

УДК 544.478.32+549.678+544.472.3

Способ иммобилизации катализатора окисления углеводов силикалита титана в полимерной матрице

М. Е. ФЕДОСОВА, С. М. ДАНОВ, А. Е. ФЕДОСОВ

Дзержинский политехнический институт,
Филиал Нижегородского государственного технического университета им. Р. Е. Алексеева,
ул. Гайдара, 49, Нижегородская область, Дзержинск 606026 (Россия)

E-mail: mfedosova@mail.ru

(Поступила 23.04.12; после доработки 14.01.13)

Аннотация

Разработан принципиально новый способ иммобилизации катализатора процессов жидкофазного окисления углеводов силикалита титана (TS-1), заключающийся в капсулировании частиц катализатора в полимерной матрице. Синтезирована серия катализаторов с использованием различных типов полимерных матриц для практической реализации в процессах окисления. Установлены оптимальный состав компонентов каталитической системы и тип полимерной матрицы для практического использования в процессах жидкофазного окисления углеводов фракции C₆–C₉, с использованием в качестве окислителя 30 % водного раствора пероксида водорода, в качестве растворителя – метанола.

Ключевые слова: силикалит титана, иммобилизация, полимерная матрица, жидкофазное окисление углеводов

ВВЕДЕНИЕ

Титансодержащий цеолит силикалит титана (TS-1) проявляет высокую каталитическую активность в процессах окисления большого количества разнообразных органических веществ. В частности, силикалит титана широко используется в процессах гидроксирования ароматических веществ, окисления алканов и тиоэфиров, эпоксицирования олефинов и в других важных процессах органического синтеза [1–3]. В настоящее время промышленное внедрение силикалита титана в процессах жидкофазного окисления углеводов затруднено вследствие мелкодисперсности порошка силикалита титана, поскольку для удаления катализатора из реакционной массы требуется вводить дополнительные стадии, такие как отстаивание, фильтрование, центрифугирование и др. [4].

Для промышленного использования силикалита титана в реакторах высокой произво-

дительности со стационарным слоем катализатора необходимо формировать катализатор в более крупные каталитические частицы – сферы, кольца, гранулы и др.

В литературе приведено мало сведений по способам формирования силикалита титана в частицы более крупного размера. Среди упомянутых можно отметить такие способы, как прессование порошка силикалита титана, нанесение порошка силикалита титана на различные носители, а также экструдирование смесей силикалита титана с различными органическими и неорганическими связующими.

Основной недостаток катализаторов, полученных прессованием порошка силикалита титана, заключается в их крайне низкой механической прочности, что приводит к быстрому разрушению каталитической системы в условиях процесса [5]. Формование силикалита титана методом нанесения на носители также сопряжено с рядом трудностей, среди которых следует отметить сложность вы-

бора подходящего носителя: с одной стороны, он должен быть химически инертным к компонентам реакционной системы, а с другой, – способен образовывать систему, стойкую к вымыванию силикалита титана. В качестве носителей для формования силикалита титана в работе [6] предложены подложки, содержащие на поверхности гидроксильные группы, которые взаимодействуют с гидроксильными группами цеолита. Авторы [7] в качестве носителя предлагают использовать оксид алюминия или силикагель, а в качестве связующих компонентов – многоатомные спирты. Однако эти носители обладают явным недостатком – кислотными свойствами, что в условиях окисления алканов приводит к увеличению селективности побочного процесса – разложения пероксида водорода.

Наиболее перспективен способ экструдирования смесей силикалита титана с различными органическими и неорганическими связующими. В большинстве случаев формовочная смесь состоит из порошка силикалита титана (активного компонента), неорганического связующего (матрицы) и органических добавок. Неорганическими связующими служат различные модификации оксидов алюминия и кремния, гидроксид алюминия, а также их различные смеси, цеолиты и минералы природного и искусственного происхождения [8, 9].

Нами приготовлены образцы формованного силикалита титана с неорганическими связующими на основе оксидов алюминия, кремния и гидроксида алюминия. Полученные образцы катализатора испытаны в реакции окисления *n*-нонана 30 % водным раствором пероксида водорода в среде метанола на лабораторной установке непрерывного действия. Полученные данные представлены в табл. 1.

