

УДК 546.56.4:542.947:314

М.Ж. ЖАКСИБАЕВ, А.М. ПАК, Л.Н. КОМАШКО,
И.С. ЧАНЫШЕВА, В.П. ГРИГОРЬЕВА

НОВЫЕ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В СИНТЕЗЕ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

5% Cu/ γ -Al₂O₃ – катализаторы, модифицированные оксидом иттрия, при содержании от 0,5 до 5 % иттрия обеспечивают 100 % выход цис-11-гексадецен-1-ола и цис-9-гексадецен-1-ола, являющихся компонентами и полупродуктами компонентов феромонов вредных насекомых. Время реакции на модифицированных катализаторах сокращается при гидрировании 11-гексадецен-1-ола от 9,6 до 16 раз, а при гидрировании 9-гексадецен-1-ола от 6,2 до 11,2 раза при 100 % выходе цис-енолов.

При гидрировании 11-гексадецен-1-ола на новых стереоспецифических катализаторах 5% Cu/ γ -Al₂O₃, модифицированных оксидом иттрия, при содержании в катализаторе от 0,5 до 5% иттрия единственным продуктом реакции является цис-11-гексадецен-1-ол (таблица 1). Исходный ацетиленовый спирт полностью конвертируется, реакция останавливается самопроизвольно после превращения ацетиленового спирта в цис-олефиновый со 100% выходом.

В случае повышения содержания иттрия до 7%, в катализате помимо 99% цис-11-гексадецен-1-ола обнаруживается 1% транс-олефинового спирта. Повышение концентрации иттрия в катализаторе до 10% приводит к образованию 12% транс-11-гексадецен-1-ола.

Введение в катализатор 5% Cu/ γ -Al₂O₃ при модифицировании оксидом иттрия 0,5% Y сокращает время реакции в 9,6 раза, 1% Y – в 12 раз,

3% Y – в 15, 5% Y – в 16, 7% Y – в 20, 10% – в 24 раза (таблица 1).

При содержании в катализаторе 7 и 10% иттрия идет образование транс-олефинового изомера. Необходимо отметить, что 5% Cu/ γ -Al₂O₃, содержащий 5% Y и 10% Cu/ γ -Al₂O₃ с 3% Y очень близки по эффективности действия. Интересно, что в серии катализаторов 10% Cu/ γ -Al₂O₃, модифицированных оксидом иттрия, при 100% выходе цис-11-гексадецен-1-ола наиболее высокую активность проявляют катализаторы с низким содержанием иттрия, тогда как в случае модифицированных катализаторов на основе 5% Cu/ γ -Al₂O₃ активность растет с повышением содержания иттрия в катализаторе. Время реакции снижается от 25 мин для катализатора, содержащего 0,5% Y, до 15 мин для катализатора с 5% Y. Проявляется такая же закономерность, что и при гидрировании 11-гексадецен-1-ола на катализа-

Таблица 1. Гидрирование 11-гексадецен-1-ола на Cu/ γ -Al₂O₃ катализаторах, модифицированных оксидом иттрия, при 393К и давлении водорода 8МПа

Содерж. меди в катализ, % мас.,	Содерж. Y в кат-ре, % масс.	t, время реакции	Состав катализата (ГЖХ), %	
			цис-11-гексадецен-1-ол	транс-11-гексадецен-1-ол
10	0,0	135	100	-
10	0,5	8	100	-
10	1	10	100	-
10	3	12	100	-
10	5	23	92	8
10	7	25	91	9
10	10	30	91	9
5	0,0	240	100	-
5	0,5	25	100	-
5	1	20	100	-
5	3	16	100	-
5	5	15	100	-
5	7	12	99	1
5	10	10	88	12

торах 10% Cu/ γ -Al₂O₃, модифицированных оксидом европия [1].

Закономерности стереоселективного гидрирования 9-гексадецин-1-ола на модифицированных оксидом иттрия (0,5-10% Y) 5% Cu/ γ -Al₂O₃-катализатора аналогичны таковым для гидрирования 11-гексадецин-1-ола. На катализаторах 5% Cu/ γ -Al₂O₃ с 0,5-5% Y гидрирование идет с полной конверсией 9-гексадецин-1-ола в цис-9-гексадецен-1-ол, выход которого составляет 100% (таблица 2).

