

Л.Б. ШАПОВАЛОВА

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Rh-M /SiO₂ КАТАЛИЗАТОРЫ (M= Mo и Co) В РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ CO₂ И ПРОПИЛЕНА

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

Исследовано взаимодействие диоксида углерода с пропиленом на Rh-M /SiO₂ катализаторах кластерного типа (M= Mo и Co). Установлено, что реакция CO₂+C₃H₆ протекает с образованием сложной смеси C₁-C₆-углеводородов и органических соединений, содержащих в своем составе кислород (C₁-C₄-альдегиды, C₂-C₄-кислоты; ацетон, C₂-C₄-спирты нормального строения). С применением экспериментальных и физико-химических методов рассмотрен механизм адсорбции и взаимодействия CO₂ и пропилена

В настоящее время использование диоксида углерода в промышленном органическом синтезе ограничено вследствие инертности молекулы CO₂. Промышленные традиционные синтезы на основе CO₂ немногочисленны и по существу ограничиваются получением салициловой кислоты, мочевины и их производных.

Перспективными являются катализируемые соединениями переходных металлов процессы карбоксилирования ненасыщенных углеводородов [1, 2]. В работе [3] карбоксилированием этилена диоксидом углерода получены пропионовая кислота и ее этиловый эфир. Эти результаты подтверждены при карбоксилировании этилена диоксидом углерода на биметаллическом Pt-Sn катализаторе, где основным продуктом также является пропионовая кислота [4]. В [5] показано, что на Ru-содержащем катализаторе при взаимодействии CO₂ с гексеном-1 образуются соединения, содержащие лактонные группировки. При взаимодействии гексина-1 с CO₂ образуется 4,6-дибутил-2-пирон (выход 50%). Аналогично реагируют 1-бутил, 3-гексин и 4-октин. Однако фенил- и дифенилацетилены не взаимодействуют с CO₂, вероятно, вследствие сферических затруднений [6]. В качестве эффективных катализаторов предложены Ni-системы, стабилизированные двухвалентными фосфиновыми лигандами, используются и родиевые комплексы [7].

В данной работе рассмотрено взаимодействие CO₂ с пропиленом на гетерогенных Rh-Co (5:5)/SiO₂ и Rh-Mo (5:5)/SiO₂ катализаторах кластерного типа,

Экспериментальная часть

Исследовано взаимодействие CO₂ с пропиленом на Rh-Co (5:5)/SiO₂ и Rh-Mo (5:5)/SiO₂ катализаторах кластерного типа, приготовленного пропитыванием носителя (SiO₂) смесью растворов RhCl₃, Co(NO₃)₂ 6H₂O или (NH₄)₂·MoO₄.

Процесс проводили в проточной установке при варьировании температуры от 423 до 623К и давления от 0,1 до 2,0 МПа. В работе использовали смесь CO₂:C₃H₆ = 4 : 1 с небольшой примесью пропана (<1,5%). Скорость подачи реагентов 150-200 ч⁻¹.

Для изучения структуры и состояния поверхности биметаллических 5%Rh-M/SiO₂ катализаторов были использованы методы дифракции электронов, электронная микроскопия и ИК-спектроскопия [8-12].

Диоксид углерода и образующиеся во время реакции неорганические соединения (CO, O₂, H₂) анализировали хроматографически на приборе «Газохром – 3101» на колонке из фторопласта 4Д (2,5×0,005м), заполненной молекулярными ситами СаХ. Анализ образующихся органических продуктов проводили на хроматографах ЛХМ-8МД и Цвет-500 с пламенно-ионизационными детекторами. Углеводороды C₁-C_n анализировали на колонках 3,5×0,005м, заполненных «SEPARON-BD» и модифицированным Al₂O₃ фирмы SUPELCO. Кислородсодержащие соединения определяли, используя колонки 3,5×0,005м, заполненные «Полисорбом-1, обработанный 15% ПЭГ-20000 и «SEPARON-BD».

