

ОЛОВО- ТА ЦИРКОНІЙВМІСНІ ІЄРАРХІЧНІ ЦЕОЛІТИ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ КАТАЛІЗАТОРИ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕННЯ КЕТОНІВ ДО ЛАКТОНІВ

Курмач М.М.¹, Самотой А.О.¹, Сотнік С.О.^{1,2,3}, Яремов П.С.¹, Швець О.В.¹, Щербань Н.Д.¹

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, mazinator3710@ukr.net

² ТОВ «Снамін»

³Київський національний університет ім. Т.Г. Шевченка

Селективне окислення циклогексанону до ϵ -капролактону є однією зі стадій одержання найлону-66, що має широке використання у промисловості, а типовими каталізаторами для даного процесу є різні пероксикислоти чи тверді кислоти Льюїса [1]. Sn-BEA є достатньо ефективним каталізатором вказаного процесу, однак конверсія циклогексанону при використанні вказаного каталізатора є недостатньо високою, що може бути обумовленим недостатньою кількістю доступних для субстрату активних центрів [1]. Одним з методів збільшення їх кількості є створення матеріалів ієрархічних чи мікро-мезопористих цеолітів. Ієрархічні цеоліти - це клас цеолітних матеріалів, що поєднують характерну для цеолітів систему мікропор з внутрішньо та міжкристалічною мезопористістю, що забезпечує транспортування «об'ємних» молекул (циклогексанону) до активного центру та дозволяє поліпшити каталітичну активність в процесах за їх участю.

Ієрархічні Sn- та Zr-вмісні цеоліти структурних типів BEA та MTW були одержані з використанням Gemini-ПАР як структурно-спрямовуючих агентів [2]. Матеріали характеризуються високими значеннями питомої поверхні та об'єму мезопор, а також високою часткою кислотних центрів на поверхні цеолітного каталізатора.

Ієрархічні AlZr- та AlSn-BEA цеоліти проявляють достатньо високу каталітичну активність в процесі окислення циклогексанону у відповідний лактон (рис 1), однак селективність таких каталізаторів є недостатньо високою за рахунок утворення 6-гідроксикарбонової кислоти, що є продуктом розкриття семичленного кільця на кислотних центрах Бренстеда. Виявлене високу селективність вказаних каталізаторів при нижчих температурах проведення експерименту. Синтезовані ієрархічні Sn-BEA мають сумірну до AlZr- та AlSn-BEA каталітичну активність та вищу селективність по відношенню цільового лактону. Зокрема, для зразка Sn-BEA з вмістом олова 1,8 моль.% досягнута максимальна конверсія циклогексанону (73%) з селективністю по відношенню до ϵ -капролактону >99,9%.

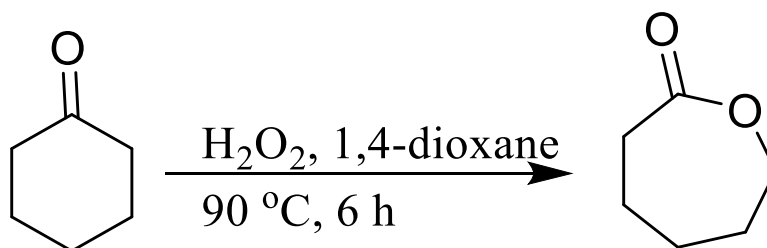


Рис. 1 Схема окислення циклогексанону в ϵ -капролактон

Робота виконана за фінансової підтримки НАНУ, проект № 20/02-2023 (4) «Нові елементовмісні цеоліти та їх аналоги для екологічно чистих каталітичних процесів виробництва циклічних епоксидів і лактонів» (0122U002381)

1. Corma A., Nemeth L. T., Renz M., Valencia S.//Nature. – 2001. - Vol. 412, № 6845. - P. 423-425.

2. Choi M., Na K., Kim J., Sakamoto Y., Terasaki O., Ryoo R.// Nature. – 2009. – Vol. 461, № 7261. – P. 246-9.