

## ЭПОКСИДИРОВАНИЕ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА В ГЛИЦИДОЛ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА НА ТИТАНСОДЕРЖАЮЩЕМ СИЛИКАЛИТЕ

**Ж.Ю. Пастухова<sup>1\*,@</sup>, аспирант, Ф.Д. Насыбулин<sup>1\*\*</sup>, студент, А.В. Сулимов<sup>2</sup>, профессор, В.Р. Флид<sup>1\*\*</sup>, заведующий кафедрой, Л.Г. Брук<sup>1\*</sup>, заведующий кафедрой**

\* Кафедра общей химической технологии

\*\* Кафедра физической химии им. Я.К. Сыркина

<sup>1</sup>Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, 119571 Россия

<sup>2</sup>Дзержинский политехнический институт Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева, г. Дзержинск, 606026 Россия

@Автор для переписки, e-mail: pastuhowa.zhanna@yandex.ru

Механизм эпексидирования аллилового спирта на титансодержащем силикалите (TS-1) при 40° С изучен с применением процедур выдвижения и дискриминации гипотез. Выдвижение гипотез проведено с использованием литературных данных и результатов предварительного эксперимента. Дискриминация гипотетических механизмов реализована на основе результатов кинетического однофакторного эксперимента. Рассмотренные гипотезы включают различные последовательности взаимодействия реагентов с активным центром катализатора. Кроме того, гипотезы учитывают образование промежуточных соединений различного состава, а также неактивных продуктов взаимодействия веществ, присутствующих в реакционной системе, с активными центрами на поверхности силикалита. Для каждой гипотезы сформулированы соответствующие ей системы дифференциальных уравнений и проведена оценка констант скоростей. О качестве описания экспериментальных данных можно судить по величинам остаточных сумм среднеквадратичных отклонений и коэффициентов корреляции. Лучшие результаты получены для гипотезы, включающей адсорбцию пероксида водорода и аллилового спирта на двух активных центрах катализатора с последующим взаимодействием образовавшихся при этом интермедиатов между собой с образованием адсорбированного на одном центре глицидола, свободного центра и молекулы воды. Образование свободного глицидола происходит по обратимой стадии. Поскольку существенная часть активных центров катализатора по мере увеличения концентрации глицидола оказывается связанной с ним, скорость реакции уменьшается. И это основная причина, помимо уменьшения концентрации реагентов.

**Ключевые слова:** кинетика, механизм, эпексидирование, пероксид водорода, аллиловый спирт, глицидол, катализ, катализатор TS-1.

## EPOXIDATION OF ALLYL ALCOHOL TO GLYCIDOL WITH HYDROGEN PEROXIDE AT TITANIUM SILICALITE

**Zh.Yu. Pastukhova<sup>1\*,@</sup>, F.D. Nasybulin<sup>1</sup>, A.V. Sulimov<sup>2</sup>, V.R. Flid<sup>1</sup>, L.G. Bruk<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

<sup>2</sup>Dzerzhinsky Polytechnic Institute, R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, Dzerzhinsk, 606026 Russia

@Corresponding author e-mail: pastuhowa.zhanna@yandex.ru

It was studied the epoxidation mechanism of allyl alcohol using titanosilicate zeolite (TS-1) at 40°C by means of procedures for the nomination and discrimination of mechanism hypotheses. The hypotheses was carried out using the literature data and the preliminary experiment results. Discrimination hypothetical mechanisms implemented on the basis of the univariate results of the kinetic experiment, varying concentrations of allyl alcohol, hydrogen peroxide and glycidol. The most probable mechanism involves the hydrogen peroxide and allyl alcohol adsorption at the catalyst active centers and the glycidol formation at a reversible stage in the interaction of the adsorbed molecules of the reactants. Considered hypotheses include a different sequence of interaction of the reactants with active catalyst centre. In addition, hypotheses take into account the formation of intermediate compounds as well as inactive products of the interaction of substances present in the reaction system, with the active centers on the silicalite surface. For each hypothesis, it was formulated the corresponding system of differential equations and carried out the estimation of the rate constants. The quality of the experimental data description was judged by the residual sums of squared deviations and correlation coefficients. The best results are obtained for the hypothesis involving the hydrogen peroxide and allyl alcohol adsorption at the two active catalyst centers with subsequent interaction of the resultant intermediates between them, with the formation of glycidol adsorbed on one center, free catalyst centre and molecule of water. Formation of free glycidol occurs at a reversible stage. A significant part of the active centers of the catalyst increasing the concentration of glycidol is associated with it. This is the main reason for the decrease of the reaction rate, apart from reducing the concentration of the reactants.

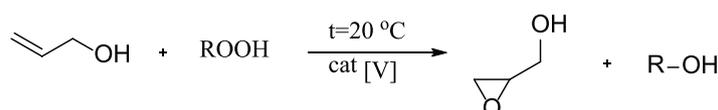
**Keywords:** kinetics, mechanism, epoxidation, hydrogen peroxide, allyl alcohol, glycidol, catalysis, catalyst TS-1.

