АНАЛІТИЧНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

УДК 541.124
О.І. Макота, Л.В. Булгакова
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра загальної хімії

РІДИННОФАЗНЕ ОКИСНЕННЯ ОКТЕНУ-1 МОЛЕКУЛЯРНИМ КИСНЕМ У ПРИСУТНОСТІ БІМЕТАЛЕВИХ ІММОБІЛІЗОВАНИХ КАТАЛІТИЧНИХ КОМПОЗИЦІЙ

© *Макота О.І., Булгакова Л.В., 2012*

Досліджено вплив біметалевих іммобілізованих каталітичних композицій: $\{RhCl_3 \cdot 4H_2O–K_2[Ni(CN)_4]\}/Al_2O_3$, $\{RhCl_3 \cdot 4H_2O–K_3[Fe(CN)_6]\}/Al_2O_3$, $\{RhCl_3 \cdot 4H_2O–K_4[Fe(CN)_6] \cdot 7H_2O\}/Al_2O_3$, $\{RhCl_3 \cdot 4H_2O–K_3[Co(CN)_6]\}/Al_2O_3$ на процес окиснення октену-1 молекулярним киснем. Показано, що всі іммобілізовані каталітичні композиції активують процес окиснення октену-1 у присутності гідропероксиду третбутилу. Встановлено, що $\{RhCl_3 \cdot 4H_2O–K_3[Fe(CN)_6]\}/Al_2O_3$ є найактивнішим каталізатором реакції окиснення октену-1.

Ключові слова: окиснення, молекулярний кисень, олефін, іммобілізований каталізатор.

The influence of bimetallic immobilized catalytic compositions: $\{RhCl_3 \cdot 4H_2O–K_2[Ni(CN)_4]\}/Al_2O_3$, $\{RhCl_3 \cdot 4H_2O–K_3[Fe(CN)_6]\}/Al_2O_3$, $\{RhCl_3 \cdot 4H_2O–K_4[Fe(CN)_6] \cdot 7H_2O\}/Al_2O_3$, $\{RhCl_3 \cdot 4H_2O–K_3[Co(CN)_6]\}/Al_2O_3$ on the oxidation process of 1-octene by molecular oxygen was investigated. It was shown that all immobilized catalytic compositions activate the oxidation process of 1-octene in the presence of tert bytyl hydroperoxide. It was established that $\{RhCl_3 \cdot 4H_2O–K_3[Fe(CN)_6]\}/Al_2O_3$ is the most active catalyst in the oxidation reaction of 1-octene.

Keywords: oxidation, molecular oxygen, olefine, immobilized catalyst.

Постановка проблеми

Процеси окиснення ненасичених сполук молекулярним киснем є областю перспективних досліжень, оскільки дають можливість отримати важливі кисневмісні продукти. Це насамперед епоксиди, які широко використовуються в різних галузях промисловості. Отримані на основі таких сполук матеріали характеризуються хімо-, атмосферо- і теплостійкістю, доброю стабільністю і діелектричними показниками, високою адгезією. Завдяки своїй високій реакційній здатності епоксидні сполуки застосовуються як реагенти для одержання різних кисневмісних похідних в органічному синтезі та фармацевтичній промисловості [1–3].

У рідиннофазному окисненні олефінів молекулярним киснем одним із шляхів підвищення швидкості процесів і збільшення селективності за одним із цільових продуктів є використання каталізаторів, які, беручи участь у різних елементарних стадіях, регулюють швидкість процесу загалом і скеровують реакцію окиснення в бажаному напрямку, що сприяє зменшенню енергозатрат і дає змогу оптимізувати цей процес [4–5].

Аналіз останніх досліджень

У значної кількості наукових публікацій з питань каталітичного окиснення ненасичених сполук розглянуто вплив іммобілізованих каталітичних систем на цей процес. Це зумовлено перевагами таких систем, оскільки вони поєднують високу каталітичну активність гомогенних металокомплексних систем з перевагами гетерогенних систем [6–7].

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Мета роботи. Дослідження активності іммобілізованих каталітичних композицій $\{RhCl_3 \cdot 4H_2O–K_2[Ni(CN)_4]\}/Al_2O_3$, $\{RhCl_3 \cdot 4H_2O–K_3[Fe(CN)_6]\}/Al_2O_3$, $\{RhCl_3 \cdot 4H_2O–K_4[Fe(CN)_6] \cdot 7H_2O\}/Al_2O_3$, $\{RhCl_3 \cdot 4H_2O–K_3[Co(CN)_6]\}/Al_2O_3$, в реакції рідиннофазного окиснення октену-1 молекулярним киснем.

