

УДК 661.715.7:541.182

Композиционные нановолокнистые материалы для процесса окисления углеводов

Н. С. КОБОТАЕВА, Т. С. СКОРОХОВА, Е. Е. СИРОТКИНА

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
проспект Академический, 3, Томск 634021 (Россия)**E-mail: see@ipc.tsc.ru*

(Поступила 17.05.10; после доработки 20.07.10)

Аннотация

Создан композиционный материал на основе нановолокнистого оксогидроксида алюминия, активированного наночастицами металлов (Ag, Co, Fe, Cu). Изучены его каталитические свойства в реакции окисления изопропилбензола. Показано, что оксогидроксид алюминия можно использовать в качестве носителя при создании композиционных материалов. Процесс окисления изопропилбензола в присутствии активированного оксогидроксида алюминия проходит селективно с образованием преимущественно гидропероксида изопропилбензола.

Ключевые слова: композиционный материал, нановолокнистый оксогидроксид алюминия, каталитическое окисление изопропилбензола

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно ведется поиск катализаторов селективного окисления углеводов различного строения для получения первичных продуктов реакции гидропероксидов, что обусловлено промышленным значением получаемых из гидропероксидов органических соединений. В последние десятилетия были описаны новые каталитические системы или катализаторы нового поколения для окисления углеводов молекулярным кислородом и пероксидом водорода на основе наноразмерных, наноструктурированных и нанокомпозитных материалов [1–4]. В общем случае активность катализатора может быть связана как с регулярными, так и с дефектными центрами поверхности. Следовательно, влияя на степень дефектности и микроструктуру поверхности катализатора, можно эффективно изменять его реакционную способность и каталитические свойства.

К материалам, обладающим высокой степенью дефектности, можно отнести наноразмерные порошки металлов, свойства которых

существенно отличаются от свойств как грубодисперсных порошков металлов, так и металлов в компактном состоянии. Это связано, прежде всего, с наличием избыточной поверхностной энергии, что нарушает равновесие и симметрию в распределении сил и масс, приводит к изменению равновесных межатомных расстояний по сравнению с их значениями в макрокристаллах, а также к изменению длины химических связей и, как следствие, к изменению реакционной способности наночастиц [5]. Один из методов получения нанопорошков металлов (НМ), обладающих высокой степенью дефектности, – метод электрического взрыва проводника (ЭВП) [6]. Подобный результат дает и применение метода механохимической обработки материалов [7].

В работах [8–11] рассмотрено использование в качестве катализаторов процесса окисления изопропилбензола (ИПБ) молекулярным кислородом наноразмерных порошков металлов, полученных методом ЭВП и методом механохимической обработки. Показано, что применение данных каталитических систем позволяет проводить процесс окисления при

температуре 30–60 °С и атмосферном давлении с достаточно высокой скоростью (без катализатора процесс осуществляется при температуре 120 °С и повышенном давлении). Это указывает на высокую активность наноразмерных порошков металлов в реакции окисления ИПБ. Однако высокая активность НМ является одновременно и их недостатком, так как в процессе окисления они легко агрегируются и со временем теряют свою активность. В катализе для решения данной проблемы используется способ закрепления наноразмерных частиц на различных носителях.

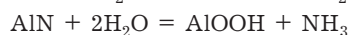
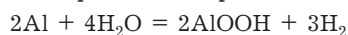
При выборе носителя решающее значение имеют его физико-химические свойства [12]. С учетом требований, предъявляемых к носителям активной фазы катализатора, матрицами для закрепления могут служить разнообразные дисперсные неорганические материалы (например, оксиды металлов). Из оксидных носителей наибольшее распространение получили оксид кремния (SiO₂) и оксид алюминия (γ-Al₂O₃) [13]. Реакционная способность поверхностных групп оксидов кремния и алюминия хорошо изучена. Ввиду разнообразия реакций, в которых они могут участвовать, можно использовать различные приемы закрепления реагентов на их поверхности. В последние годы появились новые наноразмерные оксиды и оксогидроксиды, полученные с использованием современных технологий и обладающие совокупностью физико-химических свойств, благодаря чему их можно использовать в качестве носителей активной фазы катализатора. Один из таких носителей – нановолокнистый (нанолистовой) оксогидроксид алюминия (AlOOH) [14].