### Введение

Кислородсодержащие гетероциклические соединения (оксиды олефинов, циклические ацетали и др.) являются важными продуктами и интермедиатами основного и тонкого органического синтеза [1–3]. Большой практический интерес представляет глицидол – оксид аллилового спирта. Это ценный промежуточный продукт в производстве поверхностно-активных веществ, пластификаторов, текстильных красителей, фотохимикатов, лекарственных препаратов, пестицидов, ряда ка-

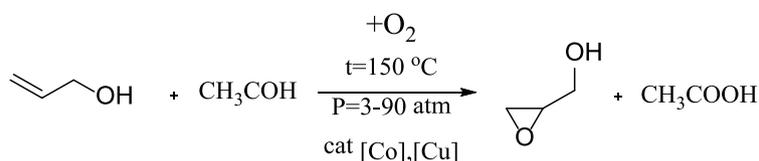
учуков, лаков, терморезистивных смол и пластмасс [4].

Основные способы получения глицидола были разработаны еще в 50-е годы XX века [5–8]. В настоящее время методы получения  $\alpha$ -оксидов базируются преимущественно на эпексидировании ненасыщенных соединений гидропероксидами углеводородов и надкарбоновыми кислотами. Разработан способ получения глицидола эпексидированием аллилового спирта органическими гидропероксидами в присутствии катализаторов – неорганических соединений ванадия [9]:



Ввиду сложности технологического оформления и недостатков, присущих хлоргидринному методу и методам с участием органических гидропероксидов, все больше публикуется работ, посвященных поискам новых, более эко-

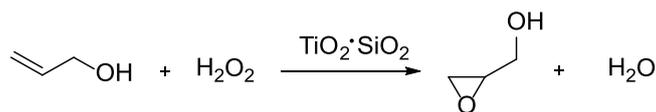
номичных методов получения выше указанных продуктов. Значимая часть таких исследований направлена на изучение возможности окисления ненасыщенного соединения кислородом с образованием  $\alpha$ -оксидов:



Кроме относительно невысоких показателей процесса, его существенным недостатком является то, что реакционная масса представляет собой многокомпонентную, исключительно сложную для разделения смесь продуктов окисления. Поэтому промышленного воплощения данный способ не получил.

Получение  $\alpha$ -оксидов окислением ненасыщенных соединений молекулярным кислородом при «комнатных условиях» остается наиболее предпоч-

тительным. В то же время разрабатываются способы получения оксидов олефинов, основанные на использовании второго «зеленого» окислителя – пероксида водорода. Так, появилась серия работ, в частности [10], связанных с получением глицидола методом прямого эпексидирования аллилового спирта пероксидом водорода в среде органического растворителя на гетерогенном катализаторе – титансодержащем цеолите TS-1:

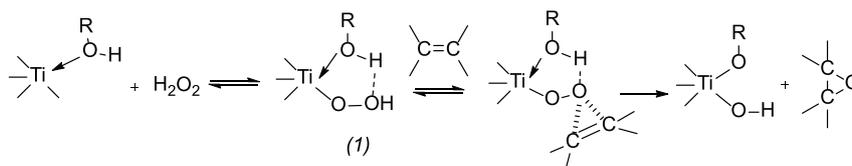


Молярное соотношение спирта и пероксида водорода составляет примерно 1:1, а содержание катализатора в реакционной массе порядка 0.1% масс. Отличительной особенностью данного процесса являются умеренные температуры, невысокие давления, кроме того, он привлекателен с экологической точки зрения. Срок службы титаносодержащего силикалата в несколько раз превосходит длительность пробега вольфраматного контакта [10]. Однако недостатком данного контакта является малый размер частиц катализатора. Столкнувшись с этой проблемой, коллектив авторов [11] разработал улучшенную форму катализатора, превратив его в гранулы.

Наиболее вероятным механизмом действия катализатора TS-1 считают гетеролитический вариант, аналогичный механизму действия надкислоты, в котором ключевую роль играет электрофильная атака двойной связи алкена кислородом гидропероксидной группы, связанной с титаном [12]. Показано, что при взаимодействии пероксида водорода с TS-1 образуются гидропероксидные группы, связанные с титаном [13]. Предполагается, что отличительная черта

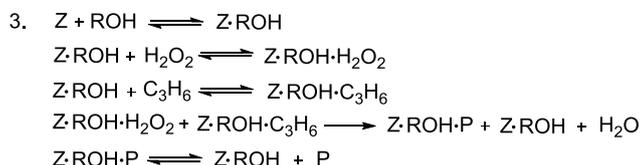
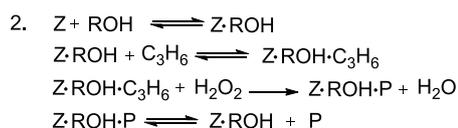
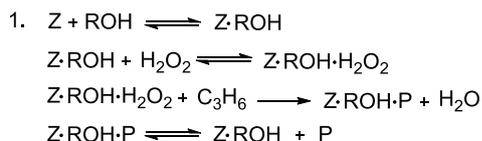
катализатора TS-1 от прочих катализаторов эпоксидирования алкенов на основе соединений металлов IV–VI групп Периодической системы – влияние кристаллической структуры цеолитного типа, характерной для TS-1. Каждый активный центр расположен в канале диаметром примерно 0.55 нм. В связи с этим создаются стерические препятствия, из-за которых разветвленные и циклические алкены реагируют значительно медленнее, чем α-алкены, и вероятность побочных превращений и исходного алкена, и образовавшегося эпоксида существенно уменьшается.

