

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ТИТАНСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Чудаков Я.А., Ставицкая А.В., Глотов А.П.
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

Гидроксилирование ароматических соединений пероксидом водорода является одним из перспективных методов получения гидроксibenзолов. В настоящее время в промышленности реализовано несколько способов окисления фенола до гидрохинона и пирокатехина. Как правило, предполагается использование гомогенных катализаторов, таких как ионы переходных металлов, сильные кислоты. Однако проведение реакций с использованием гомогенных катализаторов имеет ряд существенных недостатков: невозможность эффективной регенерации катализатора, трудности в выделении продуктов реакции и исходных веществ, проведение превращений в разбавленных растворах. Поэтому значительный интерес представляет использование в реакции гидроксилирования гетерогенных катализаторов, например, изоморфно замещенных молекулярных сит. Последние, благодаря определенному размеру пор и наличию атомов переходных металлов в решетке, позволяют осуществлять тандемные превращения с вовлечением образующихся при гидроксилировании фенолов в последующие реакции, например, с диоксидом углерода для получения карбонатов и солей карбоновых кислот.

В работе синтезированы упорядоченные мезопористые титансодержащие молекулярные сита типа Ti-TUD и Ti-SBA-15 и микропористый кристаллический титансодержащий цеолит структурного типа MFI – титаносиликалит TS-1. Образцы охарактеризованы методами ПЭМ, РФЭС, низкотемпературной адсорбцией азота, РФА и ИК. Установлено, что полученные мезопористые материалы имеют упорядоченную структуру с размерами пор 3,6 нм (Ti-TUD) и 6,0 нм (Ti-SBA-15). Доказано включение атомов титана в структуру силикатного каркаса. Показано, что катализаторы активны в реакции окисления фенола пероксидом водорода в различных растворителях: ацетон, метанол, вода. Максимальные выходы целевых продуктов гидрохинона, пирокатехина и бензохинона достигнуты в воде при постепенном добавлении окислителя и использовании титаносиликалита TS-1 в качестве катализатора (конверсия фенола 43%, выходы гидрохинона, пирокатехина и бензохинона 10, 10 и 23% соответственно). Показано, что в присутствии мезопористых титаносиликатов выходы первичных продуктов окисления и селективность по гидрохинону ниже, чем в случае катализатора TS-1.

Работы проведены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (Уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57717X0239; Номер соглашения 14.577.21.0239).