

УДК 542.943.7

МАГГЕМИТ КАК КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ ВОЗДУХОМ

© 2020 г. П. Г. Мингалёв¹, *, Г. В. Лисичкин¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Москва, 119234 Россия

*E-mail: uuk2@mail.ru

Поступила в редакцию 16.11.2018 г.

После доработки 15.11.2019 г.

Принята к публикации 18.11.2019 г.

Изучена возможность использования маггемита (γ -оксида железа(III)) в качестве катализатора окисления спиртов кислородом воздуха. Показано, что маггемит активен при окислении спиртов бензильного ряда. В случае бензильного спирта окисление практически со 100%-ной селективностью приводит к бензальдегиду. Обнаружено, что добавка небольших количеств сокатализаторов основной природы позволяет существенно поднять выход целевых продуктов.

Ключевые слова: маггемит, реакция окисление спиртов

DOI: 10.31857/S0028242120030156

Окисление спиртов – классический и хорошо разработанный метод получения карбонильных соединений. Строение соединения, образующегося при окислении спирта, зависит от того, является ли спирт первичным, вторичным или третичным. Самостоятельную и наиболее сложную проблему при окислении первичных спиртов до альдегидов составляет дальнейшее окисление альдегидов до карбоновых кислот. Связано это с тем, что альдегиды практически всегда окисляются легче соответствующих спиртов, и остановить реакцию на стадии альдегида весьма затруднительно. Поэтому оптимизация условий реакции парциального окисления спиртов – важная научно-технологическая задача. Наиболее предпочтительным является использование в этой реакции кислорода (воздуха), поскольку он наиболее дешев из всех возможных окислителей. Кроме того, при окислении кислородом теоретически возможна ситуация, когда нежелательные побочные продукты вообще не будут образовываться.

С позиций дешевизны и доступности наиболее перспективными представляются катализаторы на основе оксидов железа – самого дешевого и доступного из переходных металлов. Из литературы известно, что магнетит действительно проявляет каталитическую активность в реакции окисления спиртов [1, 2]. Однако магнетит неудобен тем, что при хранении на воздухе постепенно окисляется. Особенно сильно этот процесс выражен для образцов магнетита с развитой поверхно-

стью – то есть как раз тех, которые обладают наивысшей каталитической активностью. Поэтому значительный интерес могло бы представлять исследование каталитической активности оксидов тривалентного железа (гематита и маггемита), которые при хранении на воздухе устойчивы. Маггемит может служить катализатором окисления спиртов с помощью, например, пероксида водорода [3, 4]. Однако в литературе отсутствуют сведения о каталитической активности маггемита в реакции окисления спиртов воздухом.

Важно, что для гетерогенно-каталитических реакций часто наблюдается быстрое падение активности катализатора из-за блокирования поверхности нелетучими побочными продуктами. Другой существенной проблемой является подвод или отвод тепла в случае, когда процесс отличается значительным тепловым эффектом. Известны также ситуации, когда рабочая форма катализатора образуется *in situ* (как, например, в синтезе Фишера–Тропша). Во всех этих случаях перспективно использование сларри-реактора (трехфазного реактора) [5, 6]. Применение сларри-технологии для окисления спиртов может быть перспективным, поскольку позволяет отгонять из реакционной среды более низкокипящий продукт (альдегид, кетон), тем самым смещая равновесие реакции в желательную сторону. Поэтому в настоящей работе мы изучили возможность реализации процесса окисления спиртов в режиме сларри-реактора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Магнетит. Магнетит был приготовлен соосаждением водных растворов $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в щелочной среде (11.1 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 21.6 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 12.8 г NaOH). Соли двухвалентного и трехвалентного железа смешивали в мольном соотношении 1 : 2 соответственно. К раствору солей железа в 80 мл дистиллированной воды при постоянном перемешивании по каплям добавляли раствор гидроксида натрия в 40 мл дистиллированной воды. Полученную суспензию оставляли без доступа воздуха на несколько дней. Затем смесь промывали дистиллированной водой до тех пор, пока промывные воды не перестали образовывать осадок с раствором BaCl_2 . После этого катализатор сушили на водяной бане под вакуумом.

Маггемит. Маггемит был получен окислением магнетита в течение 3 ч при 200°C на воздухе.