В работе [14] обсуждается вероятный механизм эпоксидирования с участием TS-1 и возможные структуры интермедиатов. Анализируя информацию о влиянии природы растворителя, кислот и оснований, данных об относительной реакционной способности алкенов различной структуры, авторы приходят к выводу, что наиболее вероятный механизм включает стадии образования интермедиата I и его превращения при взаимодействии с алкеном. Обсуждение проведено без количественных данных [14].



В более поздней работе [15] на основе кинетических данных проводится дискриминация трех механизмов эпоксидирования пропилена (Z – активный центр катализатора, P – оксид пропилена):

механизмов эпоксидирования пропилена (Z – активный центр катализатора, P – оксид пропилена):



Исходя из статистических критериев, наиболее вероятным признается механизм 1 [15], включающий адсорбцию пероксида водорода и образование продукта в результате атаки пропилена из объема на кислород пероксидной группы (механизм Или-Ридила). Необходимо отметить, что по приведенным в указанной статье сведениям 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.

Кинетика эпоксидирования аллилового спирта с использованием TS-1 изучена в работах [10, 16] для решения прикладных задач. Механизм процесса в этих работах практически не обсуждается.

Таким образом, в известных нам публикаци-

ях отсутствует информация о детальном механизме эпексидирования алкенов пероксидом водорода на катализаторе TS-1. В связи с этим цель данной работы – установление кинетики и механизма эпексидирования аллилового спирта на катализаторе TS-1, который в настоящее время является одним из лучших катализаторов эпексидирования алкенов.

### Экспериментальная часть

Кинетические эксперименты проводили в стеклянном статическом термостатированном реакторе с обратным холодильником при 40°C и перемешивании реакционной системы магнитной мешалкой. Размер частиц катализатора TS-1 и выбранная интенсивность перемешивания обеспечивали протекание процесса в кинетической области [11, 16].

Анализ состава контактного раствора проводили методом газовой хроматографии с использованием внутреннего стандарта – этилбензоата. Условия анализа: стеклянная насадочная колонка длиной 3 м, диаметром 3 мм, хроматографическая фаза 3% OV-17, нанесенная на хроматон-N-super, газ-носитель – гелий (2.1 л/ч), температура испарителя – 270°C, температура термостата колонок – 160°C, температура термостата детекторов – 180°C, детектор – катарометр. Во всех опытах объем раствора составлял 7.5 мл, масса катализатора – 0.1 г.

В качестве растворителя использовали метанол (марка «хч»). При варьировании начальной концентрации аллилового спирта («Асрос», 99%), пероксида водорода («Химмед», ГОСТ 177-88, содержание ПВ – 33.7%), глицидола («Асрос», 97%) изменяли объем растворителя при сохранении начальных концентраций остальных реагентов. Во время опыта отбирали пробы жидкой фазы для хроматографического анализа и иодометрического титрования и определения содержания органических веществ и пероксида водорода, соответственно.

Кинетические данные «концентрации – время» обрабатывали с помощью пакета программ «Кинетика», предназначенного для решения прямых и обратных задач химической кинетики, а также задач химического равновесия [17].

### Результаты и их обсуждение

Кинетические закономерности эпексидирования аллилового спирта изучены методом однофакторного эксперимента при варьировании начальных концентраций пероксида водорода, аллилового спирта и глицидола. Результаты, полученные в одном типичном опыте, представлены на рис. 1.

Кинетические данные обрабатывали с использованием гипотетических механизмов, сформулированных на основе литературных данных и данных предварительного эксперимента.