Проведенные нами исследования показали, что неорганические связующие на основе оксидов алюминия, кремния или гидроксида алюминия не пригодны для приготовления формованного силикалита титана как катализатора окисления *n*-алканов C₆–C₉ пероксидом водорода. Во всех экспериментах (см. табл. 1) наблюдается практически полное неэффективное разложение пероксида водорода и крайне низкий выход целевых продуктов окисления. *n*-Алканы обладают малой реакционной способностью, поэтому скорость их

окисления на титановых центрах силикалита титана (активного компонента) ниже скорости разложения пероксида водорода на кислых центрах неорганического связующего, в результате чего практически весь пероксид водорода подвергается неэффективному разложению [10].

На наш взгляд, среди способов формования силикалита титана наиболее перспективна иммобилизация активного компонента на полимерных носителях. Так, в работе [11] описан способ формования, заключающийся в капсулировании силикалита титана в полимерной матрице, в качестве которой могут быть использованы полистирол и его сополимеры, фторсодержащие полиолефины в присутствии органического растворителя (циклогексан, тетрагидрофуран). Испытания полученного катализатора в процессе окисления *n*-пентана 30 % водным раствором пероксида водорода с получением вторичных спиртов и кетонов показали, что степень превращения *n*-пентана составила 40 %. Данный способ имеет существенное преимущество: носитель инертен к компонентам реакционной среды. Основные недостатки данного способа получения капсулированного силикалита титана заключаются в многостадийности процесса изготовления, использовании большого количества вспомогательных веществ (растворителей) и относительно низкой активности полученного катализатора. В связи с этим разработка новых способов иммобилизации силикалита титана на полимерных носителях имеет актуальное значение.

ТАБЛИЦА 1

Влияние типа неорганического связующего на показатели процесса окисления *n*-нонана пероксидом водорода. Температура 60 °С, соотношение *n*-нонан/пероксид водорода = 4,9 : 1 (по массе), степень конверсии пероксида водорода 98 %, содержание силикалита титана (TS-1) во всех образцах 50 мас. %, нагрузка на катализатор 12,6 л/(ч · кг_{кат})

Типы связующего	Селективность, %	Суммарный выход нонанолов и нонанов, %
γ-Al ₂ O ₃	90–92	8–10
γ-Al ₂ O ₃ + SiO ₂	87–91	9–13
Al(OH) ₃	94–96	4–6

С учетом известных литературных и экспериментальных данных и оценки перспективы развития способов формования силикалита титана нами разработан способ иммобилизации катализатора с использованием полимерных матриц на основе полипропилена различных марок, полиэтилена, полистирола, полиметилметакрилата и др., химически нейтральных в условиях процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение, иммобилизация и физико-химические методы исследования капсулированного силикалита титана

Активный компонент каталитической системы ДП-2 – порошок силикалита титана TS-1 – получали по методике, описанной в работе [12]. Содержание в нем титана в пересчете на TiO_2 составляло 3.16 %.

Получение капсулированного силикалита титана ДП-2 проводили на лабораторном одношнековом экструдере с диаметром шнека 18 мм, который предназначен для компаундирования небольших количеств полимеров с наполнителями и добавками и снабжен дозатором для порошков. Лабораторная установка включает несколько узлов: узел загрузки, предназначенный для загрузки полимера в экструдер через дозирующее устройство; непосредственно экструдер, предназначенный для образования полимерного расплава и смешивания компонентов (порошкообразного силикалита титана и полимера) “через расплав”; узел выгрузки, расположенный на выходе из экструдера: каталитическая система в узле выгрузки проходит через формующую головку, обеспечивая получение гранул, сфер, колец или других необходимых форм заданного размера. Узел диспергирования в лабораторной установке не предусмотрен, поскольку частицы осушенного порошкообразного силикалита титана слабо склонны к агломерации.

Температура экструзии выбиралась в интервале 160–180 °С в зависимости от температуры плавления используемого полимера, давление экструзии 30–40 бар, массовый расход диспергируемой фазы 0.02 г/мин, содержание силикалита титана в полимере от 30 до 60 %. Основное требование к экструдату –

равномерное распределение диспергируемой фазы в дисперсионной среде, высокая каталитическая активность в процессе окисления *n*-нонана 30 % водным раствором пероксида водорода.

Оценка однородности среднего размера частиц TS-1 и распределения частиц силикалита титана в полимерной матрице проводилась методом тонких пленок на оптическом поляризационном микроскопе Axioskop 40A Pol (фирма Carl Zeiss, Германия).

Определение удельной поверхности образцов формованного силикалита титана ДП-2 проводили согласно методике, приведенной в [13, 14], по адсорбции бензола динамическим методом.

