

УДК 542.947:547.314:546.56.4

М. Ж. ЖАКСИБАЕВ

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НА МЕДНОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, ЗАКРЕПЛЕННЫХ ЛИГАНДОМ НА НОСИТЕЛЕ (γ - Al_2O_3)

(Представлена академиком НАН РК М. Ж. Журиновым)

Установлено, что меднокомплексные катализаторы, закрепленные донорным лигандом – диэтаноломином на носителе (γ - Al_2O_3), в определенном технологическом режиме проводят гидрирование ацетиленовых производных (C_8 - C_{23}) с полной конверсией исходного соединения и 100% выходом соответствующих цис-олефиновых соединений.

Металлокомплексные катализаторы, привязанные лигандом к носителю (катализаторы нового поколения [1, 2]), применяются в самых различных каталитических процессах [3, 4]. Патентный поиск на глубину 15 лет (1991–2006 гг.) показал отсутствие патентов и литературы по приготовлению и использованию закрепленных на носителе органометаллических комплексных катализаторов для стереоселективного гидрирования ацетиленовых производных в цис-олефиновые соединения.

Известно [5], что гетерогенные катализаторы на основе меди в определенном режиме гидрирования обеспечивают 100% выход длинноцепочных цис-олефиновых соединений при гидрировании соответствующих ацетиленовых производных, но скорость процесса при этом довольно низкая.

С другой стороны, металлокомплексные катализаторы, привязанные лигандом к носителю, после термической обработки могут образовывать ультрадисперсные частицы металла на носителе [6], что способствует увеличению активности катализатора и соответственно скорости процесса.

В связи с этим представляет большой интерес разработка меднокомплексных закрепленных донорным лигандом на носителе (γ - Al_2O_3) катализаторов для стереоселективного гидрирования ацетиленовых соединений. Такие работы в литературе не обнаружены. В качестве донорного лиганда использовали диэтаноламин (ДЭА). Катализаторы готовили согласно следующей методике.

Носитель (γ - Al_2O_3) заливают раствором диэтаноломина (ДЭА) в этаноле и перемешивают в течение 3 ч. Затем этанол выпаривают при 373К и носитель, обработанный ДЭА, сушат для более прочного закрепления ДЭА на γ - Al_2O_3 в течение

6 ч на воздухе. Высушенный носитель, обработанный лигандом, постепенно всыпают в спиртовой раствор азотнокислой меди – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или в спиртовой раствор смеси азотнокислой меди и азотнокислого европия или иттрия (при модифицировании оксидом европия или иттрия). Внесение носителя происходит при интенсивном перемешивании раствора. После полного внесения носителя взвесь продолжают перемешивать 1 ч. Затем этанол удаляют выпариванием при 373К. Приготовленный предкатализатор сушат и подвергают термообработке в токе воздуха при 473К в течение 2 ч, а затем восстанавливают в токе водорода в течение 3 ч при 623К. Во всех меднокомплексных катализаторах, закрепленных ДЭА на γ - Al_2O_3 , содержание меди составляет 10% мас., при модифицировании оксидом европия или иттрия содержание европия составляет 5% мас., иттрия – 1% мас.

Катализаторы исследованы методами РФА, БЭТ, электронной микроскопии. В качестве объектов гидрирования служили ацетиленовые производные C_8 - C_{23} (см. табл.).

Величина поверхности катализатора без модификатора и при содержании 5 и 7% Eu или 1% Y составляет 65–70 м²/г, а при содержании 1 и 3% Eu – порядка 80 м²/г.

Данные РФА свидетельствуют о наличии в катализаторах металлической меди без каких-либо примесей инородных атомов в ее кристаллической решетке даже при модифицировании, а также образовании со структурой Cu_2O и зародышей оксида меди CuO. На дифрактограммах модифицированных катализаторов не обнаруживаются пики, относящиеся к соединениям модификатора. Последнее может быть связано с

образованием рентгеноаморфных соединений или поверхностных пленок на оксиде алюминия.