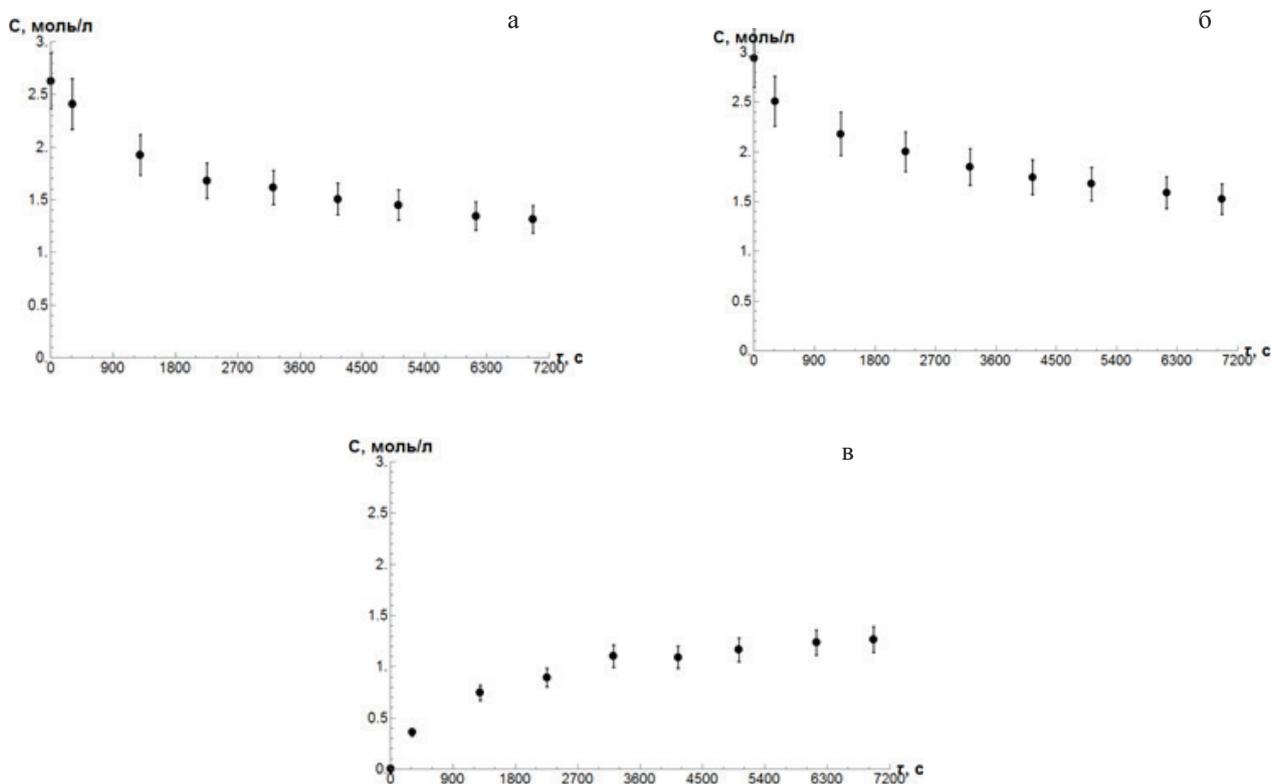


Рис. 1. Изменение концентраций аллилового спирта (а), пероксида водорода (б) и глицидола (в) в ходе типичного кинетического опыта.

При формировании множества гипотез принимали следующее:

1. Глицидол образуется при взаимодействии пероксида водорода и аллилового спирта на активном центре катализатора TS-1.

2. Взаимодействие пероксида водорода и аллилового спирта с активным центром может происходить в любой последовательности, причем первый реагент адсорбируется (координируется) активным центром, а второй – может адсорбироваться на том же или на другом таком же центре, а может взаимодействовать с первым реагентом из объема (механизм Или-Ридила). Возможна и реализация механизма Ленгмюра-Хиншельвуда (взаимодействие молекул реагентов, связанных с одним и

тем же или с двумя центрами катализатора TS-1).

3. Торможение скорости процесса эпоксидирования при увеличении концентраций реагентов и глицидола осуществляется за счет связывания части активных центров в интермедиаты или в неактивные поверхностные соединения. Набор рассматривавшихся гипотез представлен в табл. 1.

Из анализа гипотетических механизмов следует, что для дискриминации гипотез и выявления наиболее вероятных механизмов необходимо изучить кинетические закономерности при варьировании начальных концентраций реагентов и глицидола.

Экспериментальные условия проведенных опытов представлены в табл. 2.