Результаты и обсуждение

Степень конверсии пропилена, качественный и количественный состав образующихся соединений определяются природой компонентов биметаллических Rh-M /SiO₂- катализаторов и технологическими условиями процесса взаимодействия C₃H₆+CO₂.

Взаимодействие C₃H₆+CO₂ на Rh-Co/SiO₂-катализаторе в мягких условиях (T_{оп}=473К, P=0,3 МПа) идет со степенью превращения пропилена, равной 36,0% (таблица 1). Увеличение давления смеси C₃H₆+CO₂ от 0,3 до 2,0МПа (T=473К) сопровождается ростом конверсии C₃H₆ до 50,7%.

Анализ продуктов реакции показал, что при взаимодействии CO₂ с пропиленом образуется сложная смесь органических веществ, содержащих в своем составе кислород : C₁-C₄-альдегиды (формальдегид, пропионовый и масляный), C₂-C₄-кислоты (уксусная, пропионовая и масляная), ацетон, C₁-C₄-спирты нормального и изо-строения. Кроме того, в газовой фазе обнаружены незначительные количества водорода, C₁-C₆- углеводородов, оксида углерода, O₂ и H₂O.

При P=0,3 МПа и T=473 К в продуктах реакции присутствуют метанол (5,4%), этанол (1,6%), C₄-спирты (41,5%), пропионовая кислота (46,0%), масляная кислота (5,5%), следовые количества C₃-спиртов, уксусной кислоты и формальдегида (таблица 1).

При варьировании давления от 0,3 до 2,0 МПа (473К) выход C₄-спиртов и пропионовой кислоты изменяется экстремально: максимальный выход C₄-спиртов (45,2%) наблюдается при 1,8МПа, пропионовой кислоты (52,6%) при

1,2МПа. Выход масляной кислоты в интервале 0,3-2,0МПа (473К) составляет 3,9-7,9%, C₁-C₃-оксигенаты почти не образуются.

Изучено влияние температуры на степень превращения пропилена и состав соединений, образующихся при его взаимодействии CO₂. С ростом температуры процесса от 473 до 623К (P=1,8МПа) конверсия пропилена снижается от 55,2% до 26,2%. В этих условиях существенно меняется направление процессов, происходящих на поверхности Rh-Co/SiO₂ – катализатора. В интервале 473-623К в продуктах реакции практически полностью исчезают C₁-C₃-спирты, пропионовая кислота и формальдегид. Снижается от 6,7 до 2,3% выход масляной кислоты. Появляются уксусная кислота и масляный альдегид, выходы которых колеблются от 16,3 до 26,8% и 5,6 до 8,0% соответственно. Одновременно растет количество C₄-спиртов: от 45,2 до 62,9%, т.е. преобладающим направлением становится образование бутиловых спиртов.

Замена кобальта на молибден в составе биметаллического Rh-M /SiO₂- катализатора заметно влияет не только на степень конверсии пропилена, но и на качественный, количественный состав образующихся оксигенатов.

Анализ результатов, приведенных в таблице 1 показывает , что в одинаковых условиях степень конверсии пропилена на Rh-Mo/SiO₂-катализаторе ниже, чем на Rh-Co/SiO₂, например, при P=0,3МПа и T=473 К конверсия C₃H₆ соответственно равна 25,2% и 36,3%. Повышение давления рабочей смеси от 0,3 до 1,6МПа (T=473К) мало отражается на степени превращения пропилена на Rh-Mo/SiO₂ катализаторе. Она колеблется в пределах 23,4-25,8%. Однако рост давления до 1,8 МПа приводит к увеличению конверсии C₃H₆ до 37,8%.

