитов, но они имеют прикладную направленность и проблему механизма практически не затрагивают [62, 63]. Кинетическое исследование эпексидирования аллилового спирта пероксидом водорода на TS-1 было проведено нашей группой, но оно носило предварительный характер [64].

Таким образом, гипотетические механизмы эпексидирования алкенов пероксидом водорода упрощенно можно разделить на две группы:

1. механизмы без предварительной координации алкена активным центром катализатора;

2. механизмы с предварительной координацией алкена и образованием промежуточного металлоорганического соединения.

Среди рассмотренных нами исследований практически отсутствуют системные кинетические работы, направленные на изучение механизма. Цель настоящего исследования – попытаться получить информацию о механизме участия алкена в процессе его эпексидирования пероксидом водорода на катализаторе TS-1 на основе рассмотрения достаточно широкого множества гипотетических механизмов и проведения их дискриминации с использованием результатов целенаправленного кинетического эксперимента [65, 66].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эпексидирование аллилового спирта водным раствором пероксида водорода в среде метанола с использованием TS-1 проводили на лабораторной установке периодического действия в изотермическом режиме при интенсивном перемешивании суспензии мелкодисперсного катализатора (размер частиц – 300 нм), обеспечивающим протекание процесса в кинетической области. Лабораторная установка представляет собой термостатированный стеклянный реактор с рубашкой и обратным холодильником. Постоянную температуру в реакторе поддерживали с помощью термостата.

В термостатированный при нужной температуре реактор (20–40°C) вносили заранее приготовленный раствор расчетного количества аллилового спирта в необходимом объеме метанола, навеску порошка катализатора TS-1 (размер частиц – 200–300 нм), включали перемешивание и вводили шприцем нужное количество водного

раствора пероксида водорода. Момент ввода пероксида водорода принимали за начало эксперимента. В ходе опыта отбирали пробы раствора для определения концентраций пероксида водорода (иодометрическим титрованием) и аллилового спирта, глицидола и побочных продуктов – методом газовой хроматографии на (“Цвет”, Россия), детектор – катарометр, стеклянная насадочная колонка (3 м × 3 мм), заполненная фазой 3% OV-17 на хроматоне-*super*, газ-носитель – гелий, изотермический режим разделения при 160°C, стандарт – этилбензоат.

Обработку кинетических данных проводили с применением пакета программ “Кинетика” [67]. Для каждого гипотетического механизма записывали соответствующую ему систему дифференциальных уравнений (закон действия масс для каждой элементарной стадии) в специальном модуле программы. Экспериментальные данные вводили в расчетный файл. Решали обратную задачу для нахождения набора констант скорости для данного механизма. С использованием полученного набора констант решали прямую кинетическую задачу для получения расчетных значений текущих концентраций всех веществ и интермедиаов данного механизма.

Для решения обратной кинетической задачи в пакете программ “Кинетика” методом конфигураций оптимизируется целевая функция (1) подбором значений неизвестных параметров (например, констант скорости), при этом для численного решения системы дифференциальных уравнений на каждой итерации применяется алгоритм Гира.

$$U(k_1, k_2, \dots, k_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{y_{\Delta_i} - y_{p_i}}{\sigma_i} \right)^2}{N}} \quad (1)$$

где y_{Δ_i} – экспериментальное значение отклика, y_{p_i} – рассчитанное по модели значение отклика, σ_i – стандартная погрешность измерения отклика y_{Δ_i} , N – общее число измеренных значений откликов, p – число варьируемых параметров (констант скорости) для данной модели.

Адекватность моделей оценивали по двум группам критериев:

1. статистические показатели (коэффициент корреляции, стандартное отклонение);
2. визуальная оценка степени приближения расчетных значений концентраций и экспери-

ментальных точек на полученных зависимостях “концентрация–время”.

Формулы для расчета стандартного отклонения (2), коэффициента корреляции (3) и скорректированного коэффициента детерминации (4) представлены ниже:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{y_{\Delta_i} - y_{p_i}}{\sigma_i} \right)^2}{N - p}} \quad (2)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_{\Delta_i} - y_{p_i})^2}{\sum_{i=1}^N (y_{\Delta_i} - \bar{y}_{\Delta})^2} \quad (3)$$

$$R_{\text{adj}}^2 = 1 - (1 - R^2) \frac{N - 1}{N - p} \quad (4)$$

$$\bar{y}_{\Delta} = \frac{\sum_{i=1}^N y_{\Delta_i}}{N} \quad (5)$$

S – стандартная ошибка, R – коэффициент корреляции, R_{adj}^2 – скорректированный коэффициент детерминации, $\bar{y}_{\Delta}$ – среднее значение все откликов.

Предварительный эксперимент

Специальной серией опытов с изменением интенсивности перемешивания было показано, что в выбранных условиях процесс протекает в кинетической области. Дополнительным свидетельством отсутствия диффузионных ограничений является линейная зависимость начальной скорости образования глицидола (ГД) от содержания катализатора.

Синтез и идентификация побочных продуктов

Из литературных данных известно, что наиболее вероятными продуктами эпоксицирования аллилового спирта в указанных выше условиях являются: моноалкилглицероловые эфиры (2-метокси-1,2-пропандиол (VIII)); 3-метокси-1,2-пропандиол (VII) и глицерин (IX).

Получение эфиров осуществлялось путем раскрытия оксиранового кольца глицидола в присутствии спирта, который выступает в качестве растворителя при катализе кислотой Льюиса ($\text{Al}(\text{OTf})_3$) (схема 8) [68].

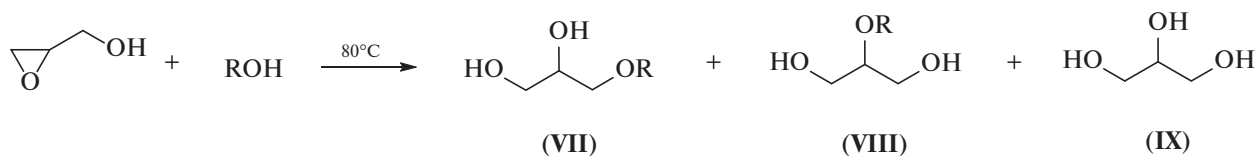


Схема 8. Каталитическое раскрытие кольца глицидола в присутствии спирта.

По известной методике был проведен синтез и идентификация моноалкилглицероловых эфиров [68].

спирта увеличивается с ростом температуры (рис. 1 и 2). Дальнейшие исследования проводили при 40°C и содержании катализатора 13.5 г/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение температурной зависимости

Для оценки влияния температуры в рассматриваемом процессе был проведен ряд экспериментов в температурном диапазоне 20–60°C. Начальная скорость эпексидирования аллилового

Выдвижение гипотез о механизме эпексидирования

Гипотетические механизмы эпексидирования аллилового спирта пероксидом водорода формулировали на основе имеющейся информации и данных предварительного эксперимента. Множество гипотетических механизмов должно

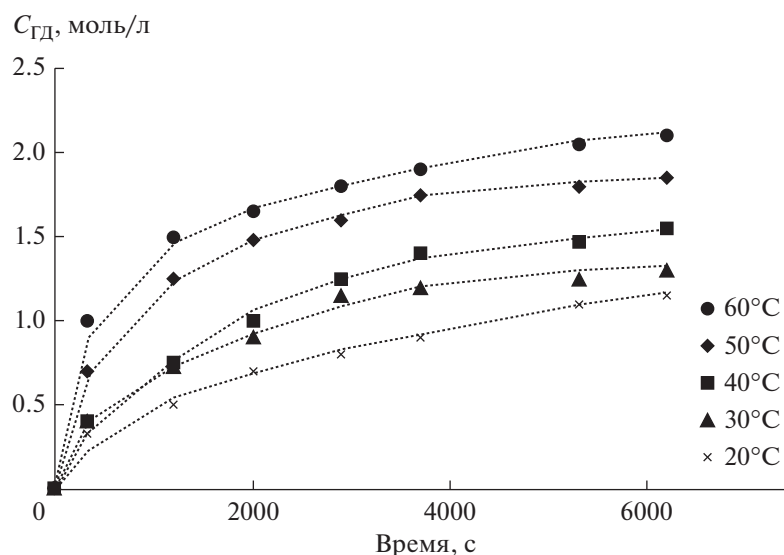


Рис. 1. Изменение концентрации глицидола в ходе опыта при различных температурах.