**Таблица 1.** Гипотетические механизмы эпоксидирования аллилового спирта

Механизм 1		Механизм 8	
1	$X_0 + ПВ \leftrightarrow X_1$	1	$X_0 + ПВ \leftrightarrow X_1$
2	$X_1 + АС \rightarrow ГД + H_2O + X_0$	2	$X_1 + АС \rightarrow H_2O + X_4$
		3	$X_4 \leftrightarrow ГД + X_0$
Механизм 2		Механизм 9	
1	$X_0 + АС \leftrightarrow X_2$	1	$X_0 + АС \leftrightarrow X_2$
2	$X_2 + ПВ \rightarrow ГД + H_2O + X_0$	2	$X_2 + ПВ \rightarrow H_2O + X_4$
		3	$X_4 \leftrightarrow ГД + X_0$
Механизм 3		Механизм 10	
1	$X_0 + ПВ \leftrightarrow X_1$	1	$X_0 + ПВ \leftrightarrow X_1$
2	$X_0 + АС \leftrightarrow X_2$	2	$X_0 + АС \leftrightarrow X_2$
3	$X_1 + АС \rightarrow ГД + H_2O + X_0$	3	$X_1 + АС \rightarrow H_2O + X_4$
4	$X_2 + ПВ \rightarrow ГД + H_2O + X_0$	4	$X_2 + ПВ \rightarrow H_2O + X_4$
		5	$X_4 \leftrightarrow ГД + X_0$
Механизм 4		Механизм 11	
1	$X_0 + ПВ \leftrightarrow X_1$	1	$X_0 + ПВ \leftrightarrow X_1$
2	$X_1 + АС \leftrightarrow X_3$	2	$X_1 + АС \leftrightarrow X_3$
3	$X_3 \rightarrow ГД + H_2O + X_0$	3	$X_3 \rightarrow H_2O + X_4$
		4	$X_4 \leftrightarrow ГД + X_0$
Механизм 5		Механизм 12	
1	$X_0 + АС \leftrightarrow X_2$	1	$X_0 + АС \leftrightarrow X_2$
2	$X_2 + ПВ \leftrightarrow X_3$	2	$X_2 + ПВ \leftrightarrow X_3$
3	$X_3 \rightarrow ГД + H_2O + X_0$	3	$X_3 \rightarrow H_2O + X_4$
		4	$X_4 \leftrightarrow ГД + X_0$
Механизм 6		Механизм 13	
1	$X_0 + ПВ \leftrightarrow X_1$	1	$X_0 + ПВ \leftrightarrow X_1$
2	$X_0 + АС \leftrightarrow X_2$	2	$X_0 + АС \leftrightarrow X_2$
3	$X_1 + АС \leftrightarrow X_3$	3	$X_1 + АС \leftrightarrow X_3$
4	$X_2 + ПВ \leftrightarrow X_3$	4	$X_2 + ПВ \leftrightarrow X_3$
5	$X_3 \rightarrow ГД + H_2O + X_0$	5	$X_3 \rightarrow H_2O + X_4$
		6	$X_4 \leftrightarrow ГД + X_0$
Механизм 7		Механизм 14	
1	$X_0 + ПВ \leftrightarrow X_1$	1	$X_0 + ПВ \leftrightarrow X_1$
2	$X_0 + АС \leftrightarrow X_2$	2	$X_0 + АС \leftrightarrow X_2$
3	$X_1 + X_2 \rightarrow ГД + H_2O + 2X_0$	3	$X_1 + X_2 \rightarrow X_4 + H_2O + X_0$
		4	$X_4 \leftrightarrow ГД + X_0$

Обозначения: АС – аллиловый спирт, ПВ – пероксид водорода, ГД – глицидол, Z – активный центр катализатора,  $X_0 \equiv Z$ ,  $X_1 \equiv Z \cdot ПВ$ ,  $X_2 \equiv Z \cdot АС$ ,  $X_3 \equiv Z \cdot ПВ \cdot АС$ ,  $X_4 \equiv Z \cdot ГД$ .

Из анализа гипотетических механизмов следует, что для дискриминации гипотез и выявления наиболее вероятных механизмов необходимо изучить кинетические закономерности при варьировании начальных концентраций реагентов и глицидола.

Экспериментальные условия проведенных опытов представлены в табл. 2.

Результаты оценивания констант для гипотетических механизмов, представленных в табл. 1, приведены в табл. 3.

Из приведенных данных следует, что описание

экспериментальных данных с погрешностью, соответствующей погрешности эксперимента, возможно для механизма № 14 (механизм Ленгмюра-Хиншельвуда). Незначительно превышает 10%-ую экспериментальную ошибку стандартное отклонение для механизма типа Или-Ридила (№ 10). Рассчитанные значения наблюдаемых констант для двух наиболее вероятных механизмов приведены табл. 4. Необходимо отметить, что все константы значимы, т.е. никакими стадиями в этих механизмах нельзя пренебречь.

**Таблица 2.** Начальные концентрации веществ в опытах

№	АС	ПВ	ГД	Вода	Метанол	Кат.	Z*
	моль/л	моль/л	моль/л	моль/л	моль/л	г/л	моль/л
1	5.27	1.470	0	5.46	10.72	13.57	0.00537
2	5.27	0.499	0	1.852	12.89	13.53	0.00535
3	5.27	0.986	0	3.66	11.80	13.58	0.00537
4	5.29	1.960	0	7.28	9.64	13.52	0.00535
5	5.26	2.95	0	10.96	7.49	13.51	0.00534
6	0.871	2.95	0	10.94	15.89	13.63	0.00539
7	3.96	2.94	0	10.92	10.01	13.55	0.00536
8	1.756	2.94	0	10.91	14.21	13.47	0.00533
9	3.52	2.95	0	10.96	10.83	13.65	0.00540
10	4.40	2.95	0	10.97	9.15	13.52	0.00535
11	2.63	2.94	0	10.93	12.55	13.49	0.00534
12	5.98	2.47	0	9.16	8.56	13.52	0.00535
13	5.26	2.94	0.800	10.92	6.21	13.65	0.00540
14	5.25	2.96	0.406	11.00	6.82	13.54	0.00536
15	5.27	2.95	1.206	10.95	5.52	13.68	0.00541
16	1.494	1.475	0	5.48	18.29	13.61	0.00538
17	1.497	1.476	0	16.29	13.47	13.61	0.00538
18	1.495	1.470	0	21.6	11.09	13.74	0.00543

\* Начальная концентрация активных центров Z принята равной условной концентрации атомов титана в растворе, исходя из содержания в катализаторе 3.16% TiO<sub>2</sub>.