Прочность гранул иммобилизованного силикалита титана определяли с помощью Testometric WinTest Analysis M350-10AT (фирма Testometric, Великобритания).

Изменение структуры каталитической системы в результате воздействия реакционной среды оценивали с помощью ИК-спектроскопии на воздухе при комнатной температуре на спектрометре Perkin-Elmer 221 в таблетках KBr в области 400–4000 см^{-1} .

Методика испытаний полученных образцов и анализа реакционной массы

Каталитическую активность и эксплуатационные свойства катализаторов, а именно, стойкость гранул к воздействию среды, оценивали по результатам каталитических испытаний, которые проводили на лабораторной установке, состоящей из емкости исходных реагентов, теплообменников, насоса, стеклянного реактора, заполненного катализатором. В качестве модельной системы использовали *n*-нонан. Иммобилизованный ДП-2 использовали в виде гранул размером 1 × 1 × 1 мм.

Эксперименты проводили при температуре 60 °С, массовом соотношении *n*-нонан/растворитель (метанол), равном 0.064 : 1, массовом соотношении *n*-нонан/пероксид водорода, равном 4.6 : 1. Данное массовое соотношение *n*-нонан/растворитель (метанол) выбрано с целью получения гомогенной смеси, поскольку изначально в реакционной системе содержится 3.7 мас. % воды. Кроме того, в ходе процесса образуются небольшие количества реакционной воды (0.2 мас. %). Эксперименты проводились в изотермическом режиме в ус-

ловиях, близких к идеальному вытеснению в кинетической области. Нагрузка на катализатор составляла 12.6 л/(ч · кг_{кат.}). Реактор представляет собой стеклянную трубку, условно разделенную на три зоны: центральная часть трубки заполнена гранулами катализатора, а нижняя и верхняя – кольцами Фенске. Температурный режим в реакторе поддерживается за счет подачи в “рубашку” теплоносителя – воды, нагретой до температуры 60 °С. Реакционная масса из емкости исходных компонентов, снабженной мешалкой и “рубашкой”, насосом подается в теплообменник, где нагревается до температуры синтеза. Далее нагретая реакционная масса подается в реактор с неподвижным слоем катализатора. Смесь продуктов реакции и не прореагировавших исходных веществ охлаждается в теплообменнике и поступает в приемную емкость.

Продукты окисления идентифицировали на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS QP-2010 с колонкой BP1. Анализ компонентов реакционной смеси проводили методом ГЖХ на хроматографе “Хромос GX-1000” с металлической колонкой (3 м × 3 мм), в качестве неподвижной жидкой фазы использовали Reoplex 4000 на Хроматоне N-AW. Детектор пламенно-ионизационный. Газ-носитель – азот, скорость потока через колонку составляла 15 мл/мин. Температуры испарителя и термостата колонок поддерживались равными 250 и 90 °С соответственно. Определение пероксида водорода проводили йодометрическим титрованием.

Показано, что основные продукты жидкофазного окисления *n*-нонана 30 % водным пероксидом водорода на формованном силикалите титана – соответствующие вторичные спирты (нонанол-2, нананол-3, нананол-4) и кетоны (нонанон-2, нананон-3, нананон-4). В качестве побочного продукта обнаружен кислород, образующийся в результате разложения пероксида водорода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе поиска наиболее простого способа получения каталитической системы, представляющей собой полимерный композиционный материал, где в качестве дисперс-

ной фазы используется порошок силикалита титана, отдано предпочтение процессу экструзии. Этот процесс способен обеспечивать достаточно равномерное распределение дисперсной фазы в непрерывной фазе каталитической системы за счет смешения “в расплаве” и получение гранул необходимого размера и формы благодаря различным конструкциям формующей головки.

Наибольший интерес в плане экономичности и легкости способа формования катализатора представляют полимеры из ряда полиолефинов – полиэтилен и полипропилен, а также их сополимеры. Для получения формованного силикалита титана применялись полипропилены различных марок, отличающиеся молекулярной массой, удельной поверхностью, плотностью и показателем текучести расплава. Для приготовления образцов каталитической системы в качестве активного компонента использован силикалит титана (средний размер частиц (250±2) нм). Его содержание в образцах варьировало от 30 до 60 % и обеспечивало получение композитного материала с высокой степенью однородности распределения частиц активного компонента в матрице, с одной стороны, и оптимизацией режима работы реактора – с другой.