Размер частиц меди в обычных гетерогенных катализаторах, полученных пропиткой (10% Cu), меняется в широких пределах от 40–60 до 2000 Å. В случае катализаторов, полученных восстановлением меднокомплексных, закрепленных ДЭА на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, размер частиц меди составляет 200 Å. Получаются фактически монодисперсные с равномерным распределением металлических частиц по поверхности носителя катализатора.

Гидрирование изучали при температуре 373–413К, давлении 6–10 МПа. Анализ исходных соединений и продуктов гидрирования проводили методом ГЖХ на колонках: 2-гексин – на стальной капиллярной колонке, заполненной фазой триэтиленгликольизобутират, 9- и 11-гексадецин-1-ола – на стеклянной капиллярной колонке, заполненной фазой OV – 101; 9-трикозин на стеклянной колонке, заполненной фазой Силиор-30.

При гидрировании всех изученных ацетиленовых производных в определенном технологическом режиме, т.е. при определенных температуре и давлении, процесс идет с полной конверсией алкина и 100% выходом цис-олефинового соединения (см. табл.), при этом реакция для всех соединений останавливается самопроизвольно после полного превращения ацетиленового производного в цис-олефиновое.

С увеличением длинноцепочной молекулы ацетиленового производного, с удлинением заместителей при тройной связи, создающих стерические препятствия для диссоциативной хемосорбции водорода и хемосорбции ацетиленовой связи, ужесточаются условия гидрирования, приводящие к полной конверсии исходного соединения со 100% выходом целевого цис-олефинового соединения. Для 2-октина (C_8) 100% выход цис-2-октена достигается уже при 373К под давлением водорода 8 МПа, в случае 9- и 11-гексадецин-1-олов (C_{16}) под давлением водорода 8 МПа для превращения ацетиленовых спиртов в цис-олефиновые со 100% выходом требуется температура 393К. При гидрировании 9-трикозина под давлением водорода 8 МПа для полного превращения 9-трикозина в цис-9-трикозен необходимо проведение процесса при 413К или вести гидрирование под давлением водорода 10 МПа при 393К.

Меднокомплексные катализаторы, привязанные к носителю донорным лигандом ДЭА, при модифицировании оксидами иттрия и европия становятся более активными, время реакции понижается. Для 2-октина и 9-, 11-гексадецин-1-олов от 1,4 до 1,9 раза при варьировании температуры от 373 до 413К и давлении от 8 до 10 МПа, в случае 9-трикозина время реакции снижается в 2–3 раза в диапазоне температур 393–413К и интервале давлений 8–10 МПа. Повышение активности связано с ростом дисперсности меди при модифицировании оксидами редкоземельных элементов [7,8]. Кроме того, известно [9], что в присутствии редкоземельных элементов и их оксидов растет скорость восстановления оксидов меди до металлической меди, т.е. происходит довосстановление Cu^+ и Cu^{2+} до нуль-валентной меди. В [10] отмечается, что при промотировании оксидами редкоземельных элементов повышается адсорбция водорода на поверхности катализатора. Фактически рост дисперсности меди, довосстановление оксидов меди до меди в металлическом состоянии приводит к повышению количества медных центров на поверхности и росту адсорбции водорода. Увеличение количества адсорбированного водорода может быть следствием возрастания спилловера водорода в присутствии оксидов редкоземельных элементов [11, 12]. Повышение количества атомарно адсорбированного водорода на поверхности катализатора будет способствовать увеличению скорости процесса, так как гидрирование на медных катализаторах лимитируется активацией водорода [13].

Высокая селективность гидрирования ацетиленовой связи до олефиновой объясняется, прежде всего, низкой теплотой адсорбции (~72 кДж/моль) этиленовой связи на меди, недостаточной для прохождения каталитической реакции [14]. В опытах, где использовался меднокомплексный закрепленный ДЭА на носителе катализатор без предварительной термообработки в токе воздуха с большим содержанием оксидов меди, при гидрировании 2-октина помимо цис-2-октена отмечалось образование следовых количеств 2-октана. Известно, что катионы металлов катализируют гидрирование олефинов [15]. Высокую стереоспецифичность действия медных катализаторов можно связать со способностью меди образовывать при адсорбции водорода дигидридные комплексы, которые обеспечивают возмож-

Стереоселективное гидрирование ацетиленовых производных на меднокомплексных катализаторах, закрепленных диэтаноломином на носителе (γ - Al_2O_3)

Алкин	Модификатор	Т, К	Р, МПа	Время реакции, мин	Состав катализата, %				
					Цис-олефин. производные	Предельные соединения	Исход. ацетилен. производн.		
2-октин	–	373	8	55	100	–	–		
	–	393	8	47	100	–	–		
	–	413	8	38	100	–	–		
	Y_2O_3	373	8	38	100	–	–		
	Y_2O_3	393	8	30	100	–	–		
	Y_2O_3	413	8	20	100	–	–		
9-гексадецин-1-ол	–	373	8	300	25	–	75		
	–	393	8	120	100	–	–		
	–	413	8	100	100	–	–		
	–	393	10	80	100	–	–		
	Y_2O_3	413	8	70	100	–	–		
	Y_2O_3	393	10	60	100	–	–		
	Y_2O_3	413	10	30	100	–	80		
	Eu_2O_3	393	6	150	20	–	–		
	Eu_2O_3	393	8	90	100	–	–		
	Eu_2O_3	413	8	80	100	–	–		
	Eu_2O_3	393	10	45	100	–	–		
	Eu_2O_3	413	10	35	100	–	–		
	11-гексадецин-1-ол	–	393	8	100	100	–	–	
		Y_2O_3	393	10	80	100	–	–	
Y_2O_3		393	8	30	100	–	–		
9-трикозин	–	393	6	130	82	–	18		
	–	393	8	110	98	–	2		
	–	393	10	100	100	–	–		
	–	413	10	100	100	–	–		
	–	373	8	120	80	–	20		
	–	393	8	110	98	–	2		
	–	413	8	100	100	–	–		
	Y_2O_3	393	8	70	100	–	–		
	Y_2O_3	413	8	30	100	–	–		
	Y_2O_3	413	10	30	100	–	–		
	Eu_2O_3	393	8	80	100	–	–		
	Eu_2O_3	413	8	50	100	–	–		
	Eu_2O_3	413	10	50	100	–	–		

ность синхронного присоединения двух атомов водорода с одной стороны тройной связи с образованием цис-олефинов [16].

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

Итак, можно сделать следующие выводы:

1. Меднокомплексные привязанные донорным лигандом (диэтаноломином) к носителю

катализаторы в определенном технологическом режиме гидрирования обеспечивают полную конверсию ацетиленовых производных C_8 - C_{23} со 100% выходом соответствующих цис-олефиновых соединений. Реакция останавливается самопроизвольно после полного превращения ацетиленового соединения в цис-олефиновое.

2. Модифицирование меднокомплексных катализаторов 10% Cu ДЭА/ γ - Al_2O_3 оксидами европия и иттрия повышает активность катализаторов, снижая время реакции в 1,4–3 раза для различных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов. М.: Мир, 1989. 358 с.
2. Chiardelli F., Tsuchida E., Worle D. Macromolecule Metal Complexes. Berlin: Springer-Verlag, 1996. 212 с.
3. Huang M.J., Ren C.V., Jiang V.V. Isomerization of olefins catalyzed by silica-polyalumazine palladium complexes // J. Macromol. Sci. Chem. 1987. V. A-24, N3-4. P. 261-268.
4. Verlan J.P.J., Bootsma J.P.C., Challa G. Immobilization of Homogeneous macromolecular copper catalyst for the oxidative coupling of Phenols // J. Mol. Catal. 1982. V. 14, N2. P. 211-218.
5. Пак А.М., Картоножжина О.И., Слепов С.К., Издешская Г.Т. Стереоселективное гидрирование 11-гексадецин-1-ола на нанесенных медных катализаторах // Известия РАН. Сер. хим. 1996. №5. С. 1147-1150.
6. Jamai Hissashi, Sakurai Hiroyuki, Jamaqiri Takayki AC. Preparation of ultrafine metal particles supported on alumina by pyrolysis of polymer complex alumina composite.
7. Пак А.М., Картоножжина О.И., Жаксибаев М.Ж. и др. Модифицированные медные катализаторы в синтезе феромонов насекомых-вредителей // Сб. докл. Междунар. конф. «Проблемы катализа 21 века» (памяти акад. Д. В. Сокольского) МОН РК, ИОКЭ им. Д. В. Сокольского. Алматы, 2001. С. 59-72.
8. Parvulescu V.Y., Oelker P., Grange P., Delmon B. No decomposition over bicomponent Cu-Sm-ZSM-5 Zeolites // Appl. Catal. 1998. V. 16, N1. P. 1-17.
9. Martinez-Arias A., Cataluna R., Conesa J.C., Soria J. Effect of Copper-Ceria Interactions on Copper Reduction in a Cu/CeO₂/Al₂O₃ catalysts Subjected to Thermal Treatments in CO // J. Phys. Chem. B, 1995. V. 10, N5. P. 809-817.
10. Imamura H., Suzuki T., Sanata T., Tsuchiya S. Catalytic properties of Lantanid promoted oxides. // Abstracts for the seventh International symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous catalysis (VII SHNC). Tokyo, Japan, 1992. P. 78.
11. Gallaher G.R., Goodwin J.G., Chen-Shi Huang. XPS and Reaction Investigation of Alkali Promotion // J. Catal. 1993. V. 140, N2. P. 453-456.
12. Bachiller-Baeza B., Guerrero-Ruiz A., Rodriguez-Ramos Y. Role of CeO₂ in the gas phase crotonaldenide hydrogenation over promoted Ru/C and Ru/Al₂O₃ catalysts // 4th European Congress on catalysis. Rimini, Italy. Sept. 5-10. 1999. Book of abstracts. 1999.
13. 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.
14. Закумбаева Г.Д. Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы. Алма-Ата: Наука, 1978. 304 с.
15. Жермен Дж. Каталитические превращения углеводородов. М.: Мир, 1972. 308 с.
16. 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. V. 56, N1. P. 77-86.

Резюме

Анықталған технологиялық жағдайда γ -Al₂O₃ тасымалдаушына донорлы лиганд – диэтаноламинмен (ДЭА) бекітілген мыс комплексті катализаторлары (C₈-C₂₃) ацетилен туындыларын цис-олефиндік қосылыстарға 100% шығыммен толық түрде сутектендіретіні анықталған.

Summary

It was established, that the cupreous complex catalysts, fixed on the γ -Al₂O₃ substrate by diethanolamine as the donor ligand, in appointed operating practices carry out the hydrogenation of acetylene compounds (C₈-C₂₃) with whole conversion and 100% yield of cis-olefine compounds.

Поступила 2.02.07г.

УДК 669.431.6

А. ДЖАНТУРЕЕВ

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ PbO–Na₂SO₄–C и ZnO–Na₂SO₄–C

Приведены результаты исследования кинетики реакций в системах PbO–Na₂SO₄–C и ZnO–Na₂SO₄–C при 700–1000 °С. Степень взаимодействия при 1000 °С за 15 мин достигает 60%, а за 60 мин 95,9%.

В процессе плавки техногенных свинецсодержащих пылей в электропечи с сульфатом натрия или со смесью сульфата натрия и соды в восстановительной атмосфере при 1000–1200 °С протекает восстановление свинца из его различных соединений в жидкой содово-сульфидной ванне до металла [3].

Плавка пылей с сульфатом натрия применяется для случая, когда составляющие пылей являются в основном оксидами. При этом происходит непосредственно взаимодействие оксидов свинца, цинка с сульфатом натрия и углеродсодержащим восстановителем.

Если в пылях преобладают сульфатные формы