**Таблица 3.** Результаты статистической обработки (лучшие приближения), полученные для гипотетических механизмов (табл. 1)

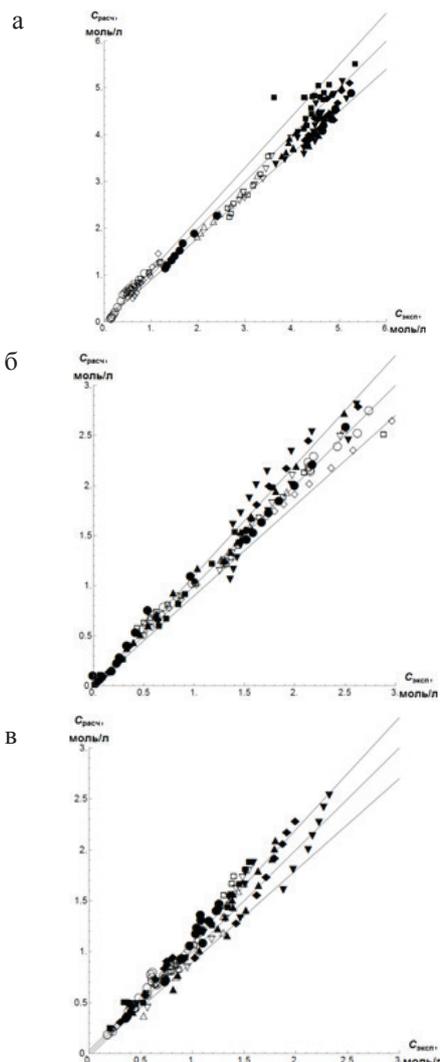
Модель (механизм)	<i>p</i>	<i>S</i>	$R_{adj}^2$
1	3	3.189	0.904
2	3	3.191	0.904
3	6	2.497	0.936
4	5	2.829	0.943
5	5	2.829	0.943
6	10	2.323	0.947
7	5	3.096	0.924
8	5	1.434	0.972
9	5	1.350	0.976
10	8	1.176	0.981
11	7	1.437	0.972
12	7	1.354	0.976
13	12	1.181	0.981
14	7	1.078	0.982

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left( \frac{y_{э_i} - y_{р_i}}{\sigma_i} \right)^2}{N - p}}, \quad R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_{э_i} - y_{р_i})^2}{\sum_{i=1}^N (y_{э_i} - \bar{y}_э)^2}, \quad R_{adj}^2 = 1 - (1 - R^2) \frac{N - 1}{N - p}, \quad \bar{y}_э = \frac{\sum_{i=1}^N y_{э_i}}{N}$$

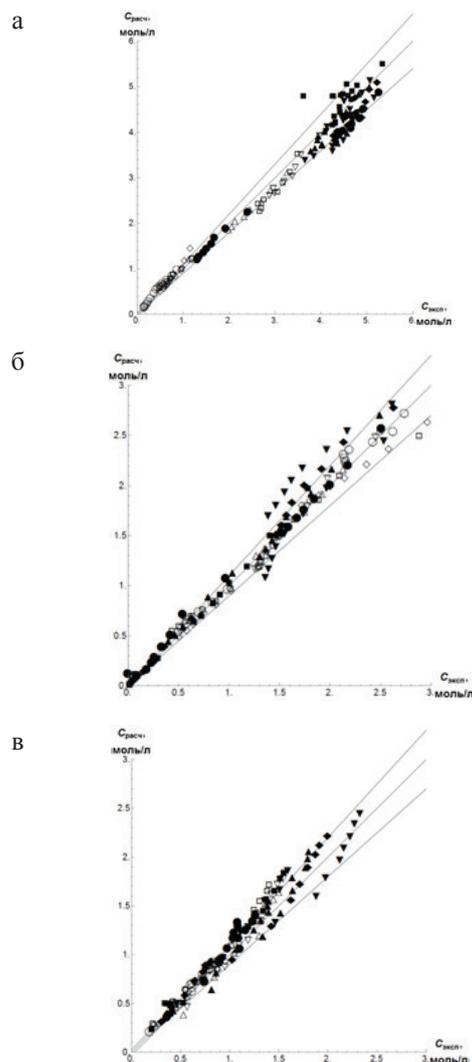
$S$  – стандартная ошибка,  $R_{adj}^2$  – скорректированный коэффициент детерминации,  $y_{э_i}$  – экспериментальное значение отклика,  $y_{р_i}$  – рассчитанное по модели значение отклика,  $\bar{y}_э$  – среднее значение всех откликов,  $\sigma_i$  – стандартная погрешность измерения отклика,  $N$  – общее число измеренных значений откликов,  $p$  – число варьируемых параметров для данной модели.