В данной работе приведены результаты исследования возможности закрепления наночастиц металлов на оксогидроксиде алюминия, физико-химических свойств полученных композиционных материалов и их каталитической активности в реакции окисления алкилароматических углеводородов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

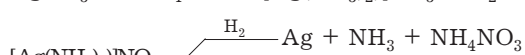
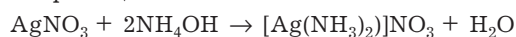
В работе использовали полученные с помощью метода ЭВП в атмосфере азота нанопорошки Co, Cu, Fe и Ag с удельной поверхностью 11,7, 13,7, 10,5 и 10,5 м²/г соответственно.

Оксогидроксид алюминия получен по реакции гидролиза и окисления нанопорошка алюмонитридной композиции (ЭВП, в атмосфере азота) с водой по методике, описанной в работах [14, 15]. Удельная поверхность его превышает 200 м²/г. При температуре 60 °С протекают реакции окисления алюминия и гидролиза нитрида алюминия:



Композиции активированного наночастицами Cu, Co, Fe оксогидроксида алюминия получали следующим образом. К водной суспензии алюмонитридной композиции (Al/AlN = 40–60) при температуре 60 °С и непрерывном перемешивании в момент начала образования волокон оксогидроксида алюминия добавляли суспензию НМ. Последние предварительно диспергировали в воде с помощью ультразвукового диспергатора. После окончания реакции, которое фиксировали по прекращению выделения газа, осадок отфильтровывали, промывали водой до получения нейтральной реакции промывных вод и сушили при температуре 100 °С в течение 2 ч.

Композиционный материал с наночастицами серебра получали внесением щелочного раствора соли серебра в суспензию нанопорошка алюмонитридной композиции в воде, нагретой до температуры 80 °С, в момент начала образования AlOOH. Образование наночастиц серебра на AlOOH проходило согласно реакциям



Удельную поверхность НМ, оксогидроксида алюминия и композиционных материалов на их основе определяли с использованием метода тепловой десорбции азота на установке “Сорбтометр М” с расчетом многоточечным методом БЭТ в автоматическом режиме.

Исследование размера и формы частиц в исследуемых композициях проводили с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM-100 CX II JEOL.

Определение фазового состава оксогидроксида алюминия и НМ проводили с использо-

ванием метода рентгенофазового анализа (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, $\text{CuK}\alpha$ -излучение с базой данных PCPDFWIN).

Каталитическую активность полученного композиционного материала оценивали по скорости поглощения кислорода (dv/dt) и общему количеству поглощенного кислорода (V_{O_2}) системой ИПБ – композиционный материал. Реакцию прекращали при постоянной скорости поглощения кислорода в течение 15–20 мин.

Исследование процесса окисления ИПБ выполнено с использованием ручной газометрической установки [16] при 60, 50 и 40 °С и атмосферном давлении без инициатора. Шкала стеклянного манометра прибора отражает парциальное поглощение газообразного кислорода. В реактор помещали 8.6 г ИПБ и 0.0107 г НМ или композиционного материала (в пересчете на его активную фазу). Разброс результатов для пяти измерений составляет 10 %.

Для окисления использовали технический кислород 1-го сорта (ГОСТ 5583–78). Содержание кислорода составляло 99.7 %.

В работе использован ИПБ – товарный продукт фирмы Fluka со степенью чистоты 99.8 %. Содержание гидропероксида изопропилбензола (ГП ИПБ) определяли йодометрически по методике, описанной в работе [17]. Продукты окисления – ацетофенон (АФ) и диметилфенилкарбинол (ДМФК) – анализировали с использованием метода газожидкостной хроматографии на хроматографе Perkin Elmer Sigma 2В с плазменно-ионизационным детектором (колонка SE-52, длина колонки 33 м) в режиме программирования температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве носителя активной фазы при создании композиционных материалов в катализе, как правило, используют промышленный термостабильный образец $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для подобных целей нами выбран не исследованный ранее нановолокнистый оксогидроксид алюминия, полученный реакцией окисления и гидролиза алюмонитридной композиции водной. Фазовый состав оксогидроксида алюминия – псевдобемит (AlOOH) с примесями гиббсита ($\text{Al}(\text{OH})_3$) и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На микрофотографии (ПЭМ) оксогидроксида алюминия (рис. 1, а) видно, что частицы имеют форму изогнутых наноллистов с толщиной менее 8 нм и длиной 100–200 нм. Оксогидроксид алюминия обладает достаточной механической и термической прочностью. Предварительные исследования реакции