В ходе оптимизации состава катализатора установлено, что при увеличении содержания порошкообразного силикалита титана TS-1 в полимерной матрице с 30 до 40–42 мас. % возрастает удельная поверхность каталитической системы и механическая прочность образцов. При дальнейшем увеличении содер-

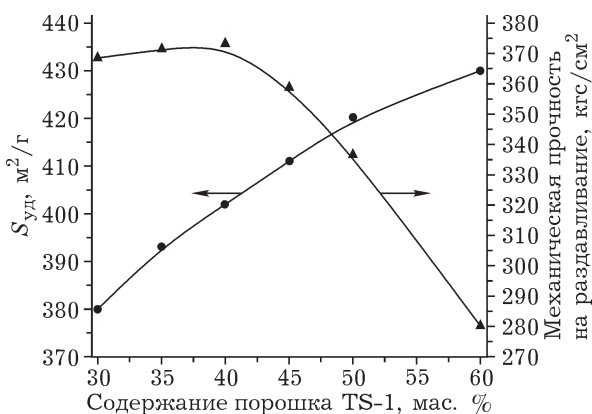


Рис. 1. Зависимость параметров катализатора от концентрации дисперсной фазы (порошка силикалита титана TS-1).

ТАБЛИЦА 2

Составы и характеристики иммобилизованного силикалита титана (ДП-2)

Образцы	Показатель текучести расплава, г/10 мин	Массовая доля летучих веществ, %	Предел текучести при растяжении, МПа	Относительное удлинение при пределе текучести, %	Механическая прочность на раздавливание, кгс/см ²	Удельная поверхность, м ² /г
ДП-2-1-30	2.9–3.5	0.09	34	10	368.5	380
ДП-2-1-50	2.9–3.5	0.09	34	10	336.6	420
ДП-2-2-30	1.1–2.0	0.09–0.20	22–25	300	433.4	300
ДП-2-2-50	1.1–2.0	0.09–0.20	22–25	300	411.6	340
ДП-2-3-30	2.4–3.7	0.09	34	10	302.0	350
ДП-2-3-50	2.4–3.7	0.09	34	10	287.2	380

жания TS-1 в полимерной композиции свыше 50 мас. % удельная поверхность растет, но механическая прочность значительно снижается. По-видимому, экстремальный характер зависимости механической прочности от концентрации дисперсного наполнителя обусловлен уменьшением толщины слоя полимера между частицами TS-1 или полным его отсутствием, в результате чего возникают дефектные области с низкой механической прочностью. Полученные зависимости для каталитической системы ДП-2-1 представлены на рис. 1.

Для обозначения образцов каталитической системы ДП-2, отличающихся типом полимерной матрицы и содержанием активного компонента (TS-1), использована следующая система: первая цифра после общего названия ДП-2 определяет тип полимерной матрицы (1 – полипропилен Caplen, ТУ 2211-015-00203521-95; 2 – полипропилен 22015-16, ГОСТ 26996-86; 3 – полипропилен Valen 225-

01030-16, ТУ 224-020-002035-21-96). Вторая цифра после обозначения типа полимерной матрицы отражает содержание активного компонента в каталитической системе (30 или 50 %).

Наибольшие значения механической прочности на раздавливание наблюдаются для образцов ДП-2-2-30 и ДП-2-2-50, а наименьшие – для ДП-2-3-50 и ДП-2-3-30 (табл. 2). Механическая прочность образцов ДП-2-1 имеет промежуточные значения.

Для оценки однородности распределения порошка силикалита титана в полимерной матрице применялся метод оптической микроскопии тонких пленок. Полученные результаты для образцов ДП-2-1-30 и ДП-2-1-50 приведены на рис. 2. Видно, что каталитическая система ДП-2-1-30 с содержанием дисперсного наполнителя 30 мас. % имеет неоднородную структуру в отличие от системы ДП-2-1-50 с содержанием дисперсного наполнителя 50 мас. %. В целом, можно сделать