Гематит. Гематит был получен осаждением из водного раствора $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ бикарбонатом натрия (27.0 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 8.4 г NaHCO_3). Хлорид железа растворяли в 100 мл дистиллированной воды, затем при постоянном перемешивании по каплям добавляли раствор бикарбоната натрия в 100 мл дистиллированной воды. После прибавления всего раствора бикарбоната и окончания выделения газа, полученную суспензию выдерживали 6 ч при 100°C , затем осадок отфильтровывали, промывали 6 раз дистиллированной водой и сушили при 200°C .

Реакции окисления спиртов

Окисление спиртов проводили в трехгорлой колбе, снабженной магнитной мешалкой. Брали 900 мг катализатора и 0.04 моль спирта. Смесь нагревали, барботировали воздух и вели реакцию до прекращения отгонки. Также был проведен опыт с фракционированием на $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Скорость барботирования воздуха была равна 100 мл/мин, через каждые 35 мин отбирали фракцию.

Помимо этого, был проведен циркуляционный эксперимент по окислению бензилового спирта на $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Скорость барботирования воздуха была равна 100 мл/мин, через каждые 30 мин отбирали фракцию. После полного отгона фракций их (за исключением проб для анализа) объединяли, помещали в реакционный сосуд и повторяли последовательность операций.

Газохроматографический анализ

Анализ проводили на газовом хроматографе "Кристалл-Люкс" с пламенно-ионизационным детектором. Использовали капиллярную колонку длиной 20 м и внутренним диаметром 0.22 мм,

фаза FFAP (полиэтиленгликоль, этерифицированный нитротерефталевой кислотой). Толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм. В качестве газа-носителя использовали гелий. Элюирование проводили в изотермическом режиме при 210°C . Полученные продукты анализировали в виде 10%-ных растворов в этиловом спирте.

Для количественных измерений в хроматограф шприцем подавали 10%-ные растворы бензилового спирта и бензойной кислоты в этиловом спирте. При этом определяли относительную чувствительность детектора к бензиловому спирту и бензойной кислоте.

Протонный магнитный резонанс

Спектры ПМР снимали на приборе Bruker Avance 400. В качестве растворителя был использован дейтерохлороформ.

Магнитометрические измерения

Кинетические исследования проводили на вибрационном магнитометре в режиме *in situ*. Исследуемые образцы массой 20 мг помещали в измерительную ячейку вибрационного магнитометра [7], представляющую собой проточный микрореактор объемом 0.3 см³. Исследуемый образец катализатора неподвижно закрепляли между двумя мембранами из пористого кварца. Скорость потока инертного газа (Ar) во всех экспериментах составляла 10 мл/мин. Нагрев производили со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до заданной температуры, при этом непрерывно с частотой 1 Гц регистрировали изменение намагниченности. После достижения заданной температуры образец охлаждали в токе Ar со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ и регистрировали зависимость намагниченности от температуры. Температуру Кюри находили как точку пересечения касательной к экстремуму на кривой намагниченность-температура с осью абсцисс.

Рентгено-фазовый анализ катализаторов

Дифрактограммы порошков исходного носителя и полученных катализаторов снимали на дифрактометре "Дрон-3" на кобальтовом излучении (длина волны 0.17903 нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура использованных катализаторов

Дифрактограмма исходного маггемита представлена на рис. 1.

РФА был сделан также и для маггемита после проведения реакции. Было обнаружено, что в этом случае дифрактограмма образца практически не меняется. Однако ситуация осложняется

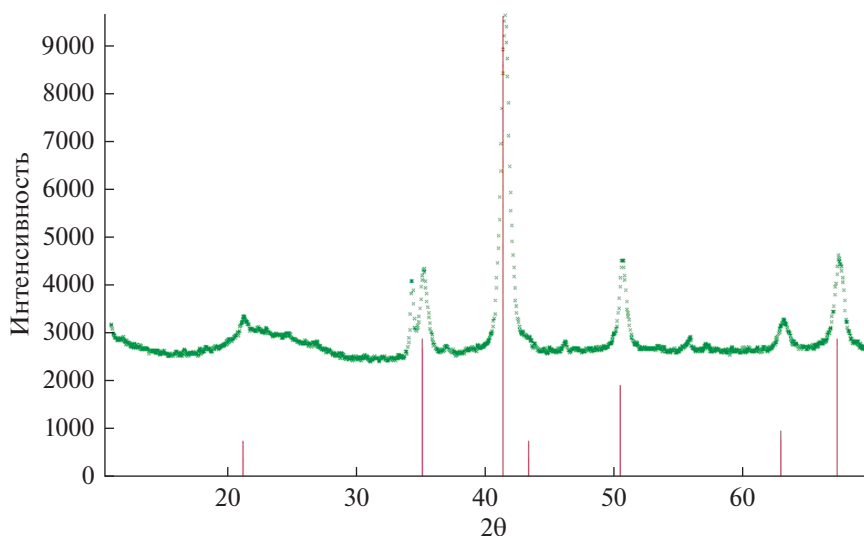


Рис. 1. Дифрактограмма исходного маггемита.

