

УДК541,128:547,263

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ
КЛИНОПТИЛОЛИТА И МОРДЕНИТА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
КАТИОНАМИ МЕДИ И ПАЛЛАДИЯ, В РЕАКЦИИ ПАРЦИАЛЬНОГО
ОКИСЛЕНИЯ ИЗОАМИЛОВОГО СПИРТА****А.М.Алиев, К.И.Матиев, А.Ю.Касумзаде, М.К.Алиева***Институт химических проблем Национальной А.Н Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 29; e-mail: matiev60@mail.ru*

Изучено парциальное окисление изоамилового спирта молекулярным кислородом в соответствующие карбонильные соединения на природных цеолитах клиноптилолите и мордените, модифицированных катионами Cu^{2+} и Pd^{2+} . Установлено, что $CuPd$ -морденит, содержащий 0.5 масс.% Cu^{2+} и 0.1 масс.% Pd^{2+} , проявляет наибольшую активность и селективность в реакции окисления изоамилового спирта в изовалериановый альдегид и метанол, а катализатор $CuPd$ -клиноптилолит, содержащий 0.5 мас % Cu^{2+} и 0.1 мас % Pd^{2+} , проявляет наибольшую активность и селективность в реакции окисления изоамилового спирта в изоамилизовалериат.

Ключевые слова: окисление спиртов, модифицированные цеолиты, изовалериановый альдегид, изоамилизовалериат

Окислительное дегидрирование алифатических спиртов является одним из методов получения карбонильных соединений [1-4]. Однако до недавнего времени исследованию окисления алифатических спиртов на металлцеолитных катализаторах посвящено незначительное число работ. Многочисленные литературные данные свидетельствуют об использовании смешанных оксидов различных металлов в реакции окисления алифатических спиртов [5, 6].

В настоящей работе изучены каталитические свойства модифицированных катионами меди и палладия природных цеолитов клиноптилолита и морденита в реакции парциального окисления изоамилового спирта. Как показали проведенные исследования, использование природных цеолитов клиноптилолита (ПЦКл) и морденита (ПЦМ) в реакции окислительного превращения спиртов является весьма перспективным [7,8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовался природный цеолит клиноптилолит ПЦКл ($Si_2O/Al_2O_3=8.68$) Айдагского месторождения, а также природный морденит ПЦМ ($Si_2O/Al_2O_3=9.6$) Чанабского месторождения Азербайджана с фракциями 0.25–0.63 мм.

Для приготовления катализаторов на основе природных цеолитов вначале их dealюминировали посредством кислотной обработки. Катионы металлов вводились в цеолит методом ионного обмена посредством водного раствора хлорида меди и $Pd(NH_3)_4Cl_2$. Количество введенных ионов для меди составляло 0.5 мас.%, а для палладия 0.1 мас.% от веса взятого цеолита.

После введения ионов металлов образцы катализаторов сушили при $150^{\circ}C$ в течение 5-часов, а затем активировали в течение 2-х часов воздухом при температуре $350^{\circ}C$ со скоростью подачи $4800ч^{-1}$.

В реактор загружали $2 см^3$ исследуемых образцов катализатора. Опыты проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении, в интервале температур $150-380^{\circ}C$ при объемных скоростях подачи реакционной смеси $1500-4500 ч^{-1}$, мольных соотношениях реагентов и инертного разбавителя $i-C_5H_{11}OH$: $O_2:He=1:(0.8\div 4):(1.2\div 4)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что в реакции окисления изоамилового спирта молекулярным кислородом на синтезированных образцах катализаторов наблюдается образование изовалерианового альдегида, изовалериановой кислоты, диоксида углерода, метанола, изоамиленов и изоамилизовалериата. Результаты опытов представлены в таблице. Клиноптилолит, содержащий только ионы палладия, имеет низкую активность и селективность по изовалериановому альдегиду - целевому продукту. При мольном соотношении $iC_5H_{11}OH:O_2:He=1:1:1$, объемной скорости

1500 ч^{-1} и температуре 150°C , конверсия спирта составляет 2.6 %. Селективность по изовалериановому альдегиду 61.5%, диоксиду углерода – 7.5%, метанолу - 31%. С увеличением температуры от 150 до 250°C селективность по изовалериановому альдегиду уменьшается до 5.2 % (оп.1-6). При температуре 230°C в продуктах реакции появляется изоамилизовалериат. Графическое изображение зависимости конверсии и селективности продуктов реакции от температуры на катализаторе Pd-клиноптилолит с содержанием 0.1 мас % Pd^{2+} представлено на рис.1.