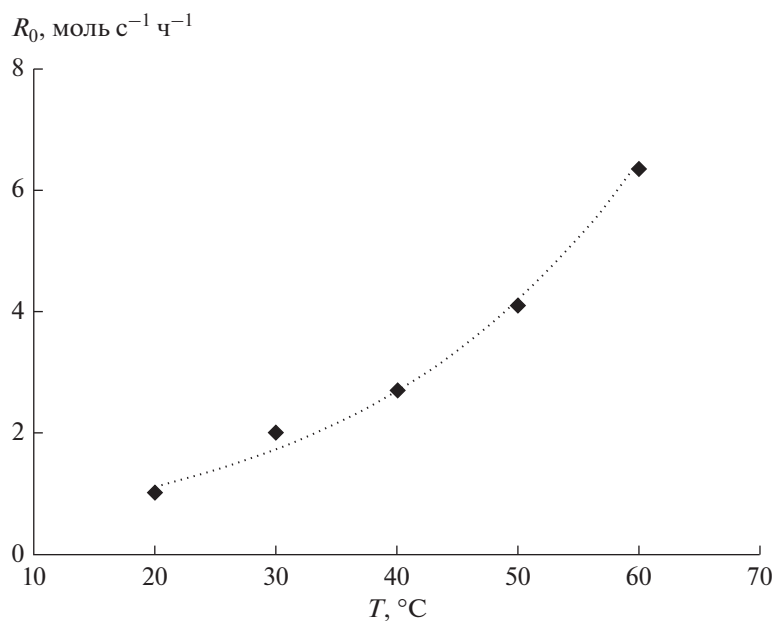


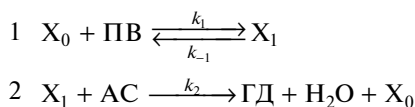
Рис. 2. Зависимость начальной скорости образования глицидола от температуры.

включать все возможные варианты до определенной степени сложности.

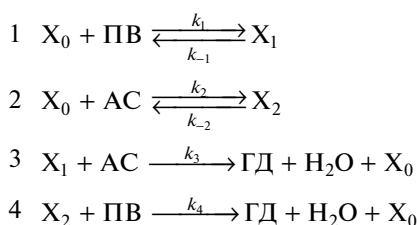
Гипотезы 1–7 включают различные последовательности стадий взаимодействия реагентов с активным центром катализатора (X_0) и интермедиатами процесса, заканчивающиеся необратимыми стадиями образования глицидола, в том числе механизмы типа Или–Ридила (*Гипотезы 1–3*) и типа Лэнгмюра–Хиншельвуда (*Гипотезы 4–7*) в са-

Гипотетические механизмы.

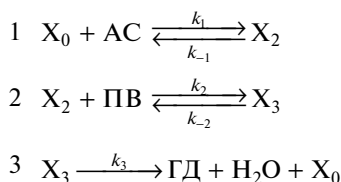
Гипотеза 1



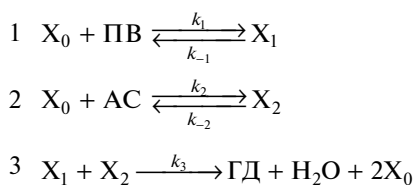
Гипотеза 3



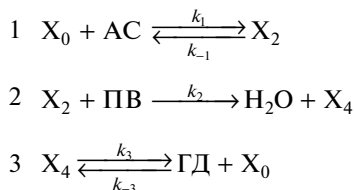
Гипотеза 5



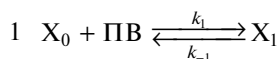
Гипотеза 7



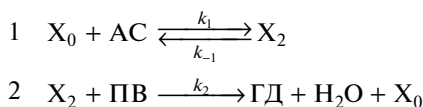
Гипотеза 9



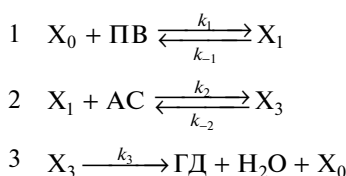
Гипотеза 11



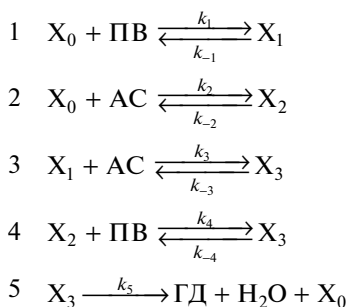
Гипотеза 2



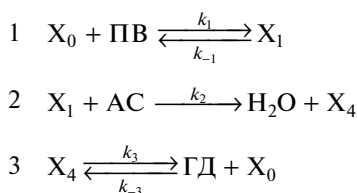
Гипотеза 4



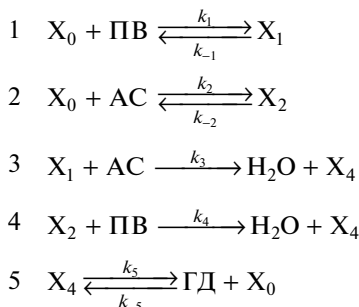
Гипотеза 6



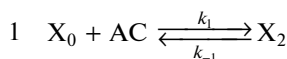
Гипотеза 8



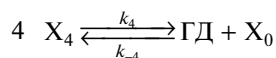
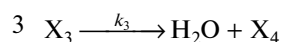
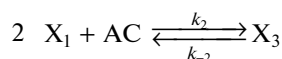
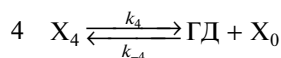
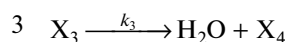
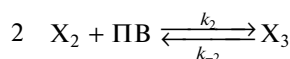
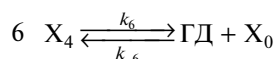
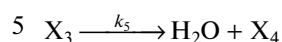
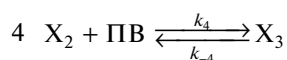
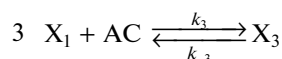
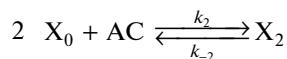
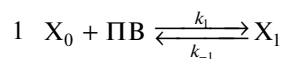
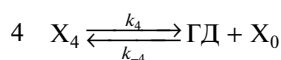
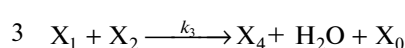
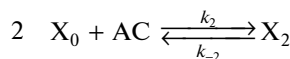
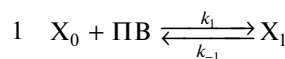
Гипотеза 10



Гипотеза 12



мом простом варианте. В связи с наличием предварительных данных о возможности торможения скорости процесса образующимся эпоксидом в *Гипотезы 8–14* был включен дополнительный промежуточный продукт (X_4), содержащий активный центр катализатора с координированным глицидолом (ГД). Из X_4 по обратимой стадии образуется эпоксид и свободный активный центр катализатора.

*Гипотеза 13**Гипотеза 14**Дискриминация гипотез*

Эксперимент. Для дискриминации гипотетических механизмов методом однофакторного эксперимента были изучены кинетические закономерности эпексидирования аллилового спирта при варьировании начальных концентраций аллилового спирта, пероксида водорода, глицидола, воды и метанола. Последний использовали в качестве растворителя. При варьировании концентраций реагентов и глицидола общий объем поддерживали постоянным за счет изменения используемого объема метанола. Пероксид водорода в реактор вводили в виде 30% водного раствора. В связи с этим параллельно с изменением концентрации пероксида водорода изменялась концентрация воды. Для проверки влияния воды, введенной вместе с пероксидом водорода, был изучен эффект от частичной замены метанола на воду, при прочих равных условиях, на кинетические характеристики эпексидирования аллилового спирта.

Температуру процесса поддерживали 40°C, а количество катализатора и объем реакционной смеси были постоянными и составляли 0.102 г (13.5 г/л) и 7.50 мл соответственно. Варьирование переменных факторов проводили случайным образом, чтобы исключить систематическую погрешность.

Для изучения влияния концентрации аллилового спирта на кинетику процесса была проведена серия опытов при постоянной начальной концентрации пероксида водорода — 3.0 моль/л — (и начальной концентрации воды, вносимой с водным раствором пероксида водорода — 10.9 моль/л), а также с варьированной начальной концентрацией аллилового спирта в пределах от 1 до 6 моль/л

(концентрация метанола при этом изменялась от 15.9 до 7.50 моль/л соответственно). Из полученных зависимостей следует, что изменение начальной концентрации аллилового спирта в пределах 1—4 моль/л приводит к росту начальной скорости реакции. Дальнейшее увеличение концентрации аллилового спирта в пределах 4—6 моль/л не оказывает значительного влияния на скорость реакции. Таким образом, из проведенной серии экспериментов следует, что при высоких концентрациях аллилового спирта скорость эпексидирования почти не зависит от его концентрации.

В следующей серии опытов изменяли начальную концентрацию пероксида водорода при постоянной начальной концентрации аллилового спирта — 6.0 моль/л — и варьированной начальной концентрации пероксида водорода в пределах от 0.5 до 3.0 моль/л (и начальной концентрации воды, вносимой вместе с водным раствором пероксида водорода от 1.85 до 10.9 моль/л соответственно; концентрация метанола при этом менялась от 15.9 до 12.9 моль/л соответственно). Из полученных данных следует, что повышение концентрации пероксида водорода от 0.5 до 2 моль/л приводит к росту начальной скорости реакции. Дальнейшее увеличение концентрации H_2O_2 в пределах 2—3 моль/л не оказывает значительного воздействия на скорость реакции. Таким образом, из проведенной серии экспериментов следует, что при высоких концентрациях пероксида водорода скорость эпексидирования мало изменяется с концентрацией пероксида водорода.

Для изучения количественного влияния концентрации глицидола на кинетику изучаемого процесса была проведена серия опытов при постоянных начальных концентрациях аллилового спирта

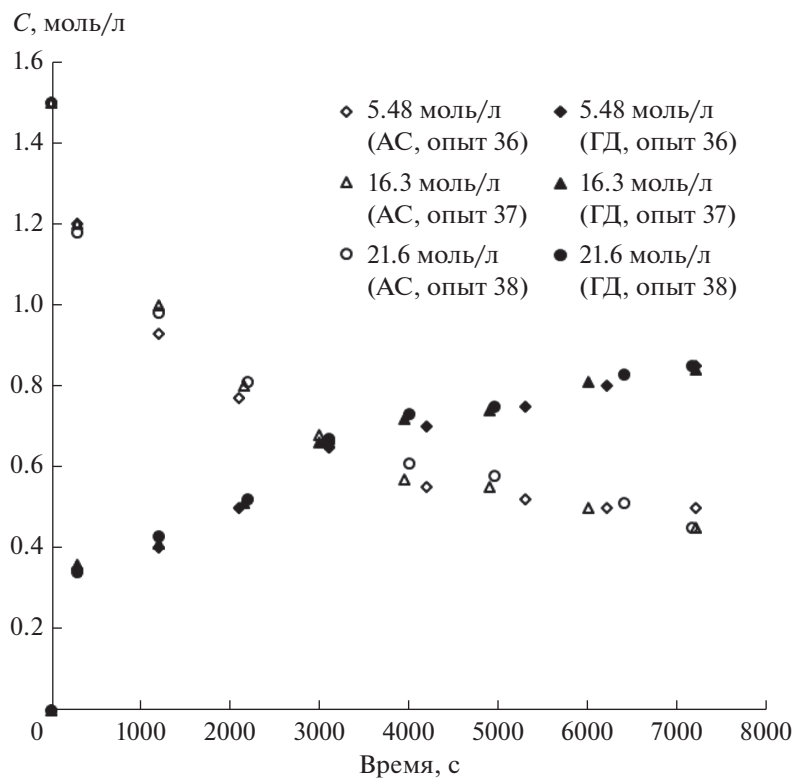


Рис. 3. Кинетические кривые изменения концентрации аллилового спирта и глицидола в ходе опыта при варьировании начальной концентрации воды.

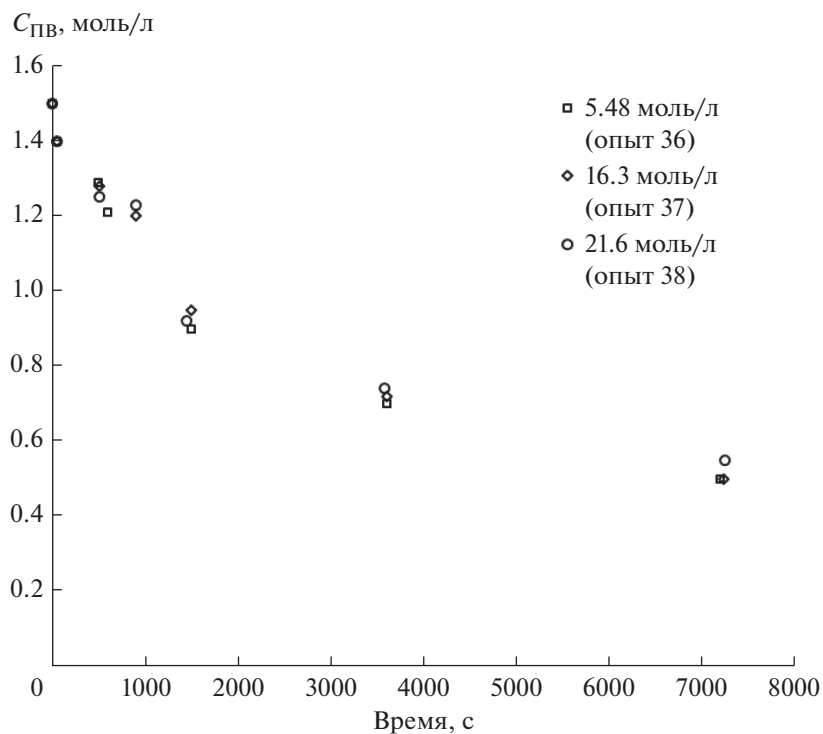


Рис. 4. Кинетические кривые изменения концентрации пероксида водорода в ходе опыта при варьировании начальной концентрации воды.

