

Дополнительная подача воздуха в камеру отжига катализаторов, как правило не улучшает их каталитическую активность.

Низкая конверсия норборнена, при высокой селективности процесса, вероятнее всего связана с разложением пероксида водорода на кислород и воду, т.к. при повышении содержания пероксида водорода в системе конверсия норборнена заметно увеличивалась (табл. 1).

На следующем этапе проекта будут произведены работы по усовершенствованию характеристик имеющихся систем, а также продолжен поиск других подходящих катализаторов для данного процесса.

Список источников и литературы

1. Yan Z., Tian J., Wang K., Nigam KDP., Luo G.. Microreaction processes for synthesis and utilization of epoxides: A review // Chemical Engineering Science. 2021. Vol. 229. P. 116071.

2. Kamata K., Ishimoto R., Hirano T., Kuzuya S., Uehara K., Mizuno N. Epoxidation of Alkenes with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Selenium-Containing Dinuclear Peroxotungstate and Kinetic, Spectroscopic, and Theoretical Investigation of the Mechanism // Inorg Chem. 2010. Vol. 49. №5. P. 2471–2478.

3. Li C., Liu L., Fu X., Huang J. Norbornene in Organic Synthesis // Synthesis. 2018. Vol. 50. №15. P. 2799–2823.

4. Jabbari H. Epoxidation of norbornene in the presence of Oxidizing agents // Chem Method. 2017. Vol. 1. P. 74–78.

УДК 544.47

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ОКСИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА

Путнин И.О.

**Научный руководитель: к.х.н., доцент Пастухова Ж.Ю.
РТУ МИРЭА, *Институт тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова***

Аннотация: Работа посвящена изучению каталитических свойств наноразмерных оксидов редкоземельных металлов в гетерогенном процессе эпоксидирования аллилового спирта с использованием пероксида водорода.

Ключевые слова: эпоксидирование, оксиды редкоземельных металлов, катализ, TS-1, алкены, аллиловый спирт, пероксид водорода, глицидол.

Введение. В области промышленного катализа оксиды редкоземельных металлов (РЗМ) используются в основном в качестве подложки или промотирующих добавок. В лабораторных исследованиях оксиды РЗМ активно используют в виде индивидуальных соединений в качестве катализаторов таких процессов, как окислительная конверсия метана, дегидратация аминоспиртов и других. Известно несколько работ, посвящённых изучению каталитических свойств оксидов РЗМ в процессах эпоксирирования алкенов [1, 2], однако они носят несистемный характер.

Каталитические свойства оксидов РЗМ в процессе эпоксирирования аллилового спирта. На примере модельной реакции эпоксирирования аллилового спирта (АС) пероксидом водорода (ПВ) (рис. 1), автором были получены системные данные о каталитической активности и селективности наноразмерных оксидов РЗМ. В табл. 1 приведены основные технологические показатели процесса.

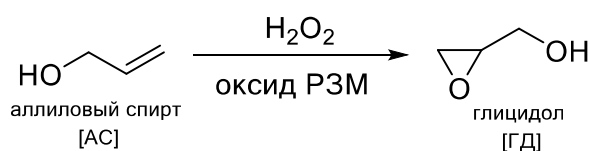


Рисунок 1. Реакция эпоксирирования аллилового спирта пероксидом водорода в среде метанола в условиях катализа оксидами РЗМ

Таблица 1. Основные технологические показатели жидкофазного гетерогенно-каталитического процесса эпоксирирования аллилового спирта

Катализатор ^a	X _{АС} , % ^c	Φ _{ГД АС} , %	X _{ПВ} , %	Φ _{ГД ПВ} , %	TOF, с ⁻¹	TON
Sc ₂ O ₃	26.1	6.3	11.9	25.3	0.036	10
Y ₂ O ₃	19.2	3.7	6.1	21.9	0.015	5
Y ₂ O ₃ ^b	23.3	7.7	4.7	74.3	0.036	11
La ₂ O ₃	28.4	4.3	7.0	32.2	0.029	8
CeO ₂	31.3	2.7	5.2	27.4	0.003	5
Pr ₆ O ₁₁	44.9	2.0	4.1	38.9	0.016	6
Nd ₂ O ₃	29.3	13.2	15.0	48.1	0.043	25
Sm ₂ O ₃	29.3	6.2	8.7	39.2	0.030	12
Eu ₂ O ₃	25.9	8.0	9.2	44.8	0.022	10
Gd ₂ O ₃	24.8	8.6	14.6	26.2	0.024	14
Tb ₄ O ₇	25.5	5.9	4.8	53.9	0.025	10
Dy ₂ O ₃	38.4	2.3	4.5	35.5	0.006	1