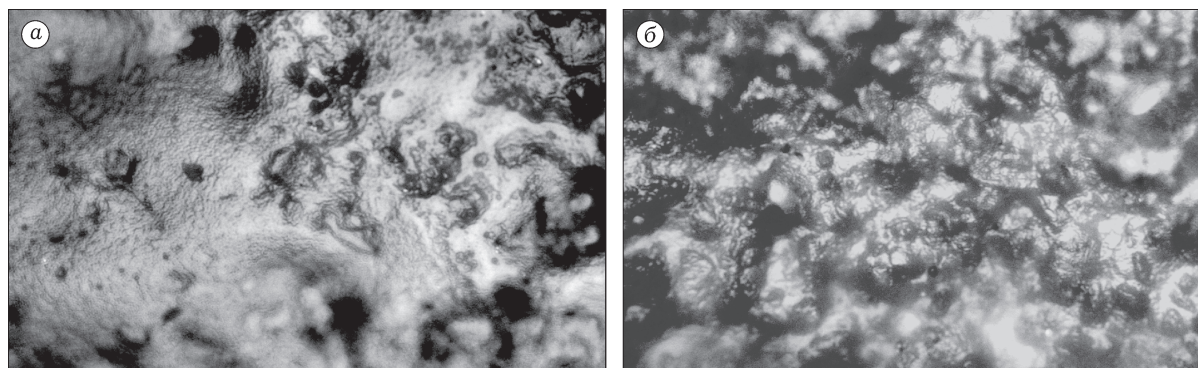


Рис. 2. Микрофотографии среза катализатора ДП-2-1: а – неоднородная структура образца ДП-2-1-30; б – однородная структура образца ДП-2-1-50.

вывод о том, что полученная каталитическая система ДП-2 относится к статистическим композитным системам. Чем меньше массовая доля дисперсного наполнителя, тем большим должен быть перенос частиц вводимого порошкообразного силикалита титана для их равномерного распределения. По-видимому, зависимость однородности распределения дисперсных частиц наполнителя от количества наполнителя при прочих равных условиях подобна зависимости механической прочности от аналогичного параметра.

Характеристики полученных образцов катализатора ДП-2 представлены в табл. 2.

Исходя из данных рис. 1 и 2, для исследования каталитических свойств выбраны ка-

талитические системы с содержанием силикалита титана TS-1 50 %. Время выхода катализатора в статический режим работы для всех полимерных матриц примерно одинаково и составляет 23.3 ч. Основные показатели процесса (степень превращения пероксида водорода, селективность образования целевых продуктов) оценивались после выхода режима работы катализатора в стационарный режим.

Максимальная средняя степень превращения пероксида водорода (33.5 %) наблюдается при использовании катализатора ДП-2-3-50. При использовании катализаторов ДП-2-2-50 и ДП-2-1-50 средняя степень превращения пероксида водорода составляет 32.6 и 31.6 % соответственно.

ТАБЛИЦА 3

Результаты испытания каталитических систем

Типы систем	Время, ч	Степень превращения пероксида водорода, %	Селективность образования, %	
			спиртов	кетонов
ДП-2-1-50	23.3	32.2	48.2	24.5
	27.8	31.4	49.7	23.6
	30.8	31.9	50.1	22.8
	36.3	31.9	51.7	21.7
	40.3	31.9	54.2	18.2
	45.3	31.1	54.6	18.2
	47.8	31.2	54.9	18.6
	50.0	31.2	54.8	18.5
	Среднее		31.6	52.3
ДП-2-2-50	23.3	32.9	29.7	12.2
	27.8	32.8	30.8	11.3
	30.8	32.7	31.5	11.6
	36.3	32.6	32.0	11.8
	40.3	32.9	32.4	11.3
	45.3	32.2	32.5	11.7
	47.8	32.1	32.8	11.7
	50.0	32.6	32.1	12.0
	Среднее		32.6	31.7
ДП-2-3-50	23.3	33.7	33.7	18.5
	27.8	33.8	34.8	17.1
	30.8	33.4	34.4	16.9
	36.3	33.1	34.5	14.1
	40.3	33.8	34.6	14.2
	45.3	33.6	34.6	14.0
	47.8	33.4	34.4	15.0
	50.0	33.2	34.3	14.8
	Среднее		33.5	34.4

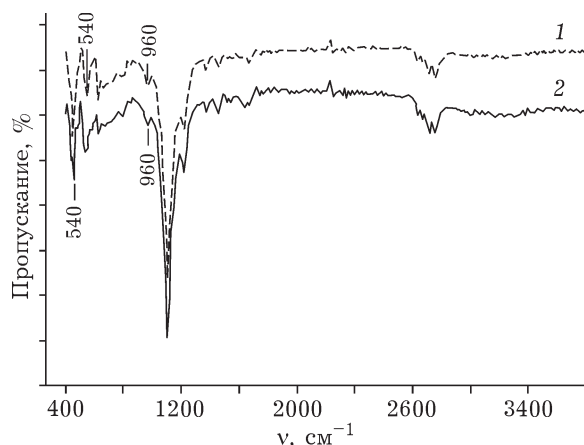


Рис. 3. ИК-спектры образцов ДП-2-1: 1 – свежеприготовленного, 2 – после 200 ч работы.

В ряду каталитических систем ДП-2-2-50 – ДП-2-3-50 – ДП-2-1-50 наблюдается увеличение средней селективности образования спиртов (с 31.7 до 52.3 %) и кетонов (с 11.7 до 20.8 %). Изменения основных показателей процесса по времени в зависимости от типа полимерной матрицы представлены в табл. 3.

Установлено, что лучшие показатели процесса наблюдаются при использовании в качестве полимерной матрицы полипропилена Carlen ТУ 2211-015-00203521-95.

Из всей серии исследованных катализаторов образец ДП-2-1-50 имеет наилучшее соотношение показателей процесса окисления и эксплуатационных характеристик, а именно, стойкости гранул к воздействиям реакционной среды. При каталитических испытаниях ДП-2-1-50 в течение 200 ч не наблюдалось падения каталитической активности и изменения других характеристик каталитической системы – механической прочности и удельной поверхности.

Один из необходимых критериев, предъявляемых к полимерным матрицам, – отсутствие взаимодействия тетракоординированного титана кристаллической решетки TS-1 с матрицей в процессе эксплуатации, а также стойкость матрицы к условиям проведения процесса. Из представленных на рис. 3 ИК-спектров свежеприготовленного и отработавшего 200 ч катализатора ДП-2-1-50 следует, что в процессе эксплуатации положения характеристических пиков и их интенсивности не изменяются (для силикалита ти-

тана в ИК-области характеристическими являются полосы 960 и 540 см^{-1} , соответствующие тетракоординированному титану кристаллической решетки силикалита титана).

На основании данных физико-химических методов анализа и каталитических испытаний ДП-2-1-50 можно рекомендовать в качестве катализатора жидкофазного окисления углеводородов фракции $\text{C}_6\text{--C}_9$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования формованного силикалита титана ДП-2 свидетельствуют о возможности его использования для окисления *n*-алканов. Наиболее перспективный катализатор, способствующий селективному образованию спиртов и кетонов, – силикалит титана, иммобилизованный на полимерном носителе – полипропилене Carlen ТУ 2211-015-00203521-95.

Установлено, что каталитическая система ДП-2-1-50, состоящая из силикалита титана, иммобилизованного на полипропилене Carlen ТУ 2211-015-00203521-95, обеспечивает среднюю суммарную селективность превращения *n*-нонана в соответствующие спирты и кетоны на уровне 73.1 %.

Доказана возможность длительного использования разработанной каталитической системы в процессах окисления углеводородов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Grieneisen J. L., Kessler H., Fache E., Govic A. M. // *Micropor. Mesopor. Materials*. 2000. Vol. 37, No. 3. P. 379–386.
- Liang X., Mi Z., Wang Y., Wang L., Zhang X., Wu W., Min E., Fu S. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2004. No. 79. P. 658–662.
- Istvan H., Mukesh A., Eric S., Bonnie M. // *Catal. Today*. 2003. Vol. 81. P. 227–245.
- Saxton R. J. // *Topics Catal.* 1999. Vol. 9. P. 43–57.
- Li G., Wang X., Yan H., Liu Y., Liu X. // *Appl. Catal. A*. 2002. Vol. 236. P. 1–7.
- US Pat. No. 4859785, C07D 301/12, 1989.
- US Pat. No. 6849570, B01J 21/08; B01J 29/06, B01J 27/198, B01J 27/182, C07C 249/00, 2005.
- US Pat. No. 6491861, B01J 29/89, B01J 37/00, C07D 301/12, B01J 29/04, B01J 29/00, C04B 38/08, C07D 301/00, B28B 003/20, 2002.
- US Pat. No. 6699812, B01J 29/00, B01J 29/89, C07D 301/12, C07D 301/00, B01J 029/89, 2004.
- Данов С. М., Лунин А. В., Федосов А. Е. // *Хим. промышленность сегодня*. 2011. № 3. С. 11–16.
- US Pat. No. 6958405, B01J 29/6, 2005.

- 12 US Pat. No. 4701428, B01J29/89; C07C37/60; C07D301/12; C07D303/04; B01J29/00; C07C37/00; C07D301/00; C07D303/00, 1987.
- 13 Рубинштейн А. М., Афанасьев В. А. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1956. № 11. С. 1294–1311.
- 14 Бабкин И. Ю., Киселев А. В. // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36, № 12. С. 2448–2456.