Более существенно влияет давление на состав и выход образующихся продуктов реакции. Так, при изменении давления от 0,3 до 1,8МПа выход C₄-спиртов снижается от 55,1 до 44,8%. Количества уксусной и масляной кислот снижаются от 15,4 до 13,0% и от 13,3 до 1,5%, соответственно, при переходе от 0,3 к 1,2МПа, а затем вновь возрастают до 22,5 и 13,0% соответственно при P=1,8МПа. Заметные количества метанола (7,4%) и этанола (10,6%) образуются при P=1,2МПа. Следует отметить, что пропионовая кислота образуется лишь при низких давлениях: 0,3МПа – 11,4% и 0,5МПа – 5,1%. Выход муравьиной кислоты не превышает 5,7% (P=1,2МПа, 473К). Кроме того, при взаимодействии диоксида углерода с пропиленом на Rh-Mo/SiO₂ катализаторе появляются сложные C₅₊-оксигенаты – кислородсодержащие соединения с большим молекулярным весом (до C₈). Максимальное их количество образуется при 1,6 МПа и 473К – 24,6%.

Обращает внимание высокий выход C₄-спиртов. Можно предположить, что в этом случае преvalирует процесс карбонилирования пропилена оксидом углерода, образующимся при деструктивном распаде CO₂.

Наблюдаемые различия в поведении катализаторов Rh-M/SiO₂ связаны с изменением дисперсности, структуры и состояния их активных центров.

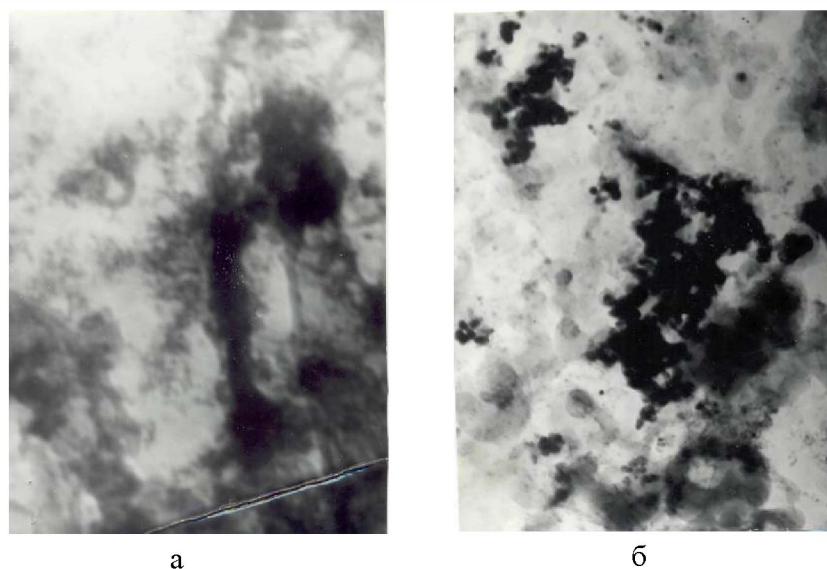


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок катализаторов Rh-Co/SiO₂(а) и Rh-Mo/SiO₂(б). Увеличение 160000

Согласно данным электронной микроскопии в сочетании с дифракцией электронов, на поверхности Rh-Co/SiO₂ имеются преимущественно небольшие скопления и отдельные разрозненные частицы Rh⁰. Их размеры варьируются в широких пределах от 3,0-4,0 нм до 10,0-20,0 нм (Рисунок 1, а). Имеются полупрозрачные скопления в виде капель, составленные уплотнениями размером до 4,0 нм. Эти скопления рентгеноаморфны. Следует обратить внимание, что электронная микроскопия не обнаруживает как Co⁰- , так и Coⁿ⁺ – состояний. Вероятно, это связано с образованием высокодисперсных рентгеноаморфных Rh-Co-кластерных структур, причем практически весь кобальт оказывается связанным в кластеры.