Реакция останавливается самопроизвольно. Повышение концентрации иттрия до 7 и затем 10% приводит к образованию транс-9-гексадецен-1-ола.

Введение в катализатор 0,5% Y понижает время реакции в 6,2 раза, 1% Y – в 8 раз, 3% Y – в 9,3, 5% Y – в 11,2, 7% Y – в 14, 10% Y – в 17,5 раза. При содержании в катализаторе 7 и 10% Y идет образование транс-олефинового спирта, как и в случае гидрирования 11-гексадецин-1-ола. 5% Cu/ γ -Al₂O₃ катализатор с 3% Y и 10% Cu/ γ -Al₂O₃ катализатор с тем же количеством иттрия (3% Y) совершенно одинаковы по эффективности действия. Результаты гидрирования 9-, 11-гексадецин-1-олов на 10% Cu/ γ -Al₂O₃ – катализаторе, модифицированном оксидом иттрия (0,5-10% Y), получены ранее [2] и приведены только для сравнения.

Результаты физико-химических исследований показали, что во всех модифицированных ката-

лизаторах на основе 5% Cu/ γ -Al₂O₃ и 10% Cu/ γ -Al₂O₃ (данные РФА) присутствует металлическая медь без каких либо примесей посторонних атомов в ее кристаллической решетке. Отсутствие четких дифракционных максимумов от соединения модификатора может быть связано с тем, что оксид иттрия образует тонкие поверхностные пленки на оксиде алюминия и меди или рентгеноаморфные соединения, которые являются результатом твердофазных взаимодействий оксида меди, оксида иттрия и оксида алюминия, хотя могут иметь место оба этих фактора. Данные измерения общей поверхности свидетельствуют о некотором уменьшении общей поверхности, что может быть связано с приведенными выше факторами.

При модифицировании 10% Cu / γ -Al₂O₃ катализатора оксидом иттрия, как показали результаты электронно-микроскопических измерений, отмечается тенденция к понижению числа крупных плотных образований, достигающих 2000-3000Å, присутствующих одновременно с тонкодисперсными частицами 40-60Å. В случае катализатора 5% Cu / γ -Al₂O₃ модифицирование также приводит к некоторому снижению крупных плотных образований, что вряд ли является единственной причиной такого заметного повышения активности катализатора с ростом концентрации иттрия, хотя дисперсность 5% Cu / γ -Al₂O₃, модифицированного различным количеством Y₂O₃,

Таблица 2. Гидрирование 9-гексадецин-1-ола на Cu/ γ -Al₂O₃ катализаторах, модифицированных оксидом иттрия, при 393К и давлении водорода 8МПа

Содержание меди в кат-ре, % масс.	Содержание Y в кат-ре, % масс.	τ – время реакции	Состав катализата (ГЖХ), %	
			цис- 9-гексадецен-1-ол	транс- 9- гексадецен-1-ол
10	0,0	160	100	-
10	0,5	20	100	-
10	1,0	25	100	-
10	3,0	30	100	-
10	5,0	33	100	-
10	7,0	42	96	4
10	10	47	94	6
5	0,0	280	100	-
5	0,5	45	100	-
5	1,0	35	100	-
5	3,0	30	100	-
5	5,0	25	100	-
5	7,0	20	98	2
5	10	16	89	11

Таблица 3. Результаты измерения общей поверхности модифицированных Y_2O_3 медных катализаторов

Катализатор	$S, м^2/г$	Катализатор	$S, м^2/г$
10% Cu/ γ - Al_2O_3	90	5% Cu/ γ - Al_2O_3	95
10% Cu+ Y_2O_3 (1% Y) / γ - Al_2O_3	75	5% Cu+ Y_2O_3 (1% Y) / γ - Al_2O_3	85
10% Cu+ Y_2O_3 (5% Y) / γ - Al_2O_3	74	5% Cu+ Y_2O_3 (5% Y) / γ - Al_2O_3	67
10% Cu+ Y_2O_3 (7% Y) / γ - Al_2O_3	70	5% Cu+ Y_2O_3 (7% Y) / γ - Al_2O_3	58
10% Cu+ Y_2O_3 (10% Y) / γ - Al_2O_3	38	5% Cu+ Y_2O_3 (10% Y) / γ - Al_2O_3	45

будет выше таковой для 10% Cu / γ - Al_2O_3 с тем же количеством модификатора [3].