Реакцію окиснення проводили в скляному термостатованому реакторі, оснащеному магнітною мішалкою. Швидкість реакції окиснення визначали за швидкістю поглинання кисню на газометричній установці, яку описано в [8], при температурі 333 К і парціальному тиску кисню, близькому до атмосферного. Для оцінювання і порівняння активності іммобілізованих каталітичних композицій використовували величину початкової швидкості окиснення октену-1 (W_o), яку визначали з кривої швидкості поглинання кисню шляхом екстраполяції отриманої залежності до нульового моменту часу. Як гомогенний ініціатор використовували гідропероксид третбутилу (ГПТБ), оскільки попередніми дослідами встановлено, що поглинання кисню у процесі окиснення октену-1 у присутності досліджуваних каталізаторів без використання ініціюючих добавок не спостерігається протягом 2 годин.

Октен-1 – реактивний препарат фірми Aldrich. Газоподібний молекулярний кисень перед подаванням до реакційної системи очищали пропусканням через натронне вапно і хлорид кальцію. Гідропероксид третбутилу синтезували за відомою методикою [9]. Всі дослідження було проведено в розчиннику – хлорбензолі марки "ч", який перед використанням додатково переганяли і сушили.

Результати досліджень

Результати дослідження процесу рідиннофазного окиснення октену-1 молекулярним киснем у присутності біметалевих іммобілізованих композицій, за наявності в реакційній системі ГПТБ наведено на рис. 1, 2.

Як видно з наведених рисунків, усі досліджені біметалеві іммобілізовані каталітичні композиції збільшують швидкість окиснення октену-1 молекулярним киснем порівняно з некаталітичним процесом. Це вказує на активуючий вплив цих сполук у процесі окиснення октену-1 молекулярним киснем, однак їх каталітична активність є різною.

Порівняння каталітичної активності біметалевих іммобілізованих композицій показало, що значно впливає на перебіг реакції окиснення природа перехідного металу, що входить до складу каталізатора. Серед досліджених біметалевих іммобілізованих каталізаторів $\{RhCl_3 \cdot 4H_2O–K_2[Ni(CN)_4]\}/Al_2O_3$, $\{RhCl_3 \cdot 4H_2O–K_3[Fe(CN)_6]\}/Al_2O_3$, $\{RhCl_3 \cdot 4H_2O–K_4[Fe(CN)_6] \cdot 7H_2O\}/Al_2O_3$, $\{RhCl_3 \cdot 4H_2O–K_3[Co(CN)_6]\}/Al_2O_3$, найвищу каталітичну активність під час реакції окиснення октену-1 молекулярним киснем проявляє іммобілізований каталізатор, до складу якого входить ферум – $\{RhCl_3 \cdot 4H_2O–K_3[Fe(CN)_6]\}/Al_2O_3$. Наявність в складі металокомплексу $K_4[Fe(CN)_6]$ молекул води дещо зменшує активність іммобілізованої композиції. Каталізатори, до складу яких входить кобальт і нікель, є малоактивними в реакції окиснення, причому активність каталітичної композиції, до складу якої входить Ni, є найменшою.

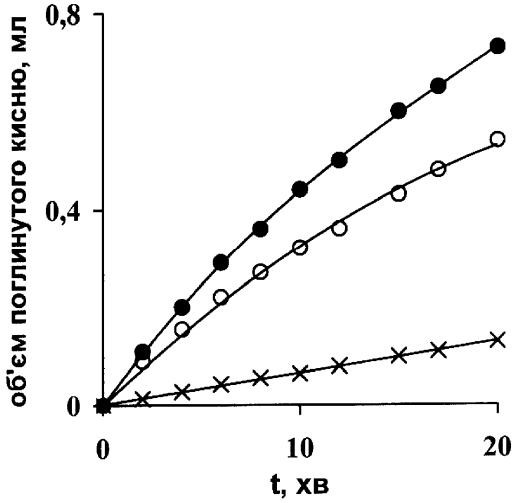

Рис. 1. Кінетичні криві поглинання кисню в реакції рідиннофазного окиснення октену-1 молекулярним киснем у присутності $\{RhCl_3 \cdot 4H_2O–K_3[Fe(CN)_6]\}/Al_2O_3$ (●), $\{RhCl_3 \cdot 4H_2O–K_4[Fe(CN)_6] \cdot 7H_2O\}/Al_2O_3$ (○) та без каталізатора (×), за наявності в реакційній системі ГПТБ. [кат] = 1 г/л, $[OK]_o$ = 5,2 моль/л, $[ГПТБ]_o$ = 0,05 моль/л, $Po_2 = 9 \times 10^4$ Па, T = 333К