Катализатор ^a	X _{АС} , % ^c	Φ _{ГДАС} , %	X _{ПВ} , %	Φ _{ГДПВ} , %	TOF, с ⁻¹	TON
Nd ₂ O ₃	33.6	5.8	7.0	56.1	0.005	3
Er ₂ O ₃	28.3	6.9	13.1	28.9	0.033	13
Tm ₂ O ₃	26.1	13.7	7.1	97.0	0.040	23
Yb ₂ O ₃	26.8	4.8	8.4	30.5	0.077	8
Lu ₂ O ₃	24.8	8.0	3.9	86.5	0.011	3

^aВсе образцы катализаторов наноразмерные, получены из комплексов нитратов РЗМ с карбамидом согласно методике, описанной в работе [3].

^bНенаноразмерный коммерческий образец Y₂O₃ (CAS 1314-36-9).

^cУсловия проведения экспериментов: 30 °С; 2 ч; α=0.009 моль/л; 6 моль/л АС; 3 моль/л ПВ; метанол (растворитель).

X_{АС} и X_{ПВ} – степень превращения аллилового спирта и пероксида водорода, соответственно; Φ_{ГДАС} и Φ_{ГДПВ} – селективность образования глицидола по аллиловому спирту и пероксиду водорода, соответственно; α – количество металла в единице объёма реакционного раствора.

TOF – частота оборотов катализатора; TON – число оборотов катализатора.

Выявлено, что образцы Nd₂O₃ и Tm₂O₃ оказались наиболее эффективными катализаторами процесса эпоксирирования из испытанных (X_{АС}, X_{ПВ}, Φ_{ГДАС} и Φ_{ГДПВ} при использовании Nd₂O₃ составляют 29.3, 13.2, 15.0 и 48.1 %, соответственно, а при использовании Tm₂O₃ – 26.1, 13.7, 7.1 и 97.0 %, соответственно). На примере двух образцов Y₂O₃ установлено, что наноразмерные и ненаноразмерные оксиды РЗМ обладают близкой каталитической активностью в процессе эпоксирирования АС (значения X_{АС} и X_{ПВ} при использовании наноразмерного Y₂O₃ составляют 19.2 и 6.1 %, соответственно, а при использовании ненаноразмерного Y₂O₃ – 23.3 и 4.7 %, соответственно). Однако при катализе ненаноразмерным Y₂O₃ удалось достичь высокого значения Φ_{ГДПВ} (74.3 %), которое в несколько раз выше, чем в случае катализа наноразмерным Y₂O₃ (21.9 %).

На примере наноразмерного Y₂O₃ проведены эксперименты с варьированием количества оксида металла в единице объёма реакционной смеси (α), основные технологические показатели процесса приведены в табл. 2.

Таблица 2. Зависимость основных технологических показателей процесса эпокси́дирования АС при участии наноразмерного Y_2O_3 от значения α

α , моль металла/л	X_{AC} , %	$\Phi_{ГДАС}$, %	$X_{ПВ}$, %	$\Phi_{ГДПВ}$, %	TOF, c^{-1}	TON
0.009	19.2	3.7	6.1	21.9	0.015	5
0.043	20.6	5.9	5.4	42.7	0.003	2
0.076	38.0	11.2	11.3	76.3	0.010	3

Условия проведения экспериментов приведены в табл. 1.

Результаты проведённых экспериментов показали, что с увеличением значения α растут и основные технологические показатели процесса эпокси́дирования АС при катализе Y_2O_3 : величины X_{AC} и $X_{ПВ}$ возрастают в диапазонах 19÷38 % и 6÷11 %, а величины $\Phi_{ГДАС}$ и $\Phi_{ГДПВ}$ возрастают в пределах 4÷11 % и 22÷76 %.

Сравнение каталитических свойств наноразмерных оксидов РЗМ и других катализаторов процесса эпокси́дирования. Известно, что некоторые соединения РЗМ и комплексы ацетилацетонатов ряда металлов проявляют каталитическую активность в процессах эпокси́дирования алкенов. Наиболее эффективным катализатором эпокси́дирования алкенов считается титансиликалит марки TS-1. Была проведена серия опытов, в которых качестве катализаторов сравнения были выбраны прекурсор для получения Gd_2O_3 – комплекс нитрата гадолиния с карбамидом $[Gd(H_2O)(Ur)_4(NO_3)_2]NO_3$, ацетилацетонат ванадила $VO(acac)_2$ и TS-1. Показатели процесса приведены в табл. 3.