Повышение количества адсорбированного водорода с увеличением содержания редкоземельных элементов может быть связано с ростом спилловера водорода [4,5].

Поскольку при гидрировании на медных катализаторах реакция лимитируется активацией водорода [6], то рост дисперсности меди и увеличение количества атомарно адсорбированного водорода на поверхности катализатора за счет спилловера водорода будет повышать активность катализатора. Вероятно, повышение активности 5% Cu / γ - Al_2O_3 катализаторов с ростом содержания иттрия происходит за счет повышения дисперсности меди и увеличения количества адсорбированного водорода за счет спилловера.

Высокая селективность меди при гидрировании ацетиленовых соединений связана прежде всего с низкой теплотой адсорбции этиленовой связи, недостаточной для ее активации и прохождения каталитической реакций [7].

Стереоселективность медных катализаторов можно объяснить способностью меди образовывать дигидридные комплексы при адсорбции водорода, что дает возможность синхронного присоединения двух атомов водорода с одной стороны тройной связи с образованием цис-олефинового соединения [8].

Цис-9-гексадецен-1-ол является компонентом полового феромона серой зерновой совки и полупродуктом компонента феромона хлопковой совки. Цис-11-гексадецен-1-ол – полупродукт компонентов половых феромонов хлопковой совки, серой зерновой, капустной и клеверной совки.

Использование феромонов дает возможность прогнозировать развитие насекомых – вредителей и проводить химическую обработку полей в строго определенное время, сокращая расход инсектицидов и уменьшая вред, который наносится окружающей среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жаксипбаев М.Ж. Медные катализаторы, модифицированные оксидом европия в синтезе феромонов насекомых-вредителей // Известия научно-технич. Общества «Казахак», 2006, №2(15), С. 25-30.
2. Пак А.М., Картоножкина О.И., Жаксипбаев М.Ж., Абылкасова Г.Е., Назарымбетова Х.А., Мамбетказиева Р.А., Ермолаев В.А. Модифицированные медные катализаторы в синтезе феромонов насекомых-вредителей. // Сб. докл. междунар. конф. «Проблемы катализа 21 века». (памяти акад. Д.В. Сокольского), МОН РК. Казахстан, Алматы, 2001, с. 59-72.
3. Marino F., Laborde M., Jobbady M. Characterization and Performance of Cu-Ni Supported Catalysts // 4th European Congress on Catalysts. Rimini, Italy. Book of Abstracts. 1999. p. /1/307.
4. Gallaher G.R., Godwin I.G., Chen-Shi Huang. XPS and Reaction Investigation of Alkali Promotion. // J. Catal. 1993. v.140, №2, p. 453-456.
5. Bachiller-Baeza B., Gurrero-Ruiz A., Rodriguez-Ramos V. Role of CeO_2 in the gas phase to crotonaldehyde hydrogenation over promoted Ru/C and Ru/ Al_2O_3 catalysts. // 4th European Congress on Catalysis. Rimini, Italy. Sept. 5-10. 1999. Book of Abstracts. 1999, p. /1/040. p. 240.
6. Гудков Б.С., Субботин А.Н., Якерсон В.И. О возможности диссоциативной адсорбции водорода на металлической меди различного происхождения. // Кинетика и катализ, 1993, т.34, №5, с. 909-912.
7. Закумбаева Г.Д. Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы. Алма-ата: Наука. 1983. 304с.
8. Yefremenko I.G., Zilberberg I.L., Zhidomirov G.M., Pak A.M. Hydrogen Activation on Copper Catalytic Sites in Stereoselective Alkyne Hydrogenation. // React. Kinet. Catal. Lett., 1995, №56, №1., p.77-86.

Резюме

Иттрийдін 0,5-тен 5 %-ке дейін иттрий тотығымен модифицирленген 5% Cu / γ - Al_2O_3 катализаторлары зиянкес шыбын-шіркейлердің феромондарының жартылай құрамдас бөлігі болатын цис-11-гексадецен-1-ол мен цис-9-гексадецен-1-олдарды 100%-ды шығыммен камтамасыз етеді.

Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В.Сокольского МОН РК,
г. Алматы

Поступила 07.11.2007 г.