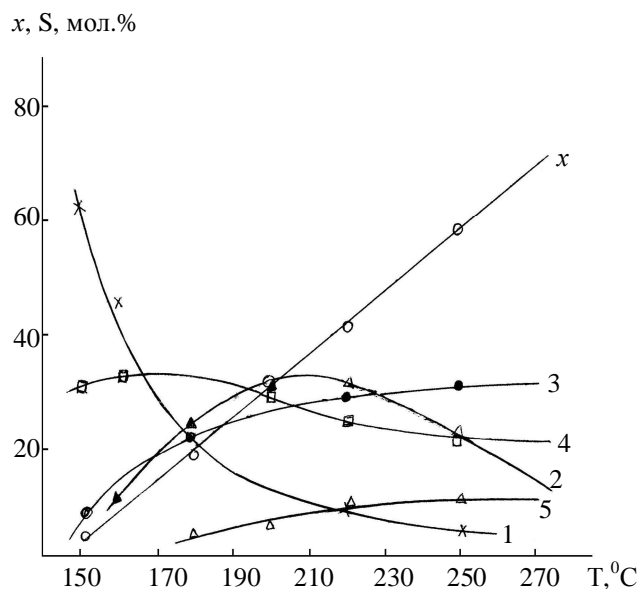


Рис. 1. Зависимость конверсии (X) изоамилового спирта и селективности (S) продуктов реакции от температуры, при мольном соотношении спирт: $O_2:He=1:1:1$, объемной скорости 1500 ч^{-1} на катализаторе Pd-клиноптилолит (0.1 Pd^{2+} %).

1, 2, 3, 4, 5 – селективности $i-C_4H_9COH$, $i-C_4H_9COOH$, CO_2 , CH_3OH , $i-C_5H_{10}$

Из рисунка видно, что с увеличением температуры процесса конверсия спирта линейно увеличивается. Основными продуктами реакции являются продукты глубокого окисления - диоксид углерода, изовалериановая кислота и продукт деструктивного окисления - метанол. Так, при 250°C выход изовалерианового альдегида составляет 3%, а изовалериановой кислоты, диоксида углерода и метанола - 13.2%, 18.9%, 12.9% соответственно (оп. 6 таблицы). При сравнении результатов опытов 8 и 10 видно, что введение в состав этого катализатора 0.5% ионов меди значительно меняет активность катализатора и

селективность продуктов реакции. Так, в продуктах реакции метанол и изоамилен отсутствуют. Количество сложного эфира увеличивается. При 230°C , мольных соотношениях $i-C_5H_{11}OH:O_2:He=1:2:6$, объемной скорости 1500 ч^{-1} конверсия спирта составляет 63.6%. Продуктами реакции являются изовалериановый альдегид, изовалериановая кислота, диоксид углерода и изоамиловый эфир изовалериановой кислоты с выходами 21.8%, 4.3%, 3.6%, и 33.9% соответственно (оп. 10 таблицы). Как видно, в отличие от других катализаторов, на этом катализаторе образуется значительное количество сложного эфира изоамилизовалериата. С

увеличением объемной скорости в 3 раза и уменьшением кислорода в системе при температуре 220⁰С, мольном соотношении $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}:\text{O}_2:\text{He}=1:0.8:1.2$ конверсия спирта составляет 17.4%, в продуктах реакции увеличивается количество изовалерианового альдегида, а количество продуктов глубокого окисления уменьшается. Увеличение температуры от 220 до 380⁰С вызывает увеличение конверсии спирта от 17.4 до 65.0%. Выход изовалерианового альдегида увеличивается от 1.4 до 6.6%, изоамилена - от 1.0 до 8.4 %. Также появляется изовалериановая кислота с выходом 6% и метанол с выходом 5%. (оп. 13 и 14 таблицы). В отличие от модифицированного цеолита, на немодифицированном конверсия спирта незначительна. Так, при одинаковых условиях реакции на немодифицированном клиноптилолите конверсия спирта составляет 3.4 % против 17.4 % на модифицированном (оп. 13 и 21 таблицы). При 360⁰С в немодифицированном клиноптилолите конверсия спирта составляет 8.2 %, продуктами реакции являются изовалериановый альдегид, диоксид углерода метанол и изоамилен с выходами 4.3 %, 2.2 %, 1.6 %, и 2.1 %. (оп. 20 таблицы).