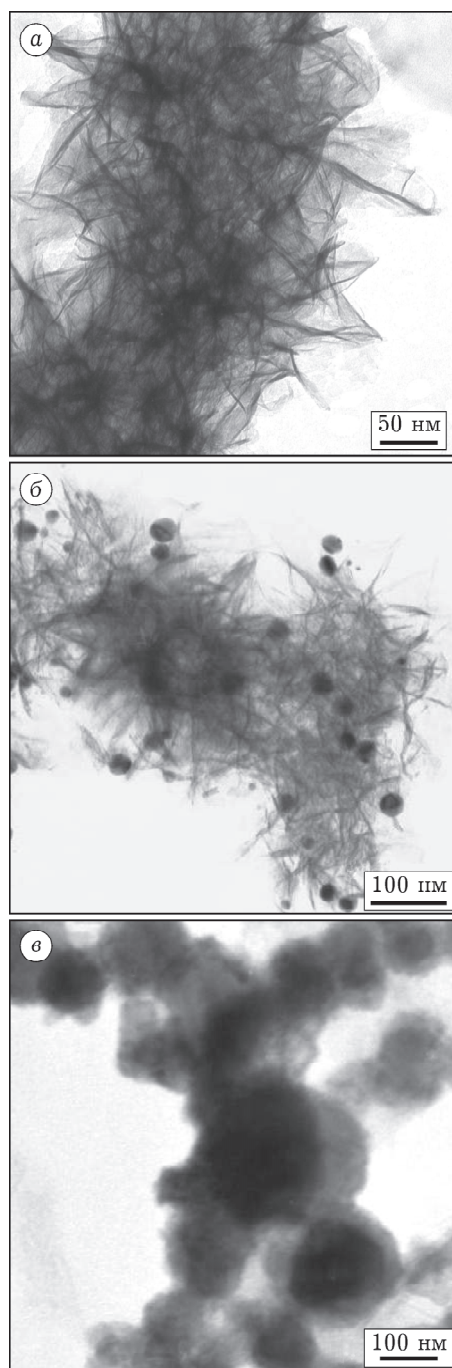


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ оксогидроксида алюминия (а), композиционных материалов на основе оксогидроксида алюминия и наночастиц серебра (б) и кобальта (в).

окисления ИПБ в присутствии неактивированного оксигидроксида алюминия показали, что последний устойчив к действию кислорода (его фазовый состав остается неизменным) и инертен в реакции окисления ИПБ (реакция окисления ИПБ в присутствии оксигидроксида алюминия при температуре 30–60 °С не идет). На основе оксигидроксида алюминия получены композиции с активной фазой НМ (Fe, Cu, Co, Ag).

Из данных микрофотографий композиционного материала на основе оксигидроксида алюминия и наночастиц серебра и кобальта (см. рис. 1, б и в) следует, что средний размер наночастиц серебра на оксигидроксида алюминия (содержание активной фазы 15 мас. %) составляет 10–20 нм (см. рис. 1, б), а форма частиц близка к сферической.

Нанопорошки кобальта на оксигидроксида алюминия (содержание активной фазы 60 мас. %) представляют собой частицы диаметром преимущественно 80–100 нм, но имеются частицы большего диаметра (см. рис. 1, в). Форма частиц, как и в случае нанопорошков серебра, близка к сферической, встречаются отдельные агломераты. Нанопорошки металлов состоят только из одной фазы – металлической, оксидная оболочка, вероятно, рентгеноаморфная, ее рефлексy на рентгенограммах отсутствуют.

Полученные композиции активированного оксигидроксида алюминия исследовали в качестве катализаторов в реакции окисления ИПБ молекулярным кислородом. Кинетические кривые окисления ИПБ молекулярным кислородом в присутствии композиционных материалов представлены на рис. 2. Для сравнения здесь же приведены кинетические кривые окисления ИПБ в присутствии соответствующих НМ, полученных ЭВП в атмосфере азота.

Согласно полученным результатам, процессы окисления ИПБ, протекающие в присутствии нанопорошков Co, Ag, Fe и Cu (ЭВП), характеризуются небольшим периодом индукции, максимальной и очень высокой скоростью поглощения кислорода в начале реакции и резким снижением скорости до минимальной, фактически постоянной величины в течение примерно 10 мин окисления. Как отмечалось в работах [8, 10], высокая скорость поглощения кислорода в начале реакции может быть следствием высокой дефектности

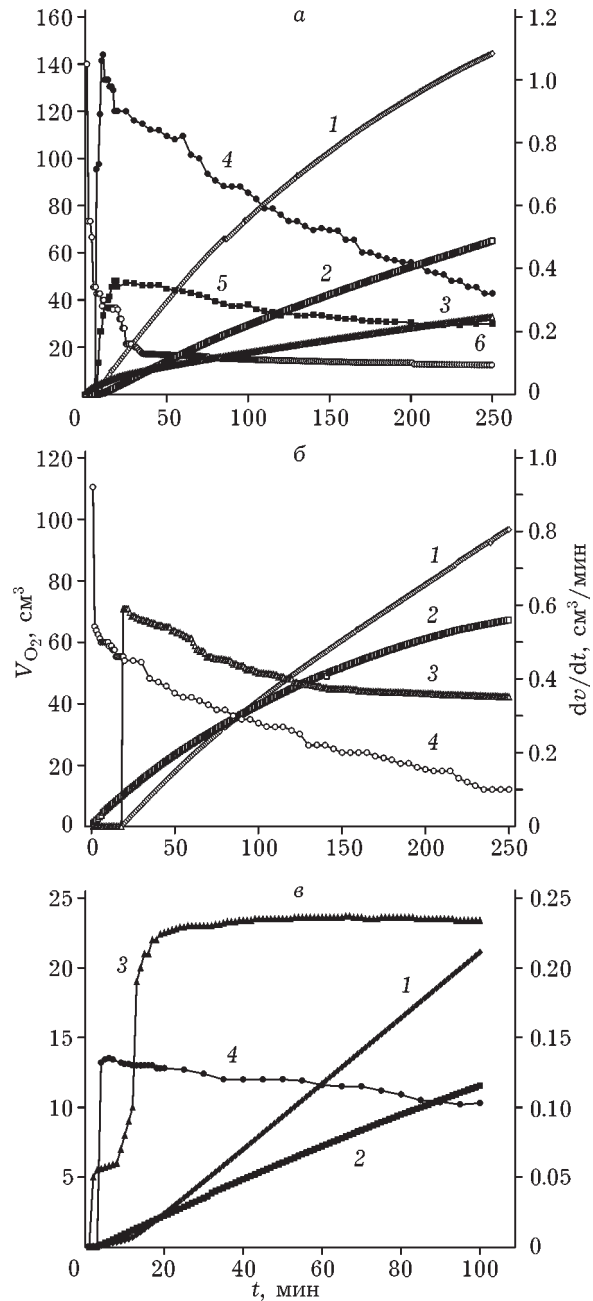


Рис. 2. Кинетические кривые окисления ИПБ молекулярным кислородом в присутствии композиционных материалов: а – объем поглощенного кислорода V_{O_2} (1–3) и скорость поглощения O_2 dv/dt (4–6) в присутствии Ag на $AlOOH$ при $T = 60$ (1, 4), 40 °С (2, 5) и НП Ag (ЭВП) (3, 6); б – V_{O_2} (1, 2) и dv/dt (3, 4) в присутствии Co (ЭВП) на $AlOOH$ (1, 3) и НП Co (ЭВП) (2, 4) при $T = 60$ °С; в – V_{O_2} (1, 2) и dv/dt (3, 4) в присутствии Fe (ЭВП) на $AlOOH$ (1, 3) и НП Fe (ЭВП) (2, 4) при $T = 60$ °С.

кристаллической структуры НМ, полученных ЭВП. В тех же работах показано, что на первом этапе реакции количество поглощенного кислорода не эквивалентно количеству образовавшихся продуктов реакции (кислорода

поглощается больше). Можно предположить, что не участвующий в образовании продуктов реакции поглощенный кислород либо расходуется на окисление НМ и образование оксидов металлов, либо необратимо сорбируется на поверхности нанопорошка. Рентгеноструктурные исследования НМ, полученных ЭВП в атмосфере инертных газов, до и после реакции окисления не показали образования дополнительного количества оксидов металлов. Так, например, в статье [8] приведены данные РФА нанопорошков меди (ЭВП, в атмосфере азота) до и после реакции окисления ИПБ. Исходя из этого высказано предположение, что часть поглощенного в начале реакции кислорода сорбируется на поверхности НМ необратимо, не участвуя в процессе окисления ИПБ, но и не окисляя нанопорошки. Адсорбированный на поверхности металлов кислород, вероятно, может достаточно прочно удерживаться на поверхности, в местах наибольшего скопления дефектов, блокируя тем самым часть активных (реакционных) центров поверхности, на что указывает уменьшение скорости (и объема) поглощения кислорода во времени.

Окисление ИПБ в присутствии композиционных материалов реализуется иначе: процесс характеризуется высокой скоростью окисления в течение продолжительного времени, а в ряде случаев кинетические кривые окисления выходят на насыщение. Таким образом, окисление в присутствии композиционных материалов протекает более стабильно, а в некоторых случаях фактически с постоянной скоростью (см. рис. 2, б, в).

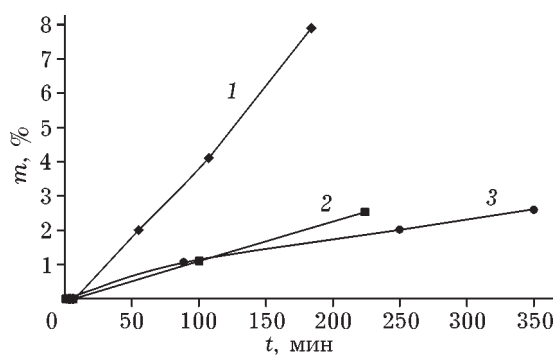


Рис. 3. Кинетические кривые накопления ГП ИПБ (m) в реакции окисления ИПБ молекулярным кислородом, катализируемой композиционным материалом Ag на AlOOH (1, 2) и нанопорошков Ag (ЭВП) (3). T , °C: 40 (2), 60 (1, 3).

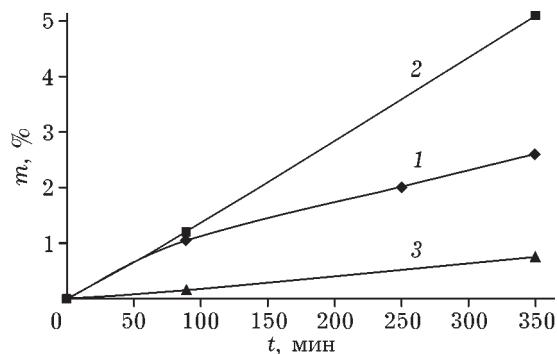
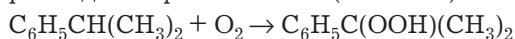


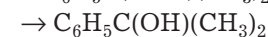
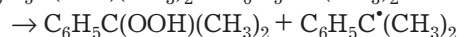
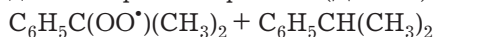
Рис. 4. Кинетические кривые накопления ГП ИПБ (1), ДМФК (2) и АФ (3) в реакции окисления ИПБ молекулярным кислородом, катализируемой НП Ag (ЭВП). $T = 60$ °C.

На основании данных о высокой скорости поглощения кислорода можно предположить, что процесс окисления может протекать и при более низкой температуре – 50 и 40 °C (рис. 4, кривые 2 и 3). Видно, что скорость поглощения кислорода достаточно велика и в случае проведения реакции при 40 °C.

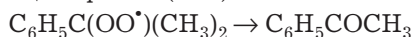
При окислении ИПБ образуются гидропероксид изопропилбензол (ГП ИПБ):



диметилфенилкарбинол (ДМФК)



ацетофенон (АФ)



Кинетика накопления продуктов реакции показана на рис. 3–5. Образование ГП ИПБ начинается одновременно с процессом поглощения кислорода, поэтому кинетические кривые накопления ГП ИПБ имеют определенные пе-

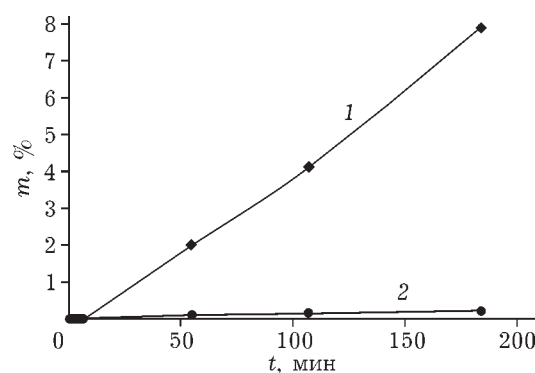


Рис. 5. Кинетические кривые накопления ГП ИПБ (1) и ДМФК (2) в реакции окисления ИПБ молекулярным кислородом, катализируемой композиционным материалом Ag на AlOOH. $T = 60$ °C.

риоды индукции. Накопление ГП в результате окисления ИПБ в присутствии НМ (ЭВП) имеет линейный характер только при низких концентрациях ГП (см. рис. 3, кривая 3). Далее, по мере ее накопления зависимость имеет вид кривой с насыщением, что указывает либо на комплексообразование между компонентами системы, либо на разложение ГП. Второе предположение более вероятно, так как в реакционной смеси обнаружены АФ и ДМФК (см. рис. 4, кривые 2 и 3). При окислении ИПБ в присутствии композиционных материалов образуется преимущественно ГП ИПБ (см. рис. 3, кривые 1 и 2) и следовые количества ДМФК и АФ (см. рис. 5, кривая 2).

Таким образом, закрепление НМ на оксигидроксида алюминия изменяет каталитическую активность композиционного материала в реакции окисления ИПБ, что может быть связано с изменением вида и расположением реакционных центров на поверхности катализатора.

Выводы

1. Получены композиционные материалы на основе активированного наночастицами металлов (кобальт, медь, серебро, железо) нановолокнистого оксигидроксида алюминия, исследована их каталитическая активность в реакции окисления изопропилбензола молекулярным кислородом.

2. Процесс окисления ИПБ молекулярным кислородом с использованием композиционных материалов по сравнению с процессом окисления ИПБ, протекающим в присутствии нанопорошков металлов, проходит с более высокой скоростью в течение длительного времени и сопровождается образованием преимущественно основного продукта реакции – гидропероксида изопропилбензола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Маравин Г. Б., Авдеев М. В., Багрий Е. И. // Нефтехимия. 2000. Т. 40, № 1. С. 3–21.
- 2 Джаннини М. Дж. Д. М., Шульпина Л. С., Шухардт У., Шульпин Г. Б. // Нефтехимия. 2005. Т. 45, № 6. С. 447–452.
- 3 Бухтияров В. И., Слинько М. Г. // Усп. химии. 2001. Т. 70, № 2. С. 167–181.
- 4 Сергеев Г. Б. // Усп. химии. 2001. Т. 70, № 10. С. 915–933.
- 5 Морохов И. Д., Петин В. И., Трусов Л. И., Петрунин В. Ф. // Усп. физ. наук. 1981. Т. 133, № 4. С. 653–692.
- 6 Иванов В. Г., Яворовский Н. А., Котов Ю. А., Давыдович В. И., Мельникова Г. А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275, № 4. С. 873–875.
- 7 Полуобояров В. А., Лапин А. Е., Коротаяева З. А., Провирин И. П., Бухтияров В. А., Сироткина Е. Е., Коботаева Н. С. // Неорг. материалы. 2005. Т. 41, № 2. С. 151–161.
- 8 Скороходова Т. С., Коботаева Н. С., Сироткина Е. Е. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78, № 5. С. 767–771.
- 9 Sirotkina E. E., Kobotaeva N. S., Svarovskaya N. V., Skorohodova T. S., Sedoi V. S. // 32nd Int. Ann. Conf. of ICI. Karlsruhe, Germany, 2001. P. 97–105.
- 10 Федущак Т. А., Сизова Н. В., Величкина Л. М. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83, № 8. С. 1531–1538.
- 11 Коботаева Н. С., Скороходова Т. С., Микубаева Е. В., Сироткина Е. Е. // Изв. Том. политехн. ун-та. 2008. Т. 313, № 3. С. 55–59.
- 12 Бухтияров В. И. // Наука и технологии: Материалы науч. сессии Президиума СО РАН. Новосибирск, 2007. 264 с.
- 13 Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецов Б. Н. Закрепленные комплексы на оксидных носителях в катализе. Новосибирск: Наука, 1980. С. 17–45.
- 14 Пат. 2328447 РФ. МПК G01F 7/42. Способ получения нановолокон оксидно-гидроксидных фаз алюминия / М. И. Лернер, В. И. Давыдович, Н. В. Сваровская, Е. А. Глазкова. Заявл. 20.08.2007; Опубл. 10.07.2008, Бюл. № 19. 4 с.
- 15 Ложкомоев А. С. Адсорбционная способность наноструктурного оксигидроксида алюминия, иммобилизованного на ацетилцеллюлозных микроволокнах: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2009. 25 с.
- 16 Эммануэль Н. М., Гладышев Г. П., Денисов Е. Т., Цепалов В. Ф., Харитонов В. В., Пиотровский К. Б. Порядок тестирования химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов. Черногловка: ОИФХ АН СССР, 1976. 35 с.
- 17 Общий практикум по органической химии / под ред. А. Н. Коста. М.: Мир, 1965. 678 с.