Поверхность Rh-Mo/SiO₂ катализатора также весьма неоднородна. Размеры частиц Rh⁰ изменяются в широких пределах от 4,0-3,0 до ≥ 10,0 нм. Обнаружены сложные структуры, в состав которых входят MoRh₂O₆ и Rh₂O₃ с вкраплениями Rh⁰. Встречаются обширные скопления (до ~5,0 нм) высокодисперсных образований с уплотнениями, в состав которых входит Mo²⁺. Более точно идентифицировать состав не удается вследствие их рентгеноаморфности. Прослеживается склонность высокодисперсных частиц ($d \leq 1,0$ нм) коагулировать в небольшие скопления, состоящие из нескольких частиц (Рисунок 1б).

Данные электронной микроскопии согласуются с результатами, полученными при ИК-спектроскопических исследованиях адсорбции молекулы-зонда CO на поверхности Rh-Co и Rh-Mo-катализаторов, нанесенных на SiO₂.

В ИК-спектрах исходного Rh-Co/SiO₂ образца, восстановленного при 673К и хранившегося на воздухе, обнаружены п.п. с максимумами у 1920, 1850, 1600 см⁻¹, соответствующие мостиковым формам адсорбированного CO на M⁰-центрах.

При адсорбции CO на образце, обработанном в H₂ при 473К в ИК-спектре присутствуют п.п. 3600-3000 см⁻¹ (OH-группы), п.п. 1980 см⁻¹ и 1850 см⁻¹ характерные для мостиковых структур Rh₂⁰CO и Rh₃⁰CO. Интенсивность п.п. 1980 см⁻¹ ниже, чем у 1850 см⁻¹. В области карбонилов появляются новые п.п. 2150, 2140, 2100 и 2095 см⁻¹, соответствующие линейным формам CO, хемосорбированному на Mⁿ⁺ и M⁰-центрах [13 – 15].

При повышении температуры адсорбции CO на Rh-Co/SiO₂-катализаторе от 473 до 573К практически не изменяется интенсивность п.п. в ИК-спектре CO_{адс}. Однако наблюдается их смещение п.п. 1600, 2150 и 2100 см⁻¹ до 1610, 2175 и 2110 см⁻¹ соответственно, п.п. 1980 и 1850 сохраняют свое положение. Мостиковые структуры CO_{адс} (п.п. 1980, 1850 см⁻¹) прочно связаны с поверхностью катализатора и не исчезают при вакуумировании.

На поверхности Rh-Mo/SiO₂ катализатора, восстановленного в водороде при 673К и хранившегося на воздухе, присутствуют Rh⁰-центры, на которых оксид углерода хемосорбируется в мости-

Для определения механизма процессов, происходящих при взаимодействии $\text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$, методом ИК-спектроскопии была изучена их адсорбция на поверхности Rh-Co/SiO₂-катализатора.

Установлено, что в ИК – спектрах CO_2 и пропилена, хемосорбированных на 5%Rh-Co/SiO₂-катализаторе при 473К, имеются п.п. 3600-3000 cm^{-1} , интенсивные п.п. 2355, 2320, 1980, 1850 и 1600 cm^{-1} . Согласно [14] п.п. 3600-3000 cm^{-1} можно отнести к концевым OH-группам, п.п. 1600 cm^{-1} – относится к формиатным структурам. Доминирующие полосы поглощения 2355 и 2320 cm^{-1} соответствуют центрам адсорбции молекул CO_2 , а п.п. 1980-1850 cm^{-1} – мостиковым структурам $\text{CO}_{\text{адс}}$. Кроме того, в спектре присутствуют п.п. в области 2900-2800 cm^{-1} , соответствующие C_xH_y -структуркам, образовавшимся при адсорбции пропилена. После вакуумирования на поверхности Rh-Co/SiO₂-катализатора остаются наиболее прочносвязанные структуры, проявляющиеся в виде п.п. 3600-3000 cm^{-1} , 1980, 1850, 1600 cm^{-1} и слабые п.п. 2900-2800 cm^{-1} . При повышении температуры адсорбции $\text{CO}_2+\text{C}_3\text{H}_6$ до 573К в ИК-спектре сохраняются п.п. 3600-3000 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , однако вид остальной части спектра несколько меняется: в области, характеризующей $\text{CO}_{\text{адс}}$ имеется п.п. 2360, 2305, 2295 cm^{-1} . Их интенсивность почти в 1,5-2 раза ниже, чем при 473К, т.е. при повышении температуры усиливается диссоциативная хемосорбция диоксида углерода. Повышается интенсивность п.п. 1980, 1850 cm^{-1} , характерных для $\text{CO}_{\text{адс}}$.

В ИК-спектре $\text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$, хемосорбированных на Rh-Mo/SiO₂ катализаторе при 473К, присутствуют хорошо выраженные п.п. 3700-3200 cm^{-1} (концевые OH-группы), п.п. адсорбированного CO₂ – 2365 и 2340 cm^{-1} , п.п. CO_{адс} – 1960 и 1850 cm^{-1} , слабая п.п. 2285. Имеются п.п. 1660, 1600 и 1420 cm^{-1} , относящиеся к формиатным структурам, образующимся на льюисовских кислотных центрах [14]. После вакуумирования исчезают п.п. CO_{адс}, но сохраняются интенсивные п.п. CO_{адс} – 1960 и 1850 cm^{-1} , проявляются слабые п.п. C_xH_y-структур 2920 и 2850 cm^{-1} . Аналогичная картина наблюдается и при температуре 573К.

ИК-спектроскопические исследования показывают, что на Rh-M/SiO₂-катализаторах (M = Co и Mo) диоксид углерода адсорбируется как по ассоциативному, так и диссоциативному механизмам: с образованием поверхностно-адсорбированных активных форм по схеме:



Пропилен, в свою очередь, хемосорбируется как по диссоциативному, так и по ассоциативному механизмам с образованием различных C_xH_y и H_{alyc} -структур [15,16].

Следует отметить, что высокий выход C_4 -спиртов при взаимодействии $CO_2 + C_3H_6$ на Rh-Mo/SiO₂-катализаторе свидетельствует о преимущественном карбонилировании ассоциативно хемосорбированной молекулы пропилена оксидом углерода, образовавшимся при диссоциации молекулы диоксида углерода. На Rh-Co/Al₂O₃ сочетаются ассоциативный и диссоциативный механизмы адсорбции и взаимодействия CO_2 и пропилена, что подтверждается высоким выходом C_4 -спиртов и пропионовой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aresta M., Dibenedetto A., Tommasi I. Direct synthesis of organic catalyzed by oxidative carbonation of olefins catalyzed by metal oxides developing green chemistry based on carbon dioxide // Appl. Organometal. Chem. –2000. –Vol.14, №12. –P.799-802.
 2. Six Y. Titanium-mediated carboxylation of alkynes with carbon dioxide // Eur. J. Org. Chem. –2003. –№7. –P.1157-1171.
 3. Лапидус А.А., Савельев М.М. Интенсификация промышленных процессов на основе оксида углерода // Хим. пром. –1985. –№5. –С.267-272.