Как в случае немодифицированного клиноптилолита, на немодифицированном мордените конверсия спирта также

невысокая и при 220⁰С составляет соответственно 2.8%. С увеличением температуры до 360⁰С конверсия спирта возрастает до 6.6%. Продуктами реакции являются изовалериановый альдегид, метанол, изоамилен и диоксид углерода (опыты 23и 24 таблицы).

С введением в состав морденита 0.1% ионов палладия и 0.5% ионов меди, конверсия спирта и селективность продуктов реакции заметно изменяются. При сравнении результатов (опыты 15 и 21 таблицы) видно, что конверсия спирта увеличивается от 2.8 до 30.0%, в продуктах реакции исчезают изоамилены и появляется изовалериановая кислота. Зависимости конверсии, селективности и выхода продуктов реакции от температуры на модифицированном мордените представлены на рис.2. Из рисунка видно, что с повышением температуры процесса конверсия спирта также сильно увеличивается, но выход ни одного из продуктов реакции не превышает 50%. Уменьшение объемной скорости до 1500ч⁻¹ при мольном соотношении $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}:\text{O}_2:\text{He}=1:4:4$ приводит к образованию в продуктах реакции большого количества метанола (оп. 23, 24 таблицы). В отличие от клиноптилолита, в этих условиях изоамилизовалериат на мордените не образуется.

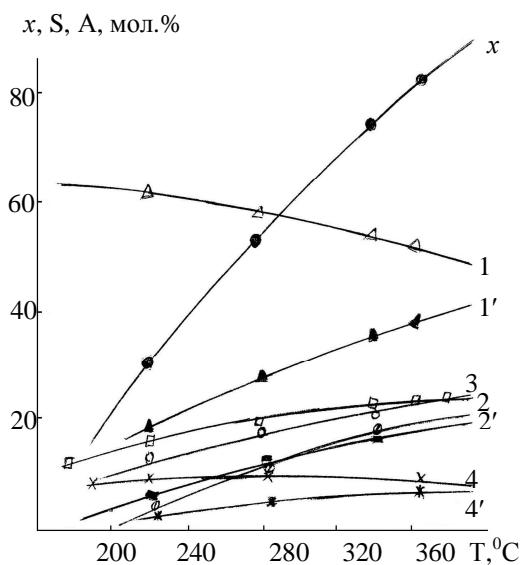


Рис. 2. Зависимость конверсии (X) изоамилового спирта, селективности (S) и выхода (A) продуктов реакции от температуры, при мольном соотношении спирт: $\text{O}_2:\text{He}=1:0.8:1.2$, объемной скорости 4500 ч⁻¹ на катализаторе CuPd-морденит (Cu^{2+} -0.5%, Pd^{2+} -0.1%).
1, 2, 3, 4, – селективность $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{COH}$, $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{COOH}$, CO_2 , CH_3OH ; 1', 2', 3', 4' – выход $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{COH}$, $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{COOH}$, CO_2 , CH_3OH

На основании вышеприведенных результатов можно заключить, что металлцеолитный катализатор, синтезированный на основе природного цеолита клиноптилолита, модифицированный катионами Cu^{2+} (0.5 масс.%) и Pd^{2+} (0.1 масс.%), при температуре 230°C , мольном соотношении $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}:\text{O}_2:\text{He}=1:4:4$, объемной скорости реакции 1500ч^{-1} проявляет активность и селективность в реакции окислительного превращения изоамилового спирта в изоамилизовалериат. Выход изоамилизовалериата составляет 60.9% при селективности 68.8% и конверсии спирта 88.5%. Катализатор CuPd -морденит с содержанием Cu^{2+} (0.5 масс.%) и Pd^{2+} (0.1 масс.%) проявляет наилучшую активность в реакции окислительного превращения изоамилового спирта в