Таблица 3. Основные технологические показатели процесса эпокси́дирования аллилового спирта с участием катализаторов сравнения

Катализатор	X_{AC} , %	$\Phi_{ГДАС}$, %	$X_{ПВ}$, %	$\Phi_{ГДПВ}$, %	TOF, c^{-1}	TON
$[Gd(H_2O)(Ur)_4(NO_3)_2]NO_3^a$	35.6	2.8	5.1	38.7	0.048	6
Gd_2O_3	24.8	8.6	14.6	26.2	0.024	14
$VO(acac)_2^a$	9.3	17.4	30.1	10.5	0.028	10
Nd_2O_3	29.3	13.2	15.0	48.1	0.043	25
Tm_2O_3	26.1	13.7	7.1	97.0	0.040	23
TS-1 ^b	68.4	95.8	59.4	85.1	0.196	140

^aОбразцы – гомогенные катализаторы, ^bобразцы – гетерогенные катализаторы.

Условия проведения экспериментов приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 3, TS-1 является значительно более эффективным катализатором, нежели наиболее эффективные оксиды РЗМ (Nd_2O_3 и Tm_2O_3), например, X_{AC} , $X_{\text{ПВ}}$, $\Phi_{\text{ГД|AC}}$ и $\Phi_{\text{ГД|ПВ}}$ для Nd_2O_3 составляют 29.3, 13.2, 15.0 и 48.1 %, а для TS-1 – 68.4, 95.8, 59.4 и 85.1 %. Комплекс $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ и Gd_2O_3 обладают схожей эффективностью в процессе эпоксирирования АС: значения X_{AC} , $X_{\text{ПВ}}$, $\Phi_{\text{ГД|AC}}$ и $\Phi_{\text{ГД|ПВ}}$ при участии комплекса составляют 35.6, 2.8, 5.1 и 38.7 %, а при участии Gd_2O_3 – 24.8, 8.6, 14.6 и 26.2 %. При катализе $\text{VO}(\text{асас})_2$ пероксид водорода расходуется значительно менее селективно на образование целевого продукта (ГД), чем при катализе оксидами РЗМ, например, величина $\Phi_{\text{ГД|ПВ}}$ с участием $\text{VO}(\text{асас})_2$ составляет 10.5 %, тогда как с участием Tm_2O_3 $\Phi_{\text{ГД|ПВ}}$ достигает 97.0 %. Низкое значение величины $\Phi_{\text{ГД|ПВ}}$ при катализе $\text{VO}(\text{асас})_2$, вероятно, связано с протеканием побочных процессов разложения пероксида водорода, на что указывает его высокая степень превращения (30.1 %).

Эта работа открывает перспективы для разработки новых гетерогенных катализаторов эпоксирирования алкенов на основе соединений РЗМ. В настоящее время продолжают исследования с использованием веществ этого типа в качестве катализаторов для получения более детальных зависимостей.

Благодарность

Авторы выражают благодарность к.х.н., доценту кафедры неорганической химии имени А.Н. Реформатского ИТХТ имени М.В. Ломоносова Караваеву И.А. за синтез образцов наноразмерных оксидов РЗМ, а также своему наставнику – д.х.н., профессору Бруку Л.Г. за ценные советы в проведении исследований.

Список источников и литературы

1. Vasant R.C., Rani J., Prabhas J. Epoxidation of styrene by TBHP to styrene oxide using barium oxide as a highly active/selective and reusable solid catalyst // Green Chem. 2006. 8. P. 689–690.
2. Rupam S., Subratanath K., Dipak K.H., Madeleine H., Monika M. Heterogeneous Catalytic Epoxidation of Olefins Over Hydrothermally Synthesized Lanthanide Containing Framework Compounds // Eur. J. Inorg. Chem. 2011. 2. P. 241–248.
3. Караваев И.А. Координационные соединения нитратов редкоземельных элементов с карбамидом, ацетамидом и N,N-диметилформамидом – прекурсоры при получении наночастиц оксидов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из растворов: автореф. дис. канд. хим. наук. – Москва, 2022. – 179 с.