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

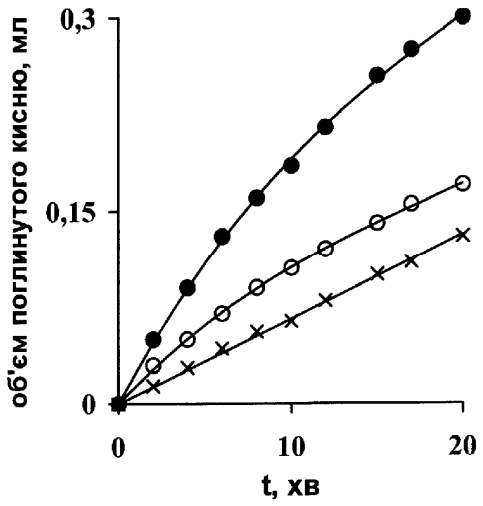

Рис. 2. Кінетичні криві поглинання кисню в реакції рідиннофазного окиснення октену-1 молекулярним киснем у присутності {$RhCl_3 \cdot 4H_2O$–$K_3[Co(CN)_6]$}/Al_2O_3 (●), {$RhCl_3 \cdot 4H_2O$–$K_2[Ni(CN)_4]$}/Al_2O_3 (○) та без каталізатора (×) за наявності в реакційній системі ГПТБ. [кат] = 1 г/л, $[ОК]_o$ = 5,2 моль/л, $[ГПТБ]_o$ = 0,05 моль/л, $P_{O_2} = 9 \times 10^4$ Па, T = 333 К

За зростанням активності в реакції каталітичного окиснення октену-1 молекулярним киснем, за наявності в реакційній системі ГПТБ біметалеві іммобілізовані каталітичні композиції можна розмістити в ряд:

без кат. < $RhCl_3 \cdot 4H_2O$–$K_2[Ni(CN)_4]$}/Al_2O_3 < {$RhCl_3 \cdot 4H_2O$–$K_3[Co(CN)_6]$}/Al_2O_3 <
< {$RhCl_3 \cdot 4H_2O$–$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 7H_2O$}/$Al_2O_3$ < {$RhCl_3 \cdot 4H_2O$–$K_3[Fe(CN)_6]$}/Al_2O_3.

Висновки

Отже, з отриманих даних видно, що найактивнішим серед дослідженої групи каталізаторів в реакції окиснення октену-1 молекулярним киснем є ферумвмісна іммобілізована композиція {$RhCl_3 \cdot 4H_2O$–$K_3[Fe(CN)_6]$}/Al_2O_3. Дещо меншу активність проявляє {$RhCl_3 \cdot 4H_2O$–$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 7H_2O$}/$Al_2O_3$, а каталізатори, що містять кобальт і нікель {$RhCl_3 \cdot 4H_2O$–$K_3[Co(CN)_6]$}/Al_2O_3, {$RhCl_3 \cdot 4H_2O$–$K_2[Ni(CN)_4]$}/Al_2O_3, є найменш активними. Активність досліджених біметалевих іммобілізованих каталітичних композицій залежить від природи перехідного металу, який входить до складу металокомплексу.

Робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень України (спільний ДФФД – РФФД проект Ф28/256-2009).

1. Weissermel K., Arpe H.-J. Industrial organic chemistry. – Germany, Weinheim: Wiley-VCH, 2003. – 492 p. 2. Punniyamurthy T., Velusamy S., Iqbal J. Recent advances in transition metal catalyzed oxidation of organic substrates with molecular oxygen // Chemical Reviews – 2004. – Vol. 11. – P. 277–320. 3. Yudin A.K. Aziridines and Epoxides in Organic Synthesis – Germany, Weinheim: Wiley-VCH, 2006. – 523 p. 4. Transition metals for organic synthesis. Building blocks and fine chemicals / Editors: Beller M., Bolm C. – Germany, Weinheim: Wiley-VCH, 2004. – 2 Volumes – 1314 p. 5. Bregeault J.-M. Transition-metal complexes for liquid-phase catalytic oxidation: some aspects of industrial reactions and of emerging technologies // Dalton Trans. – 2003. – P. 3289–3302. 6. Antony R., Tembe G.L., Ravindranathan M., Ram R.N. Polymer supported Ru(III) complexes, synthesis and catalytic activity – Polymer – 1998. – Vol. 39. – No 18. – P. 4327–4333. 7. Mata G., Trujillano R., Vicente M.A., Korili S.A., Nassar E.J., Ricci G.P., Cestari A., Nakagaki S. (Z)-cyclooctene epoxidation and cyclohexane oxidation on Ni/alumina-pillared clay catalysts – Microporous and Mesoporous Materials – 2009. – Vol. 124. – P. 218–226. 8. Цепалов В.Ф. Автоматическая установка для измерения поглощения малых количеств газа // Заводская лаборатория. – 1964. – № 1. – С. 111–112. 9. Milas N.A., Surgenor D.M. Studies in organic peroxides. VIII. t-butyl and di-. t-butyl peroxide // J. Amer. Chem. Soc. – 1946. – Vol. 68. – № 2. – P. 205–208.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua