

## ХИМИЯ

*Андрей Владимирович ФЕДОРОВ — старший научный сотрудник кафедры органической и экологической химии;*  
*Николай Александрович ХРИТОХИН — доцент кафедры неорганической и физической химии, кандидат химических наук;*  
*Лариса Петровна ПАНИЧЕВА — декан химического факультета, профессор кафедры органической и экологической химии, доктор химических наук*

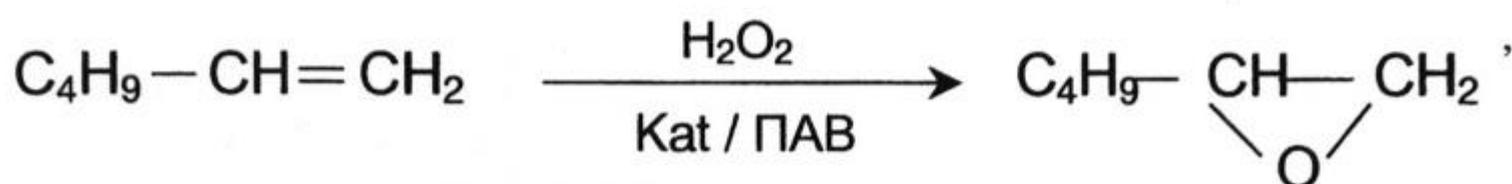
УДК 47.313:42.943.6

### **ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ГЕКСЕНА-1 В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА**

*АННОТАЦИЯ. Проведена оптимизация условий каталитического эпоксицирования гексена-1 пероксидом водорода в двухфазной водно-органической системе в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ). Используются следующие методы оптимизации: дробный факторный эксперимент (план  $2_{V}^{9-5}$ ), схема ортогонального латинского прямоугольника, последовательная симплексная оптимизация. Установлено, что наиболее благоприятствуют эпоксицированию увеличение соотношения субстрат/пероксид водорода, увеличение температуры и продолжительности синтеза, увеличение соотношения вольфраматной и фосфатной составляющих каталитического комплекса. В результате проведенной оптимизации удалось повысить выход целевого продукта в несколько раз.*

*The optimization of conditions catalysis epoxidation hexen-1 hydrogen peroxides in biphasic water-organic system is carried out at the presence of superficial — active substances. The following methods of optimization are used: fractional experiment (plan  $2_{V}^{9-5}$ )? circuit of an orthogonal latin rectangular and consecutive simplex optimization/ It is established, that the increase of a ratio substrate/peroxide of hydrogen, increase of temperature and duration of synthesis, increase of a ratio wolframate and phosphate of components catalytic of a complex present most favourable conditions for epoxidation. As a result of the optimization it was possible to sufficiently increase an output of a target product .*

Целью настоящей работы является поиск оптимальных условий для реакции каталитического эпоксицирования гексена-1 пероксидом водорода



протекающей в двухфазной водно-органической системе в присутствии поверхностно-активного вещества (ПАВ), выполняющего роль межфазного переносчика. В качестве катализатора данного процесса (Kat) использованы пероксогетерополисоединения вольфрама и фосфора, образующиеся *in situ* при смешивании растворов вольфрамата натрия и ортофосфорной кислоты [1,2]. Ввиду сложности и многофакторности процесса, представляется целесообразным проведение оптимизации с помощью метода математического планирования эксперимента, позволяющего решить поставленную задачу с минимумом затрат [3].

В качестве параметра оптимизации выбран практический выход 1,2-эпоксигексана (в% от теоретического), а в качестве факторов — следующие величины:

- $X_1$  — масса  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , г;
- $X_2$  — интенсивность (скорость) перемешивания, об/мин;
- $X_3$  — объем добавленного 1,2-дихлорэтана, см<sup>3</sup>;
- $X_4$  — продолжительность реакции, ч;
- $X_5$  — масса бромиды цетилтриметиламмония (ПАВ), г;
- $X_6$  — объем раствора ортофосфорной кислоты, см<sup>3</sup>;
- $X_7$  — объем 30%-ного раствора пероксида водорода, см<sup>3</sup>;
- $X_8$  — температура синтеза, °С;
- $X_9$  — объем субстрата (гексен-1), см<sup>3</sup>.

Координаты центра плана решения задачи выбраны на основе данных предварительной однофакторной оптимизации по каждому фактору (метод Гаусса-Зайделя) [1]. Интервалы варьирования факторов ( $J_j$ ) выбраны достаточно широкими, так как основной целью исследования является не столько сравнительная оценка значимости выбранных факторов, сколько минимизация затрат на достаточно трудоемкие исследования [1]. Характеристики плана (нулевые уровни  $X_{0i}$  и интервалы варьирования факторов  $J_j$ ) приведены в таблице 1.

В качестве плана выбрана 1/32 реплика полнофакторного эксперимента  $2^9$  (план  $2_{V^{9-5}}$ ), заданная генерирующими соотношениями

$$x_5 = x_1 x_2 x_3 x_4, \quad x_6 = x_1 x_2 x_3, \quad x_7 = x_1 x_2 x_4, \quad x_8 = x_1 x_3 x_4, \quad x_9 = x_2 x_3 x_4$$

Таблица 1

Характеристики плана

Характеристика плана	Фактор								
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$X_7$	$X_8$	$X_9$
$X_{0j}$	0,09	1200	1,0	2,0	0,030	0,050	2,0	45	1,00
$J_j$	0,06	600	0,3	1,0	0,010	0,025	1,0	10	0,50

Матрица планирования в кодированной форме ( $x_j = 1$  — верхний уровень,  $x_j = -1$  — нижний уровень) вместе с условиями параллельных опытов в центре плана ( $x_j = 0$ ) для оценки воспроизводимости эксперимента и результатами (выход 1,2-эпоксигексана  $y$ , %) представлена в табл. 2. Для исключения возможности систематических искажений при анализе результатов порядок реализации опытов рандомизирован.

Уравнение регрессии в безразмерной (1-а) и размерной (1-б) формах имеют вид:

$$y = 17 + 5x_1 - 3x_2 - 2x_4 - x_9 \quad (1-а)$$

$$y = 21 + 83X_1 - 0,005X_2 - 2X_4 - 2X_9 \quad (1-б)$$

Проверка по критерию Фишера показывает неадекватность полученной модели. На то же указывают существенные различия между экспериментально найденными и рассчитанными по полученному уравнению регрессии значениями отклика ( $y$ ),

а также значительное отличие свободного члена в (1) от значений отклика в центре плана ( $y_0$ ). Это говорит об ярко выраженной нелинейности поверхности отклика и высокой чувствительности отклика к изменению условий синтеза. Высокая дробность реплики, выбранной вследствие большой многофакторности синтеза, приводит к сложной системе смещения оценок коэффициентов регрессии и невозможности достаточно точного определения условий. Для адекватного аналитического описания поверхности отклика в условиях установленной высокой воспроизводимости синтеза требуется переход к аппроксимационным полиномам более высоких степеней и сужение исследуемой факторной подобласти, что существенно увеличивает трудозатраты и ограничивает возможности оптимизации: не исключено, что поверхность отклика имеет несколько максимумов разной высоты, которым соответствуют факторные подобласти, расположенные далеко друг от друга.

Таблица 2

Матрица планирования  $2_v^{9-5}$  и результаты эксперимента

№	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>	X <sub>8</sub>	X <sub>9</sub>	y
1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	17
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	34
3	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	4
4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	36
5	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	7
6	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	2
7	-1	1	-1	1	1	1	-1	1	-1	7
8	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	5
9	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	5
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	32
11	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	8
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	37
13	1	1	1	1	1	1	1	1	1	38
14	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	19
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	34
16	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	16
17	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	37
18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	36
19	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	42
20	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	13
21	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	26
22	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	25
23	0	0	0	0	0	0	0	0	0	35

Несмотря на неадекватность, уравнение регрессии позволяет в общем случае утверждать, что в пределах исследованной факторной подобласти увеличению выхода продукта эпоксицирования благоприятствуют снижение соотношения гексен-1/пероксид водорода, а также преобладание в каталитической системе вольфрамовой составляющей над фосфатной. Количества 1,2-дихлорэтана и межфазного переносчика значимо не влияют на эффективность эпоксицирования.

Для поиска оптимальных условий эпоксицирования при варьировании факторов на большем числе уровней была выбрана схема ортогонального латинского прямоугольника  $9 \times 3$  (табл. 3). Для определения эффекта  $E_{ji}$  влияния фактора  $x_j$ , находящегося на  $i$ -м уровне, на эффективность эпоксицирования находятся разности средних значений (среднее значение отклика по всему массиву экспериментальных данных). Полученные результаты представлены в табл. 4.

Оценка значимости эффектов проведена по критерию Стьюдента для 95%-й доверительной вероятности на основе случайного разброса результатов в центре плана (опыты 2, 4, 10, 12, 15, 18, 23 табл. 2). Абсолютная случайная погрешность дается формулой:

$$E = t_{\frac{1+\alpha}{2}}(f) S_y \sqrt{P/N},$$

где  $\alpha$  — доверительная вероятность;

$S_y$  — стандартное отклонение отдельных результатов от выборочного среднего в центре плана;

$P$  — число уровней, на которых варьируется каждый фактор;

$N$  — число строк в матрице планирования  $9 \times 3$ .

Расчет дает  $E = 1,03$ , что показывает значимость большинства эффектов (в табл. 4 значимые эффекты выделены жирным шрифтом).

Таблица 3

Матрица планирования  $9 \times 3$  и результаты эксперимента

№	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$X_7$	$X_8$	$X_9$	$y$
1	1	0	0	0	1	-1	-1	-1	1	4
2	-1	1	-1	0	1	0	-1	1	0	5
3	1	-1	-1	-1	1	0	0	0	1	9
4	0	-1	0	1	-1	1	0	-1	1	3
5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	25
6	-1	0	0	0	-1	1	1	1	-1	4
7	0	1	1	1	0	-1	-1	-1	0	4
8	-1	1	0	-1	0	0	1	-1	1	5
9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12
10	-1	-1	1	1	1	-1	1	0	0	17
11	0	-1	-1	-1	0	1	1	1	0	17
12	1	1	0	-1	-1	1	-1	0	0	4
13	0	0	1	-1	-1	0	-1	1	1	4
14	1	1	-1	0	0	1	0	-1	-1	5
15	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	4
16	-1	0	-1	1	0	1	-1	0	1	4
17	1	0	1	-1	0	-1	1	0	-1	8
18	-1	0	1	-1	1	1	0	-1	0	2
19	0	1	0	-1	1	-1	0	1	-1	27
20	0	1	-1	0	-1	-1	1	0	1	15
21	0	-1	1	0	1	1	-1	0	-1	12
22	1	0	-1	1	-1	-1	0	1	0	22
23	-1	-1	1	0	0	-1	0	1	1	5
24	0	0	-1	1	1	0	1	-1	-1	20
25	-1	1	1	1	-1	0	0	0	-1	6
26	1	-1	0	1	0	0	-1	1	-1	33
27	-1	1	1	0	-1	0	1	-1	0	10

Данные табл. 4 согласуются с выводами, сделанными при анализе результатов, полученных в дробном факторном эксперименте  $2_v^{9-5}$  (табл. 2 и уравнение регрессии). Дополнительно следует отметить значительное положительное (в смысле повышения эффективности эпоксидирования) влияние повышения температуры синтеза.

Таблица 4

Таблица  $E_j$  влияния факторов  $x_j$ , находящихся на  $i$ -м уровне

$j \backslash i$	-1	0	1
1	-5,0	2,0	2,0
2	1,0	-2,0	0
3	0	1,0	-3,0
4	-2,0	-3,0	4,0
5	-3,0	-1,0	2,0
6	1,0	1,0	-3,0
7	-3,0	-1,0	2,0
8	-5,0	-1,0	5,0
9	2,0	-1,0	-3,0

На основе данных табл. 4 определены оптимальные условия эпоксицирования:  
 масса  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — 0,15 г;  
 скорость перемешивания — 600 об/мин;  
 объем 1,2-дихлорэтана — 1,0 см<sup>3</sup>;  
 продолжительность синтеза — 3,0 ч;  
 масса бромид цетилтриметиламмония — 0,040 г;  
 объем раствора ортофосфорной кислоты — 0,025 см<sup>3</sup>;  
 объем раствора пероксида водорода -3,0 см<sup>3</sup>;  
 температура синтеза — 55 °С;  
 объем гексена-1 — 0,50 см<sup>3</sup>.

Проведение процесса в этих условиях показало эффективность данного варианта оптимизации по отношению к ее оптимизационной матрице (табл. 3): достигнут выход 1,2-эпоксицигексана (34%), превышающий любой из результатов, приведенных в табл. 3.

Еще один вариант поиска оптимальных условий, реализованный в настоящей работе, — последовательная симплексная оптимизация (табл. 5)

Таблица 5

Последовательная симплексная оптимизация

№	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$X_7$	$X_8$	$X_9$	$y$
1	0,12	1373	1,1	2,2	0,031	0,053	2,1	46	1,04	7
2	0,09	1200	1,0	2,0	0,030	0,050	2,0	45	0,66	7
3	0,09	120	1,0	2,0	0,024	0,053	2,1	46	1,04	7
4	0,09	1200	1,0	2,0	0,030	0,050	2,0	38	1,04	1
5	0,09	853	1,1	2,2	0,031	0,053	2,1	46	1,04	5
6	0,09	1200	1,0	2,0	0,030	0,034	2,1	46	1,04	6
7	0,09	1200	0,8	2,2	0,31	0,053	2,1	46	1,04	7
8	0,09	1200	1,0	1,4	0,031	0,053	2,1	46	1,04	4
9	0,06	1373	1,1	2,2	0,031	0,053	2,1	46	1,04	6
10	0,09	1200	1,0	2,0	0,030	0,050	1,3	46	1,04	7
11	0,09	120	1,3	1,8	0,029	0,047	1,9	44	0,96	7
12	0,09	1200	1,1	2,0	0,029	0,049	2,8	44	0,94	15
13	0,09	1200	1,2	2,7	0,028	0,045	2,2	43	0,92	12
14	0,09	1200	1,2	2,2	0,028	0,047	2,3	52	0,89	22
15	0,09	1200	1,2	2,3	0,035	0,043	2,3	46	0,86	13
16	0,05	988	1,2	2,1	0,029	0,041	2,3	46	0,82	15
17	0,07	1543	1,2	2,1	0,029	0,038	2,3	46	0,77	14
18	0,12	1056	1,2	2,1	0,028	0,035	2,4	46	0,71	20
19	0,08	1197	1,0	2,5	0,030	0,038	2,7	48	0,73	40

Как видно из табл. 5, последовательная симплексная оптимизация оказывается наиболее эффективной. За девять последовательных шагов оптимизации (опыты 11-19) достигнуто более чем пятикратное (опыт 19, табл. 5) улучшение эффективности эпоксицирования по сравнению с лучшим результатом (опыт 2) в исходном симплексе (опыты 1-10). Сравнение оптимальных условий (опыт 19) с координатами центра плана (табл. 1) подтверждает правомерность выводов, сделанных при анализе результатов, полученных в дробном факторном эксперименте  $2_v^{9-5}$  (табл. 2), и оптимизации по схеме ортогонального латинского прямоугольника.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию эпоксицирования гексена-1 пероксидом водорода проводили в термостатируемом реакторе, снабженном обратным холодильником и магнитной мешалкой. Температуру реакционной смеси устанавливали с помощью циркуляционного термостата.

Анализ продуктов эпоксицирования проводили методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на газовом хроматографе «СНРОМ-5». Хроматографический анализ проводили на стеклянной капиллярной колонке длиной 50 м и диаметром 0,2 мм с неподвижной жидкой фазой: SE-30. Детектор — ионизационно-пламенный. Газ-носитель — аргон. Выход 1,2-эпоксигексана рассчитывали с помощью метода внутреннего стандарта, в качестве внутреннего стандарта использовали *n*-гептан.

### ВЫВОДЫ

Полученные в данной работе результаты позволяют заключить, что в пределах выбранной факторной подобласти наиболее благоприятствуют эпоксицированию следующие факторы (перечислены в порядке уменьшения значимости):

- соотношение субстрат/пероксид водорода,
- увеличение температуры и продолжительности синтеза,
- увеличение соотношения вольфраматной и фосфатной составляющих каталитического комплекса.

Количества межфазного переносчика и 1,2-дихлорэтана значимо не влияют на эффективность эпоксицирования.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Беренцвейг В. В., Довганюк Т. В., Караханов Э. А. и др. Эпоксицирование олефинов пероксидом водорода в условиях межфазного катализа // Вестник МГУ. Сер 2. Химия. 1998. Т. 29, № 5. С. 515-519.
2. Довганюк Т. В., Беренцвейг В. В., Караханов Э. А. и др. Формирование каталитической системы и эпоксицирование олефинов пероксидом водорода в условиях межфазного катализа // Нефтехимия. 1990. Т. 30, № 5. С. 602-608.
3. Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1976. 279 с.