Таблица 1. Результаты статистической обработки кинетических данных в соответствии с *Гипотезами 1–14* (лучшие приближения)

Модель	p	$S, \%$	R
1	3	23.60	0.904
2	3	23.58	0.904
3	6	23.14	0.936
4	5	23.61	0.943
5	5	23.58	0.943
6	10	22.69	0.947
7	5	23.61	0.924
8	5	11.53	0.972
9	5	12.55	0.976
10	8	12.07	0.981
11	7	12.27	0.972
12	7	12.55	0.976
13	12	20.52	0.981
14	7	11.35	0.982

Таблица 2. Лучшие расчетные значения констант скорости для модели **8**

Константа	Лучшее приближение
k_1	1.195×10^6
k_{-1}	6.276×10^5
k_2	6.747×10^4
k_3	4.586×10^4
k_{-3}	9.969×10^9

Таблица 3. Лучшие расчетные значения констант скорости для модели **14**

Константа	Лучшее приближение
k_1	2.370×10^1
k_{-1}	3.756×10^2
k_2	1.186×10^2
k_{-2}	5.076×10^4
k_3	1.926×10^7
k_4	2.799×10^1
k_{-4}	4.249×10^1

та — 6 моль/л — и пероксида водорода — 3.0 моль/л (и начальной концентрацией воды, вносимой с водным раствором перекиси — 10.9 моль/л) и варьируемой начальной концентрацией глицидола в пределах от 0 до 1.2 моль/л (концентрация метанола при этом изменялась от 7.5 до 5.5 моль/л соответственно). Из полученных зависимостей следует, что

повышение начальной концентрации глицидола в пределах 0.0–1.2 моль/л при постоянных прочих условиях приводит к снижению скорости реакции. Из этого следует, что образующийся продукт вызывает торможение скорости процесса.

Замедление роста скорости процесса с увеличением концентраций реагентов и торможение скорости эпексидирования с возрастанием концентрации эпексида вероятно вызвано связыванием в разной степени активных центров пероксидом водорода, аллиловым спиртом и глицидолом.

Для изучения количественного влияния концентрации воды на кинетику изучаемого процесса была проведена серия опытов при постоянных начальных концентрациях аллилового спирта — 1.5 моль/л — и пероксида водорода — 1.5 моль/л — с варьированием начальной концентрации воды в пределах от 5.4 до 21.6 моль/л (концентрация метанола при этом изменялась от 18.3 до 11.1 моль/л соответственно). Кинетические кривые расходования аллилового спирта и пероксида водорода и образования глицидола представлены на рис. 3 и 4 соответственно.

Из приведенных зависимостей следует, что одновременное изменение начальной концентрации воды в пределах 5.4–21.6 моль/л и метанола в пределах 18.3–11.1 моль/л при постоянных концентрациях реагентов не вызывает заметного изменения скорости реакции. Таким образом, из проведенной серии экспериментов следует, что в пределах использованных начальных концентраций, вода не оказывает значительного влияния на кинетику процесса и среди возможных механизмов эпексидирования аллилового спирта пероксидом водорода на силикалите титана, возможно, следует рассматривать механизмы, не включающие стадии гидратации активных центров катализатора.

Обработка кинетических данных. На первом этапе расчетов в пакете программ “Кинетика” было получено степенное уравнение (6) для скорости образования глицидола:

$$W = k C_{\text{кат}} C_{\text{АС}}^{0.69} C_{\text{ПВ}}^{0.79} C_{\text{ГД}}^{-1}, \quad (6)$$

где W — скорость образования глицидола; k — наблюдаемая константа скорости; $C_{\text{кат}}$ — содержание катализатора в растворе, моль/л; $C_{\text{АС}}$, $C_{\text{ПВ}}$, $C_{\text{ГД}}$ — концентрации аллилового спирта, пероксида водорода, глицидола, соответственно, моль/л.

Численные значения порядков по концентрациям аллилового спирта и пероксида водорода согласуются с литературными данными и косвенно свидетельствуют об адсорбции (координации) реагентов на активных центрах катализатора, а показатель степени для глицидола, равный -1 , свидетельствует о сильном торможении реакции продуктом.

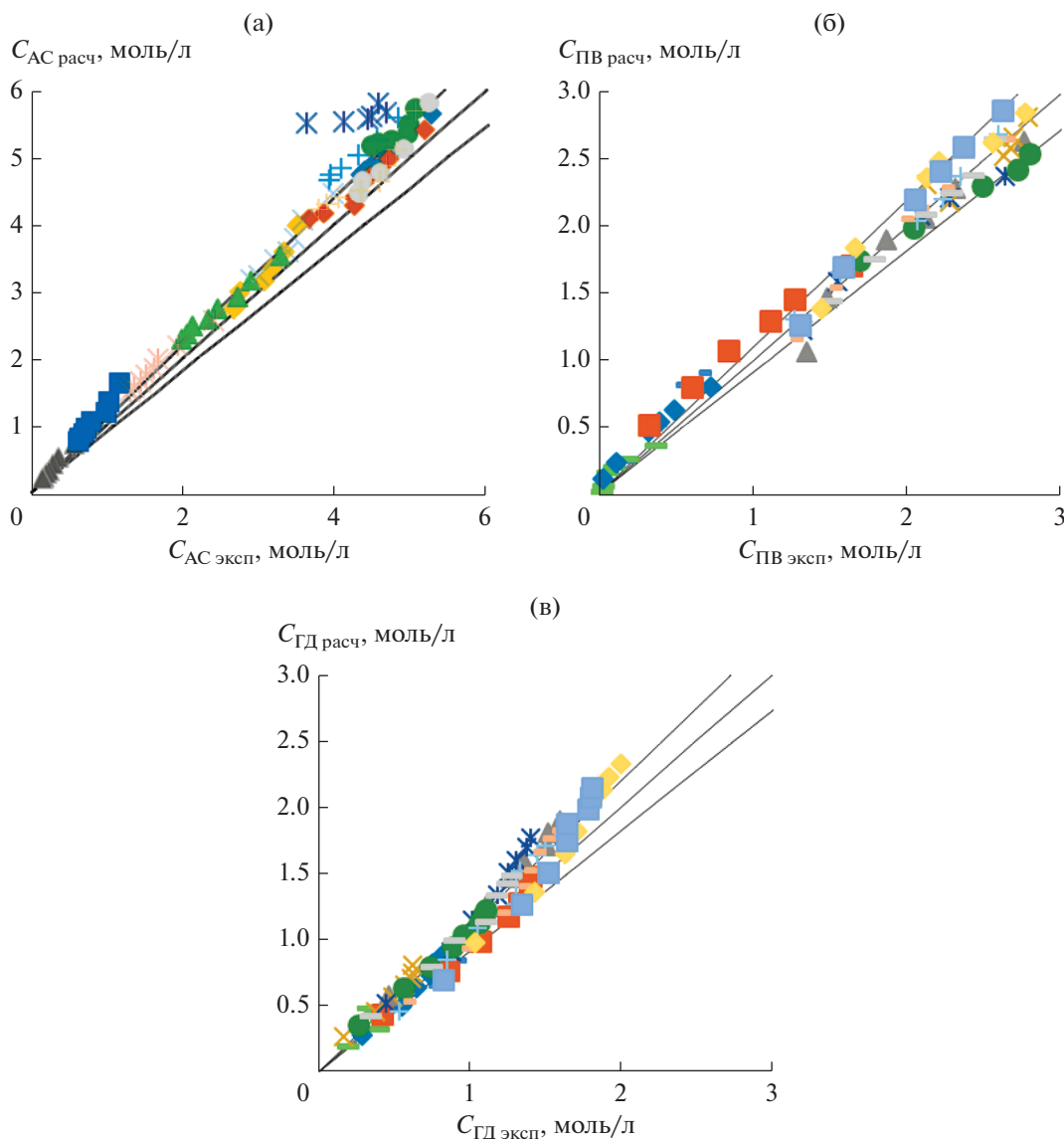


Рис. 5. Соответствие рассчитанных по модели 8 и экспериментальных концентраций аллилового спирта АС (а), пероксида водорода ПВ (б) и глицидола ГД (в) для всех проведенных экспериментов.