4. Llorca J., Ramirez de la Piscina P., Sales J., Homs N. Catalytic reaction of CO₂ with C₂H₄ on supported Pt-Sn bimetallic catalysts // Stud. Surf. Sci. and Catal. –1998. –Vol.114. –P.153-158.
5. Zakumbaeva G.D., Shapovalova L.B. Interaction of CO₂ with olefins // ICCDU-II. –Bari (Italy), 1993.–P.362.
6. Inoue Y., Itoh Y., Kazama H., Hashimoto H. Reaction of dialkyl-substituted alkynes with carbon dioxide of dialkyl-substituted alkynes with carbon dioxide catalyzed by nickel (o) complexes. Incorporation of carbon dioxide in alkynes // Bull. Chem. Soc. Japan. –1980. –Vol.53, №11. –P.3329-3333.
7. Hoberg H., Schaefer D., Burhart G., Kruger C., Romao M.J. Nickel (o)-induzierte C-C-verknupfung zwischen Kohendioxid und Alkinen sowie Alkenen // J. Organometal. Chem. –1984. –Vol.266, №2. –P.203-224.
8. Кох И.Г., Воздвиженский В.Ф., Бабенкова Л.В. ИК-спектроскопические и термодесорбционные исследования состояния водорода на образцах Pd/Al₂O₃ // Журнал физической химии. –1989. –№4. –C.978-9894
9. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. –М.: Наука, 1976. – 326с.
10. Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. –М.: Наука, 1960. –290с.
11. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. –М.: Мир, 1972. –229с.
12. Пилянкевич А.Н. Просвечивающая электронная микроскопия. –Кiev.: Наука. 1975. –326с.
13. Лохов Ю.А., Давыдов А.А. Влияние состояния центров адсорбции на частоту валентного колебания адсорбированного оксида углерода // Кинетика и катализ. –1980. –T.21, №6. –C.1523-1529.
14. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. –Наука СО РАН, 1992. –253с.
15. Shapovalova L.B., Zakumbaeva G.D., Gabdrakipov A.V., Shlygina I.A., Zhurtbaeva A.A. Interaction between CO₂ and propylene over Rh-Co/Al₂O₃ catalysts // Appl. Organometal. Chem. –2000. –Vol.14, №10. –P.853-856.
16. Shapovalova L.B., Zakumbaeva G.D., Gabdrakipov A.V., Shlygina I.A., Zhurtbaeva A.A. Quantum-chemical and experimental study of an interaction between CO₂ and propylene over Rh-Co/Al₂O₃ catalysts // Stud. Surf. Sci. and Catal. – Granada (Spain), 2000.–Vol.130, –P.1193-1197.

Шаповалова Л.Б.

ПРОПИЛЕН МЕН КӨМІРТЕК ҚОСТОТЫҒЫНЫҢ ӘРЕКЕТТЕСҮ РЕАКЦИЯСЫНДАҒЫ
БИМЕТАЛДЫҚ Rh-M/SiO₂ (M=Mo және Co) КАТАЛИЗАТОРЛАР

Кластерлі Rh-M/SiO₂ (M=Mo және Co) катализаторында көміртек қостотығы мен пропиленнің әрекеттесүі зерттелді. CO₂+C₃H₆ реакция жүру барысында құрамында оттегі бар (C₁-C₄ альдегидтер, C₂-C₄ қышқылдар, ацетон, C₂-C₄ құрылымы қалыпты спирттер) құрделі қоспалы C₂-C₆ көмірсүтектер және органикалық байланыстар түзіледі. Экспериментальды және физика-химиялық әдістерді қолдана отырып адсорбция механизмі және пропилен мен CO₂ әрекеттесүі қарастырылды.

Shapovalova L.B.

THE INTERACTION BETWEEN PROPYLENE AND CARBON DIOXIDE
ON BIMETALLYC Rh-M /SiO₂ CATALYSTS (M= Mo и Co)

In this work the interaction between CO₂ and C₃H₆ on Ru-Co (1:1)/Al₂O₃ – catalysts of clusters type has been studied. The complex mixture of oxygen containing organic compounds and C₁- C₆ hydrocarbons was formed. Oxygen containing products consist of C₁- C₄ aldehydes (formaldehyde, propionic aldehyde, butiraldehyde),

C₂ – C₄ acids (acetic, propionic, butyric), acetone, ethanol and the traces of C₃ – C₄ alcohols of normal structure. On a base of experimental and physics-chemical data, the mechanism of CO₂ C₃H₆ activation and interaction has been suggested.