

ОЛОВОВМІСНІ ЦЕОЛІТИ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ КАТАЛІЗАТОРИ ОКИСНЕННЯ ДИГІДРОКАРВОНУ ЗА БАЙСРОМ-ВІЛЛІГЕРОМ

*Бараків Р. Ю.*¹, Сотнік С. О.^{1,2,3}, Яремов П. С.¹, Щербань Н. Д.¹

¹Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, Київ, Україна

²Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ, Україна

³ТОВ «Науково-виробниче підприємство «Єнамін», Київ, Україна

barakov.r.yu@gmail.com

Продукти окиснення кетонів терпенового ряду за реакцією Байєра-Віллігера – лактони – є проміжними речовинами у виробництві парфумів і ароматизаторів. Лактон 4-ізопропеніл-7-метил-2-оксо-оксепанон одержують шляхом селективного каталітичного окиснення дигідрокарвону перекисом водню (рис. 1). Олововмісні цеоліти завдяки розвиненій поверхні та наявності координаційно-ненасичених атомів олова (кислотні центри Льюїса), які здатні селективно активувати карбонільну групу реагуючої молекули, можуть бути перспективними каталізаторами селективного окиснення кетонів до лактонів.

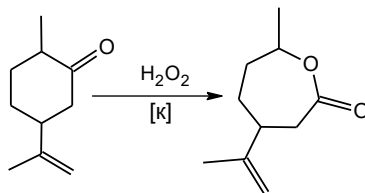


Рис. 1. Схема реакції окиснення дигідрокарвону перекисом водню до лактону

Sn-beta (Si/Sn у цеоліті 13, 26 і 115) і Sn-USY (Si/Sn = 18) одержували шляхом dealюмінівання комерційно-доступних Al-beta (Si/Al = 12,5) і Al-USY (Si/Al = 15), відповідно, з наступним просоченням dealюмініваних зразків розчином хлориду олова (IV) в абсолютизованому етанолі для введення олова в структуру цеоліту при взаємодії хлорид-аніонів джерела олова з силанольними групами утворених вакансій. Методом електронної спектроскопії встановлено, що в одержаних цеолітах Sn-USY і Sn-beta(115) іони Sn⁴⁺ знаходяться переважно в тетраедричному координаційному оточенні (смуга поглинання при 223 нм). Тоді як зразки Sn-Beta з Si/Sn 13 і 26 характеризуються також наявністю іонів Sn⁴⁺ в октаедричному оточенні (смуга поглинання при 253 нм), які можуть входити до складу позакаркасного SnO₂. Структурно-сорбційні характеристики одержаних Sn-Beta і Sn-USY подібні до вихідних алюмосилікатних цеолітів. За даними адсорбції піридину з ІЧ-спектроскопічним контролем, Sn-beta(13) має найвищу концентрацією кислотних центрів Льюїса (141 мкмоль/г). Для Sn-beta(26), Sn-USY(13) і Sn-beta(115), концентрація цих центрів становить 130, 78 і 23 мкмоль/г, відповідно. Разом з тим, Sn-beta(26) характеризується більшою силою кислотних центрів Льюїса (температура повної десорбції піридину – 450 °C), у порівнянні з Sn-beta(13) (повна десорбція піридину при 350 °C).

Найбільша конверсія дигідрокарвону (85 % за 24 год) у реакції його окиснення перекисом водню (30 % водний розчин) за температури 90 °C (розчинник – 1,4-діоксан) досягається у присутності Sn-beta(26), з найвищою концентрацією і найбільшою силою кислотних центрів Льюїса. Найбільший вихід лактону (76 % за 24 год) також одержано за умови використання Sn-Beta(26) як каталізатора (для Sn-Beta(13) – 71 %, Sn-beta(115) – 58 %, Sn-USY – 29 %).