

# КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІЄРАРХІЧНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ MgO-CeO<sub>2</sub>/ЦТ В ТАНДЕМНІЙ РЕАКЦІЇ ОДЕРЖАННЯ ЦИКЛІЧНИХ КАРБОНАТІВ ІЗ СТИРОЛУ ПІД ТИСКОМ CO<sub>2</sub>

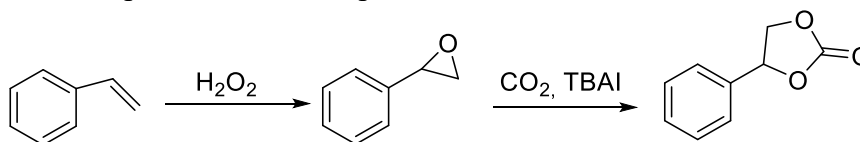
*Курмач М.М.<sup>1</sup>, Кирилюк Д.В.<sup>1,2</sup>, Щербань Н.Д.<sup>1</sup>, Швець О.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Київ, Україна

<sup>2</sup>ТОВ «Єнамін», Київ, Україна

Цеоліти є мікропористими кристалічними матеріалами з тривимірною системою каналів, сформованих елементарними тетраедрами, з'єднаними між собою вершинами. Структура та хімічний склад цеолітів впливають на їх хімічну природу поверхні, адсорбційні, кислотно-основні властивості, визначаючи їх застосування в гетерогенному каталізі (хімічна та нафтохімічна промисловість, тонкий органічний синтез), розділенні газових сумішей та сорбції газів, іонному обміні. Якщо цеоліт має декілька рівнів пор, що упорядковано існують в матеріалі, а наявність пор більшого діаметру покращує доступ до менших пор, то такі цеоліти називають ієрархічними.

Циклічні карбонати широко використовуються в хімічній промисловості, зокрема як мономери біорозкладних полімерів, електроліти літєвих батарей, прекурсори в органічному синтезі, апротонні полярні розчинники. Виходячи з вищевказаного розробка цеолітних ієрархічних катализаторів для гетерогенно-каталітичного рідиннофазного отримання циклічних карбонатів є перспективним напрямком.



**Рис.** Схема реакції одержання циклічного карбонату із стирулу

На основі проведених досліджень встановлено, що CeO<sub>2</sub>-вмісні матеріали проявляють досить високу активність в першій стадії реакції одержання циклічного карбонату із стирулу – (окисленні стирулу гідроперекисом третбутилового спирту до відповідного епоксиду) – максимальна конверсія стирулу становила 77%. За умови наявності в реакційній суміші катализатора другої стадії (цеоліту з основними властивостями або TBAI (Vc<sub>4</sub>NI)) утворений на першій стадії епоксид стирулу майже кількісно перетворювався в відповідний циклічний карбонат. За відсутності додаткового катализатора другої стадії епоксид частково перетворювався в циклічний карбонат, більше частина епоксиду доокислялася (ймовірно через стадію гідролізу до фенілетиленгліколю) до кетоспиртів чи дикетонів. Модифікація CeO<sub>2</sub>-вмісних матеріалів оксидом магнію приводила до зниження величини конверсії стирулу, проте підвищенні селективності за циклічним карбонатом, що проявлялося в значному зменшенні кількості продуктів глибокого окислення стирулу. Така зміна каталітичних властивостей може бути обумовлена зростанням основності катализатора. Подальшим напрямком покращення катализаторів для тандемної реакції одержання циклічних карбонатів з олефінів може бути оптимізація процесу окислення олефінів (на прикладі стирулу) окисниками різної природи (гідропероксидами спиртів, перекисом водню, перокси кислотами тощо) за участі «м'якших» катализаторів (наприклад титаносилікатних цеолітів різних типів). Добір гетерогенних катализаторів другої стадії процесу – утворення циклічних карбонатів із епоксидів під тиском CO<sub>2</sub> може бути зосереджений на Cs-обмінних формах цеолітів (або інших лужних металів). Є підстави очікувати, що титаносилікатні цеоліти, завдяки підвищеній основності цеолітної ґратки, можуть бути катализаторами обох стадій даної тандемної реакції.

1. Choi M., Na K., Kim J., Sakamoto J, Terasaki O., Ryoo R. //Nature. – 2009. – 461, № 7261. – P. 246-249.