**Таблица 4.** Значения констант скорости для лучших приближений, полученных для механизмов № 10 и 14

Механизм №10			Механизм №14		
Параметр	Расчит. значение	Размерность	Параметр	Расчит. значение	Размерность
$k_1$	$7.23 \times 10^3$	л/(моль·с)	$k_1$	$7.66 \times 10^1$	л/(моль·с)
$k_{-1}$	$7.71 \times 10^{-2}$	1/с	$k_{-1}$	$4.35 \times 10^2$	1/с
$k_2$	$7.97 \times 10^3$	л/(моль·с)	$k_2$	$2.11 \times 10^1$	л/(моль·с)
$k_{-2}$	$8.07 \times 10^3$	1/с	$k_{-2}$	3.99	1/с
$k_3$	$1.80 \times 10^{-1}$	л/(моль·с)	$k_3$	$5.87 \times 10^6$	л/(моль·с)
$k_4$	$9.09 \times 10^3$	л/(моль·с)	$k_4$	$9.62 \times 10^{-1}$	1/с
$k_5$	$6.72 \times 10^2$	1/с	$k_{-4}$	$8.36 \times 10^2$	л/(моль·с)
$k_{-5}$	$4.12 \times 10^8$	л/(моль·с)			



**Рис. 2.** Соответствие расчетных и экспериментальных концентраций аллилового спирта (а), пероксида водорода (б) и глицидола (в) для всех опытов, механизм № 10.



**Рис. 3.** Соответствие расчетных и экспериментальных концентраций аллилового спирта (а), пероксида водорода (б) и глицидола (в) для всех опытов, механизм № 14.

Полученные результаты показывают, что закономерности изменения концентраций реагентов и целевого продукта в ходе эпексидирования аллилового спирта пероксидом водорода на титансодержащем силикалите TS-1 при различных исходных концентрациях участников реакции могут быть удовлетворительно описаны механизмом Ленгмюра-Хиншельвуда, включающим неравновесную адсорбцию пероксида водорода и аллилового спирта на соседних центрах катализатора и их взаимодействие между собой с образованием адсорбированного глицидола (гипотеза № 14, табл. 1). Необходимо отметить, что немногим хуже описание экспериментальных данных, полученное для механизма № 10, включающего два маршрута образования глицидола. Первый предполагает адсорбцию пероксида водорода и взаимодействие пероксидной группы с аллиловым спиртом из объема, второй маршрут состоит из стадий адсорбции аллилового спирта и взаимодействия с ним пероксида водорода из объема с образованием адсорбированного аллилового спирта. Этот механизм менее правдоподобен, хотя данных для его безоговорочной дискриминации пока нет. Существенным фактором является сильное торможение скорости образующимся глицидолом. Кроме того, из

проведенного исследования следует, что адекватная кинетическая модель эпексидирования должна учитывать торможение скорости образования глицидола и концентрациями реагентов, т.е. в ходе процесса имеет место связывание активных центров катализатора не только пероксидом водорода, но и аллиловым спиртом. Возможные структуры, образованные титаном, входящим в активный центр TS-1, и аллиловыми спиртами, обсуждались в работе [18].

Таким образом, в результате проведенных исследований разработана адекватная кинетическая модель эпексидирования аллилового спирта в глицидол, и на основе выдвигения и дискриминации гипотез предложен наиболее вероятный механизм, включающий адсорбцию пероксида водорода и аллилового спирта на соседних центрах катализатора и их взаимодействие между собой с образованием адсорбированного глицидола.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 14.577.21.0093 о предоставлении субсидии, уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57714X0093).*

#### Список литературы:

1. Шве́ц В.Ф. Кинетика и механизм реакций  $\alpha$ -окисей. автореферат дис. ... д-ра хим. наук. М., 1974.
2. Гуськов А.К., Макаров М.Г., Шве́ц В.Ф. // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 5. С. 660–665.
3. Kozlovskiy R.A., Shvets V.F., Kozlovskiy I.A., Makarov M.G., Suchkov J.P., Koustov A.V. // Organic Process. Research & Development. 2002. № 6. P. 660–664.
4. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза : учеб. пособие для вузов. М.: Высшая школа, 2003. 536 с.
5. Method of preparing glycidol: pat. 2636040 USA. № 19500188878; filled 06.10.1950, publ. 21.04.1953.
6. Method for preparing glycidol: pat. 2856413 USA. № 19560599357; filled 23.07.1956, publ. 14.10.1958.
7. Method for producing an epoxide, in particular of glycidol and installation for implementation: pat. 6316641 USA. № 19990380710; filled. 08.09.1999, publ. 13.11.2001.
8. Gomez-Jimenez-Aberasturi O., Pesquero-Rodriguez A. // J. Chem. Technol. & Biotechnol. 2010. V. 85. Iss. 12. P. 1547–1670. DOI: 10.1002/jctb.2478.
9. Process for preparing glycidol: pat. 3625981 USA. № 3625981; filled 18.04.1968, publ. 07.12.1971.
10. Wróblewska A., Milchert E. // J. Chem. Technol. & Biotechnol. 2007. V. 82. P. 681–686.