изовалериановый альдегид. Выход изовалерианового альдегида составляет 41.6% при селективности 47% и конверсии изоамилового спирта равном 88.5% при температуре 380°C , мольном соотношении $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}:\text{O}_2:\text{He}=1:0.8:1.2$, объемной скорости $V=4500\text{ч}^{-1}$. На этом же катализаторе при температуре 230°C , объемной скорости 1500ч^{-1} , мольном соотношении $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}:\text{O}_2:\text{He}=1:4:4$ наблюдается наилучший выход метанола, равный 78.5% при селективности 80.6% и конверсии изоамилового спирта 97.4%.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в реакции окисления изоамилового спирта могут быть использованы природные цеолиты клиноптилолит и морденит, модифицированные катионами меди и палладия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арешидзе Х.И., Чивадзе Г.О., Иоселиани Д.К. Труды конференции по вопросам геологии, физико-химическим свойствам и применению природных цеолитов. Тбилиси. Изд-во «Мецниерба». 1985. С.258.
2. Volhardt K.P.C., Schore N.E. Organometallic reagents sources of nucleophilic carbon for alcohol synthesis. // *Organic Chemistry*: Freeman, New York. 1990. p.300. §8.7.
3. Aliyev A.M., Fatullayev S.S., Medzhidova S.M. et al. Oxidative conversion of propyl alcohols over the modified zeolites. // *Azerb.Chem.Jour.* 2001. № 4. P.7.
4. Шахтагинский Т.Н., Алиев А.Н., Кулиев А.Р. и др. // *Кинетика и катализ.* 1996. Т.37. №2. С. 286.
5. Min Serk Know, Namdu Kim, Cheon Min Park, Jae Sung Lee, Kyung Yeon Kang, Jaiwook Park. Palladium Nanoparticles Entrapped in Aluminum Hydroxide; Dual Catalyst for Alkene Hydrogenation and aerobic alcohol oxidation. 2005. V. 7. P. 1077–1079.
6. Alberto Abad, Carles Almela, Avelino Corma. Hermenegildo Garcia. Efficient chemoselective alcohol oxidation using oxygen as oxidant. Superior performance of gold over palladium catalysts. // *Tetrahedron.* 2006. V. 62. Issue: 28. P. 6666–6672.
7. Nikolaos Dimitratos, Alberto Villa, Di Wang, Francesca Porta, Dangsheng Su, Laura Prati. Pd and Pt catalysts modified by alloying with Au in the selective oxidation of alcohols. // *J. Catal.* 2006. V. 244. P. 113–121.
8. Kaichev V.V., Popova G.Ya., Cheralov Yu.A., Danilevich E.V. et al. Methanol selective oxidation over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts. // 6th World Congress on Oxidation Catalysis. Lille. France. 2009. P.196–197.

**İZOAMİL SPİRTİNİN PARSİAL OKSİDLƏŞMƏSİ REAKSİYASINDA MİS VƏ
PALLADIUM KATIONLARI İLƏ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ TƏBİİ KLİNOPTİLOLİT VƏ
MORDENİT SEOLİTLƏRİNİN KATALİTİK XASSƏLƏRİ**

A.M.Əliyev, K.İ.Mətiyev, A.Y.Qasımzadə, M.Q.Əliyeva

Cu²⁺ (0.5kütlə%) və Pd²⁺ (0.1kütlə%) kationları ilə modifikasiya olunmuş təbii klinoptilolit və mordenit seolitləri üzərində izoamil spirtinin molekulyar oksigenlə oksidləşmə prosesi öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, 0.5 kütlə% mis və 0.1 kütlə% palladium kationları saxlayan CuPd-klinoptilolit və CuPd-mordenit katalizatorları bu reaksiyada yüksək aktivlik və selektivlik göstərir.

Açar sözlər: *spirtlərin parsial oksidləşməsi, modifikasiya olunmuş seolitlər, izovalerian aldehidi*

**CATALYTIC PROPERTIES OF NATURAL ZEOLITES KLINOPTILOLIT AND
MORDENIT MODIFIED BY CATIONS OF COPPER AND PALLADIUM IN THE
REACTION OF PARSİAL OXIDATION OF IZOAMYL ALCOHOL**

A.M. Aliyev, K.I. Matiyev, A.Y. Qasimzade, M.Q. Aliyeva

Partial oxidation of izoamyl alcohol by the molecular oxygen into appropriate carbonyl compounds on klinoptilolit and mordenit zeolites modified with Cu²⁺ and Pd²⁺ cations has been studied. It has been determined that the CuPd-klinoptilolite and CuPd-mordenite catalysts containing 0.5 weight % Cu²⁺ and 0.1weight% Pd²⁺ show the greatest activity and selectivity in this reaction.

Keywords: *oxidation of alcohols, modified zeolites, isovalerian aldehyde*

Поступила в редакцию 16.08.2011