Результаты расчетов по моделям, соответствующим *Гипотезам 1–14*, представлены в табл. 1. Полученные значения констант скорости и графики соответствия экспериментальных и расчетных концентраций аллилового спирта, пероксида водорода и глицидола приведены на рис. 5 и 6.

Из приведенных результатов следует, что лучшие остальных описывают экспериментальные данные гипотетические механизмы 8 и 14 (табл. 2, 3). Им соответствуют минимальная величина стандартной ошибки, находящаяся в пределах погрешности эксперимента $\pm 12\%$, и высокие значения коэффициента детерминации (корреляции). С более детальными данными *Гипотез 8 и 14* можно ознакомиться ниже (табл. 4, 5).

Рассмотренные гипотезы и соответствующие им модели не учитывают образование побочных продуктов. И, хотя селективность эпексидирования аллилового спирта в изучаемом процессе достаточно велика, тем не менее, примерно 10% реагентов в конечном итоге расходуется на образование побочных продуктов. Специальными опытами было показано, что в вышеуказанных условиях в присутствии катализатора пероксид водорода не разлагается на кислород и воду, а аллиловый спирт не олигомеризуется в значимых количествах (концентрации реагентов остаются неизменными в пределах точности аналитических методик в отсутствие второго реагента). В ходе эпексидирования зафиксировано образование глицерина и двух изомерных монометило-

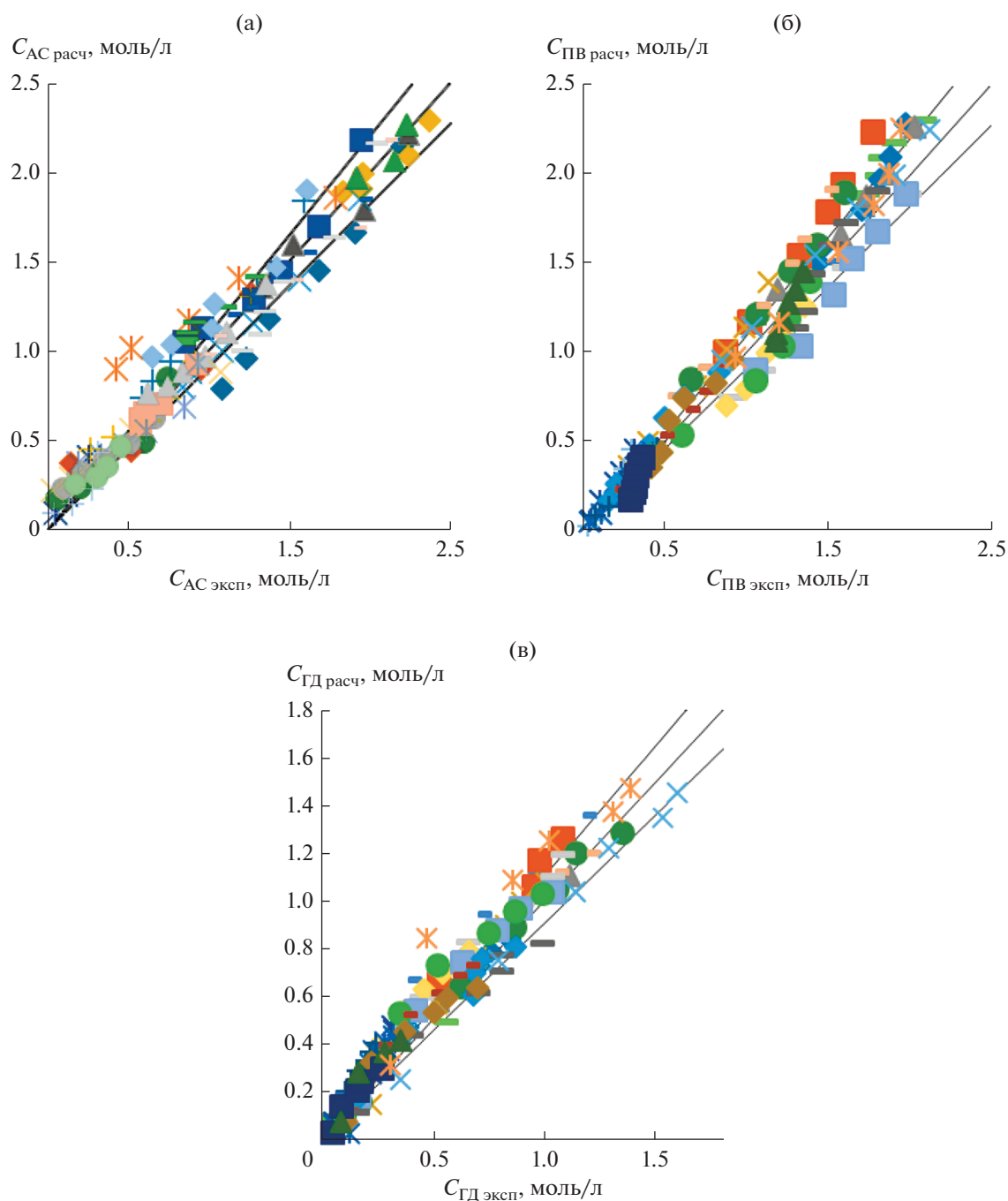


Рис. 6. Соответствие рассчитанных по модели **14** и экспериментальных концентраций аллилового спирта (а), пероксида водорода (б) и глицидола (в) для всех проведенных экспериментов.

вых эфиров глицерина (см. раздел Экспериментальная часть). Эфиры были получены встречным синтезом, выделены с помощью колоночной хроматографии, идентифицированы методом ЯМР и использованы для калибровки хроматографа. Это позволило получить количественные данные о кинетике их образования и учесть их при проверке гипотез, включающих стадии образования эфиров и глицерина при взаимодействии

метанола и воды, соответственно, с глицидолом, координированным активным центром катализатора. Результаты этого исследования представлены ниже (рис. 7 и 8). При обработке данных предполагали, что концентрация метанола изменяется незначительно и не влияет на скорость процесса. Концентрация воды также остается постоянной из-за незначительного количества образующегося глицерина.

Таблица 4. Лучшие расчетные значения констант скорости для модели **8** с учетом побочных продуктов*

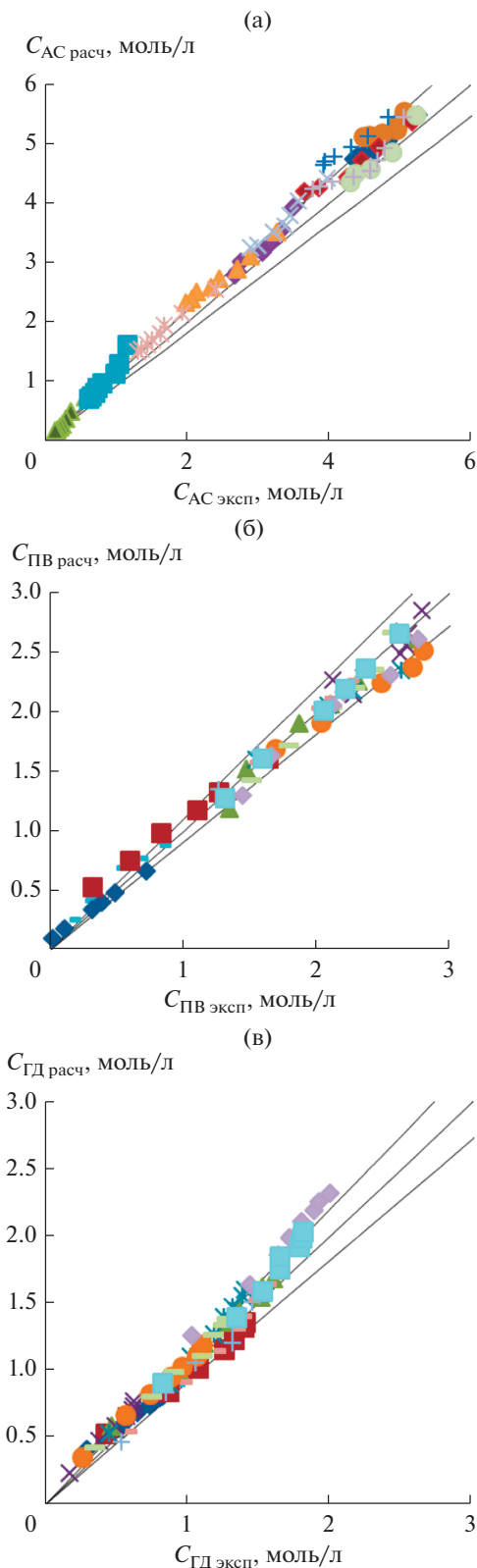
Константа	Лучшее приближение
k_1	3.519×10^4
k_{-1}	2.784×10^1
k_2	1.772×10^1
k_3	1.364×10^5
k_{-3}	4.537×10^4
k_4	2.442×10^2
k_5	1.884×10^3
k_{-5}	2.948×10^8
k_6	1.825×10^2
k_7	9.228×10^{-1}
k_{-7}	5.882×10^5

Примечание. Общий процент отклонений расчетных значений концентраций веществ от экспериментальных по всем опытам — 8.59%.

Таблица 5. Лучшие расчетные значения констант скорости для модели **14** с учетом побочных продуктов

Константа	Лучшее приближение
k_1	5.152×10^3
k_{-1}	4.728×10^0
k_2	4.999×10^8
k_{-2}	4.910×10^7
k_3	3.398×10^5
k_4	1.519×10^4
k_{-4}	7.570×10^3
k_5	2.813×10^1
k_6	1.688×10^4
k_{-6}	4.812×10^8
k_7	2.039×10^1
k_8	5.761×10^{-1}
k_{-8}	4.754×10^4

Примечание. Общий процент отклонений расчетных значений концентраций веществ от экспериментальных по всем опытам — 8.35%.

**Рис. 7.** Соответствие рассчитанных по модели **8** с учетом образования побочных продуктов и экспериментальных концентраций аллилового спирта (а), пероксида водорода (б) и глицидола (в) для всех проведенных экспериментов.

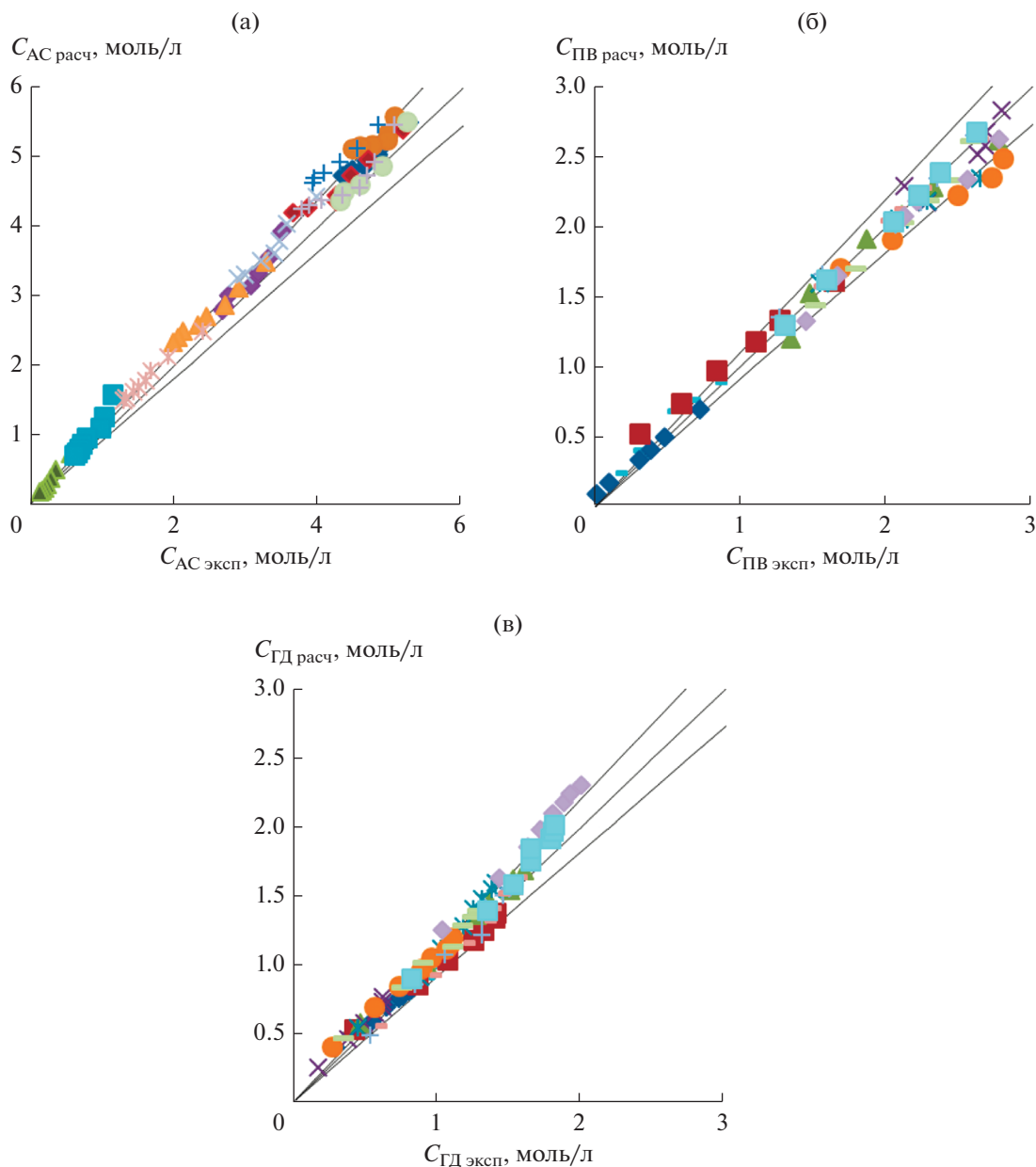
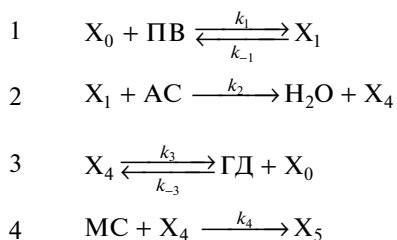
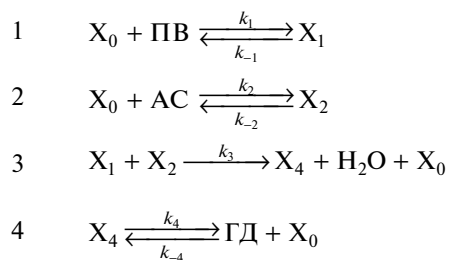


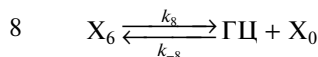
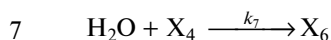
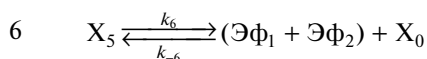
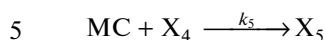
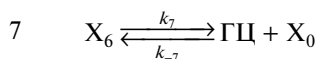
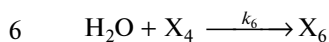
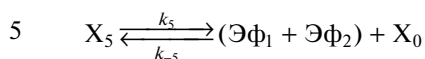
Рис. 8. Соответствие рассчитанных по модели **14** с учетом образования побочных продуктов и экспериментальных концентраций аллилового спирта (а), пероксида водорода (б) и глицидола (в) для всех проведенных экспериментов.

Гипотеза 8 (с учетом стадий образования побочных продуктов)



Гипотеза 14 (с учетом стадий образования побочных продуктов)





Приведенные данные свидетельствуют об улучшении качества описания кинетических данных при учете кинетики образования побочных продуктов примерно одинаково для двух альтернативных гипотез. Такое улучшение, по крайней мере частично, может быть связано с увеличением количества определяемых (варьируемых) параметров моделей. Этот вариант обработки также не позволяет отдать предпочтение ни одному из рассматриваемых механизмов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного кинетического исследования дают возможность в первом приближении заключить следующее: необходимым условием адекватного описания кинетических зависимостей процесса эпоксицирования является учет торможения скорости процесса образующимся продуктом (глицидолом). Константа равновесия координации глицидола активным центром (адсорбции) по данным оценивания констант скоростей для гипотетического механизма **14** равна 1.52 л/моль.

$$K_p = k_{-4}/k_4 = 4.249/2.799 = 1.52 \text{ л/моль.}$$

Аналогичным образом рассчитанные для того же механизма константы равновесия для пероксида водорода и аллилового спирта составляют 0.063 и 2.34×10^{-3} л/моль соответственно. Последняя величина незначительна по сравнению с двумя предыдущими. Комплекс аллилового спирта с титаном активного центра существенно менее устойчив, чем экспериментально зафиксированные комплексы пероксида водорода. С этим обстоятельством связана трудность кинетической дискриминации гипотетических механизмов эпоксицирования. Механизм **8**, не включающий стадии адсорбции аллилового спирта, позволяет описать кинетические данные почти так же хорошо, как механизм **14**, данную стадию включающий. Для решения практических задач оптимизации условий процесса, расчета оборудования и т.д. модель, соответствующая механизму **8**, предпочтительна, поскольку она проще (еще проще степенное уравнение). Но с точки зрения физикохимии процесса механизм **14** гораздо бо-

лее правдоподобен. Его реализация на активных центрах титансиликалита TS-1 возможна, поскольку, как указывалось во введении, три из четырех активных центра TS-1 являются смежными и допускают взаимодействие адсорбированных (координированных) на них субстратов между собой. Это предположение нуждается, конечно, в проверке и подтверждении теоретическими и экспериментальными методами.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sheldon R.A. // J. Mol. Catal. 1980. V. 7. P. 107.
2. Strukul G. Catalytic oxidations with hydrogen peroxide as oxidant. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992. 283 p.
3. Химическая энциклопедия / Под ред. Зефирова Н.С., Кулова Н.Н. М.: Большая российская энциклопедия. 1995. Т. 4. С. 105.
4. Химическая энциклопедия / Под ред. Зефирова Н.С., Кулова Н.Н. М.: Большая российская энциклопедия. 1995. Т. 5. С. 990.
5. Taramasso M., Perego G., Notari B. US Pat. № 4410501, 1983.
6. Flanigen E.M., Bennett J.M., Grose R.W., Cohen J.P., Patton R.L., Kirchner R.M., Smith J.V. // Nature. 1978. V. 271. P. 512.
7. Bordiga S., Bonino F., Damin A., Lamberti C. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. P. 4854.
8. Szostak R.M. Molecular Sieves – Principles of Synthesis and Identification. N.Y.: Van Nostrand Reinhold, 1998. 491 p.
9. Meier W.M., Olson D.H., Baerlocher C. Atlas of Zeolite Framework Types. London: Elsevier, 1992. 200 p.
10. Есипович А.Л., Белоусов А.С., Канаков Е.А., Миронова В.Ю., Рогожин А.Е., Данов С.М., Воротынецев А.В., Макаров Д.А. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 1. С. 66.
11. Notary B. // Adv. Catal. 1996. V. 41. P. 253.
12. Clerici M.G., Bellussi G., Romano U. // J. Catal. 1991. V. 129. P. 159.

13. Mantegazza M.A., Leofanti G., Petrini G., Padovan M., Zecchina A., Bordiga S. // *Stad. Surf. Sci. Catal.* 1994. V. 82. P. 541.
14. Lane B.S., Burgess K. // *Chem. Rev.* 2003. V. 103. P. 2457.
15. Clerici M.G., Ingallina P. // *J. Catal.* 1993. V. 140. P. 71.
16. Bordiga S., Coluccia S., Lamberti C., Marchese L., Zecchina A., Boscherini F., Buffa F., Genoni F., Leofanti G., Petrini G., Vlaic G. // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 4125.
17. Bordiga S., Boscherini F., Coluccia S., Genoni F., Lamberti C., Leofanti G., Marchese L., Buffa F., Petrini G., Vlaic G., Zecchina A. // *Catal. Lett.* 1994. V. 26. P. 195.
18. Ricchiardi G., de Man A., Sauer J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. V. 2. P. 2195.
19. Corma A., Esteve P., Martinez A. // *J. Catal.* 1996. V. 161. P. 11.
20. Guo Q., Sun K., Feng Z., Li G., Guo M., Fan F., Li C. // *Chem. Eur. J.* 2012. № 18. P. 13854.
21. Huybrechts D.R., Debruycker L., Jacobs R.A. // *Nature.* 1990. V. 345. P. 240.
22. Huybrechts D.R., Vaesen I., Li H.X., Jacobs R.A. // *Catal. Lett.* 1991. V. 8. P. 237.
23. Deo G., Turek A.M., Wachs I.E., Huybrechts D.R., Jacobs R.A. // *Zeolites.* 1993. V. 13. P. 365.
24. Behrens P., Felsche J., Vetter S., Schulzekloff G., Jaeger N.I., Niemann W.J. // *Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991. P. 678.
25. Trong On T., Bittar A., Sayari A., Kaliaguine S., Bonnevot L. // *Catal. Lett.* 1992. V. 16. P. 85.
26. Trong On T., Bonnevot L., Bittar A., Sayari A., Kaliaguine S. // *J. Mol. Catal.* 1992. V. 74. P. 233.
27. Ito T., Kanai H., Nakai T., Imamura S. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1994. V. 52. P. 421.
28. Perego G., Bellussi G., Corno C., Taramasso M., Buonomo F., Esposito A. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1987. V. 28. P. 129.
29. Millini R., Massara E.P., Perego G., Bellussi G. // *J. Catal.* 1992. V. 137. P. 497.
30. Artioli G., Lamberti C., Marra G.L. // *Acta Crystallogr. Sect B: Struct. Sci.* 2000. V. 56. P. 2.
31. Bordiga S., Roggero I., Ugliengo P., Zecchina A., Bolis V., Artioli G., Buzzoni R., Marra G.L., Rivetti F., Spano G., Lamberti S. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2000. P. 3921.
32. Lamberti C., Bordiga S., Zecchina A., Artioli G., Marra G.L., Spano G. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2001. V. 123. P. 2204.
33. Hjar C.A., Jacubinas R.M., Eckert J., Henson N.J., Hay P.J., Ott K.C. // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 12157.
34. Henry P.F., Weller M.T., Wilson C.C. // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. P. 7452.
35. Lamberti C., Bordiga S., Arduino D., Zecchina A., Geobaldo F., Spano G., Genoni F., Petrini G., Carati A., Villain F., Vlaic G. // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. P. 6382.
36. Lamberti C., Turnes G., Bordiga S., Arduino D., Zecchina A., Vlaic G. // *Jpn. J. Appl. Phys. Part I.* 1999. V. 38. P. 55.
37. Bordiga S., Damin A., Bonino F., Lamberti C. *Surface and Interfacial Organometallic Chemistry and Catalysis.* Heidelberg: Springer-Verlag GmbH. 2005. V. 16. P. 37.
38. Pei S., Zajas G.W., Kaduk J.A., Faber J., Boyanov B.I., Duck D., Fazzini D., Morrison T.I., Yang D.S. // *Catal. Lett.* 1993. V. 21. P. 333.
39. Trong On D., Noc L.Le., Bonnevot L. // *Chem. Commun.* 1996. P. 299.
40. Neurock M., Manzer L.E. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1996. P. 1133.
41. Talsi E.P., Babushkin D.E. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1996. V. 106. P. 179.
42. Bordiga S., Damin A., Bonino F., Zecchina A., Spano G., Rivetti F., Bolis V., Lamberti C. // *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. P. 9892.
43. Prestipino C., Bonino F., Nanot U., Damin A., Tasso A., Clerici M.G., Bordiga S., D'Acapito F., Zecchina A., Lamberti C. // *Chem. Phys. Chem.* 2004. V. 5. P. 1799.
44. Bordiga S., Damin A., Bonino F., Ricchiardi G., Lamberti C., Zecchina A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. V. 41. P. 4734.
45. Bordiga S., Damin A., Bonino F., Ricchiardi G., Zecchina A., Tagliapietra R., Lamberti C. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. V. 5. P. 4390.
46. Zecchina A., Bordiga S., Spoto G., Damin A., Berlier G., Bonino F., Prestipino C., Lamberti C. // *Top. Catal.* 2002. V. 21. P. 67.
47. Chen L.Y., Chuah G.K., Jaenicke S. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1998. V. 132. P. 281.
48. Liu X., Wang X., Guo X., Li G. // *Catal. Today.* 2004. V. 93–95. P. 505.
49. Arca V., Boscoletto A.B., Fracasso N., Meda L., Ranghino G. // *J. Mol. Catal.* 2006. V. 243. P. 264.
50. Bartlett P.D. // *Rec. Chem. Prog.* 1957. V. 18. P. 111.
51. Mimoun H. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1982. V. 21. P. 734.
52. Temkin O.N., Zeigarnik A.V., Bonchev D.G. *Chem. Reaction Networks. A Graph-Theoretical Approach.* Boca Raton. Fl. CRC Press, 1996. P. 286.
53. Темкин О.Н. Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2008. С. 918.
54. Guo Q., Sun K., Feng Z., Li G., Guo M., Fan F., Li C. // *Chem. Eur. J.* 2012. № 18. № 43. P. 13854.
55. Salavati H., Teimouri A. // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017. V. 12. P. 7829.
56. Mimoun H., de Roch S., Sajus L. // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969. P. 1481.
57. Le Carpentier J.M., Mitschler A., Weiss R. // *Acta Crystallogr.* 1972. B. 28. S. 1288.
58. Mimoun H., de Roch S., Sajus L. // *Tetrahedron.* 1970. V. 26. P. 37.
59. Arakawa H., Moro-Oka Y., Nozaki A. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1974. V. 47. P. 2958.
60. Sharpless K.B., Townsend J.M., Williams D.R. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1972. V. 94. P. 295.
61. Liang, X., Mi Zh., Wu Y., Wang L., Xing E. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2003. V. 80. № 2. P. 207.

62. Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А., Овчарова А.В. // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. 25. № 4(120). С. 39.
63. Данов С.М., Краснов В.Л., Сулимов А.В., Овчарова А.В. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 11. С. 1841.
64. Пастухова Ж.Ю., Насыбулин Ф.Д., Сулимов А.В., Флид В.Р., Брук Л.Г. // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. № 4. С. 26.
65. Темкин О.Н., Брук Л.Г., Зейгарник А.В. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. С. 445.
66. Брук Л.Г., Устюгов А.В., Кацман Е.А., Исакова Л.Д., Ошанина И.В., Ткаченко О.П., Кустов Л.М., Темкин О.Н. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. №2. С. 196.
67. Кацман Е.А., Беренблум А.С. Учебно-методическое пособие. М.: ИПЦ МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2010.
68. Noc L.Le., Trong On D., Solomykina S., Echchahed B., Bèl F., dit Moulin C., Bonneviot L. // Stud. Surf Sci. Catal. 1996. V. 101. P. 611.

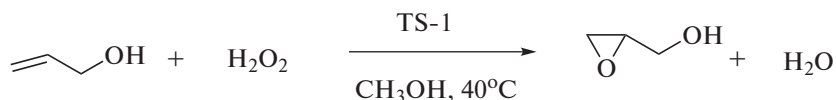
Kinetics and Mechanism of Allyl Alcohol Epoxidation with Hydrogen Peroxide on Titansilicalite Catalyst TS-1. Promotion and Discrimination of Hypothetical Mechanisms

Zh. Yu. Pastukhova^{1,*}, V. V. Levitin¹, E. A. Katsman¹, and L. G. Bruk¹

¹Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies RTU MIREA, Vernadsky pr. 86, Moscow, 119571 Russia

*e-mail: pastukhova@mirea.ru

In the presence of a titanium-containing zeolite catalyst TS-1, the kinetics of the epoxidation of allyl alcohol with hydrogen peroxide has been studied. The hypothetical mechanisms of varying degrees of complexity were proposed, followed by their discrimination. The results of the kinetic study allow to conclude the following: a necessary condition for an adequate description of the kinetic dependences of the epoxidation process is taking into account the inhibition of the process rate by the resulting product (glycidol). It has been established that both the Ely–Riedil-type mechanism and the Langmuir–Hinshelwood mechanism with the activation of allyl alcohol and hydrogen peroxide at different catalyst centers make it possible to describe the kinetic regularities within the experimental error. Further research is needed to further discriminate.



Keywords: epoxidation, alkene, titansilicalite catalyst TS-1, allyl alcohol, hydrogen peroxide, glycidol