#### References:

1. Shvets V.F. Kinetika i mekhanizm reakcij  $\alpha$ -okisej [Kinetics and mehanizm of the reactions of  $\alpha$ -oxides] : abstract of PhD dissertation. Moscow, 1974.
2. Gus'kov A.K., Makarov M.G., Shvets V.F. // Kinetika i kataliz [Kinetics and Catalysis]. 1997. V. 38. № 5. P. 660–665. (in Russ.)
3. Kozlovskiy R.A., Shvets V.F., Kozlovskiy I.A., Makarov M.G., Suchkov J.P., Koustov A.V. // Organic Process. Research & Development. 2002. № 6. P. 660–664.
4. Timofeev V.S., Serafimov L.A. Principy tekhnologii osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza [The principles of technology of general organic and petrochemical synthesis]. M.: Vysshaya Shkola Publ., 2003. 536 p. (in Russ.)
5. Method of preparing glycidol: pat. 2636040 USA. № 19500188878; filled 06.10.1950, publ. 21.04.1953.
6. Method for preparing glycidol: pat. 2856413 USA. № 19560599357; filled 23.07.1956, publ. 14.10.1958.
7. Method for producing an epoxide, in particular of glycidol and installation for implementation: pat. 6316641 USA. № 19990380710; filled. 08.09.1999, publ. 13.11.2001.
8. Gomez-Jimenez-Aberasturi O., Pesquero-Rodriguez A. // J. Chem. Technol. & Biotechnol. 2010.

11. Danov S.M., Sulimov A.V., Ovcharov A.A., Sulimova A.V. // *Catalysis in Industry*. 2011. V. 3. № 2. P. 116–121.
12. Stevens H.C., Kaman A.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1965. V. 87. Iss. 4. P. 734–737. DOI: 10.1021/ja01082a010.
13. Bellussi G., Garati A., Clerici M.G., Maddinelli G., Millini R. // *J. Catal.* 1992. V. 133. P. 220–230. DOI:10.1016/0021-9517(92)90199-R.
14. Clerici M.G., Ingallina P. // *J. Catal.* 1993. V. 140. P. 71–83.
15. Liang X., Mi Zh., Wu Y., Wang L., Xing E. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2003. V. 80. № 2. P. 207–215.
16. Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А., Сулимова А.В. // *Катализ в промышленности*. 2011. № 1. С. 30–36.
17. Кацман Е.А., Беренблум А.С. *Пакет программ для построения и анализа кинетических моделей и его применение : учебно-метод. пособие*. М.: ИПЦ МИТХТ, 2010. 48 с.
18. Beck C., Mallat T., Baiker A. // *Catal. Lett.* 2003. V. 88. № 3-4. P. 203–209.
- V. 85. Iss. 12. P. 1547–1670. DOI: 10.1002/jctb.2478.
9. Process for preparing glycidol: pat. 3625981 USA. № 3625981; filed 18.04.1968, publ. 07.12.1971.
10. Wróblewska A., Milchert E. // *J. Chem. Technol. & Biotechnol.* 2007. V. 82. P. 681–686.
11. Danov S.M., Sulimov A.V., Ovcharov A.A., Sulimova A.V. // *Catalysis in Industry*. 2011. V. 3. № 2. P. 116–121.
12. Stevens H.C., Kaman A.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1965. V. 87. Iss. 4. P. 734–737. DOI: 10.1021/ja01082a010.
13. Bellussi G., Garati A., Clerici M.G., Maddinelli G., Millini R. // *J. Catal.* 1992. V. 133. P. 220–230. DOI:10.1016/0021-9517(92)90199-R.
14. Clerici M.G., Ingallina P. // *J. Catal.* 1993. V. 140. P. 71–83.
15. Liang X., Mi Zh., Wu Y., Wang L., Xing E. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2003. V. 80. № 2. P. 207–215.
16. Danov S.M., Sulimov A.V., Ovcharov A.A., Sulimova A.V. // *Kataliz v promyshlennosti (Catalysis in Industry)*. 2011. № 1. P. 30–36. (in Russ.)
17. Katsman E.A., Berenblum A.S. *Paket program dlya postroeniya i analiza kineticheskikh modeley i ego primenenie (Software package for the construction and analysis of kinetic models and its application)*. М.:МИТХТ, 2010. 48 p. (in Russ.)
18. Beck C., Mallat T., Baiker A. // *Catal. Lett.* 2003. V. 88. № 3-4. P. 203–209.