тем фактом, что магнетит и маггемит обладают очень близкими дифрактограммами РФА, и в условиях, когда линии имеют заметную ширину (как в нашем случае) достоверно различить их нельзя. Для того чтобы понять, как ведет себя катализатор в процессе реакции, была определена температура Кюри для образцов катализаторов до реакции и после нее. Обнаружено, что если до реакции температуры Кюри для магнетита и маггемита соответствуют их литературным значениям (580 и 675°C соответственно), то после реакции значение температуры Кюри для всех исследованных образцов имело значение около 580°C, то есть, даже если в качестве катализатора был взят маггемит, в процессе реакции он превращался в магнетит. Это подтверждается тем фактом, что все образцы маггемитных и магнетитных катализаторов после реакции имели характерный для магнетита черный цвет (а не красновато-коричневый, как для маггемита). Таким образом, в условиях реакции маггемит превращается в магнетит.

На наш взгляд, это достаточно важный факт. Дело в том, что магнетит с развитой поверхностью (а чем выше удельная поверхность катализатора, тем, как правило, выше его активность) самопроизвольно, хотя и относительно медленно, окисляется на воздухе в маггемит. Поэтому отсутствие разницы в активностях для магнетита и маггемита позволяет исследователям не задаваться вопросом, насколько глубоко окислился магнетит, который планируется использовать в качестве катализатора.

С другой стороны, поскольку в условиях реакции среда оказывается более восстановительной, чем на воздухе, происходит, по-видимому, и обратное превращение магнетита в маггемит. Мож-

но предположить, что непосредственным окислителем спирта является маггемит, образующийся из магнетита при взаимодействии с кислородом. Взаимные переходы магнетит–маггемит происходят легко и объясняются тем, что кристаллические решетки этих фаз очень близки. Этот факт позволяет данной системе выступать в качестве эффективного переносчика кислорода на органические субстраты. В то же время гематит, обладающий существенно другой кристаллической решеткой, каталитической активности в этой реакции не проявил. Следует также заметить, что после попытки проведения реакции окисления бензилового спирта с гематитом в качестве катализатора, последний не претерпел никаких изменений. Это было подтверждено методом РФА.

Исследование реакции окисления спиртов с помощью ПМР-спектроскопии

Удобным методом исследования реакции окисления спиртов может быть ПМР-спектроскопия. Продукты окисления первичных спиртов – альдегиды – обладают характеристичным сигналом, протон формильной группы проявляется при 9–10 м. д. Характеристичным для первичного спирта является сигнал α -протонов к гидроксильной группе при 3–4 м. д. В случае вторичных спиртов продукт окисления – кетон – можно распознать по линии α -протонов к карбонильной группе в районе 2.3–2.5 м. д. Ценным свойством ПМР-спектроскопии является то, что площадь сигнала прямо пропорциональна количеству протонов, дающих этот сигнал. Она не зависит от других факторов, следовательно, ПМР-спектр дает не только качественную, но и количественную информацию. Определенные сложности мо-

Таблица 1. Опыты по окислению бензилового спирта на катализаторах маггемит и магнетит с фракционированием. Скорость потока воздуха 100 мл/мин, температура реакции 202–203°C

Катализатор	Выход бензальдегида
Маггемит	1-я порция 8 мас. %
Маггемит	2-я порция 2 мас. %
Маггемит	3-я порция 8 мас. %
Магнетит	1-я порция 8 мас. %
Магнетит	2-я порция 4 мас. %
Магнетит	3-я порция 4 мас. %

Таблица 2. Циркуляционные опыты окисления бензилового спирта на маггемите. Скорость потока воздуха 100 мл/мин, температура реакции 202–203°C

Номер цикла	Выход бензальдегида, мас. %	Выход бензойной кислоты, мас. %
1	18	0
2	21	0.4

гут возникнуть при идентификации продуктов окисления первичных алифатических спиртов — альдегидов и карбоновых кислот, поскольку сигналы протонов углеводородных радикалов в случае одинаковой структуры выходят в одной и той же области, а сигнал карбоксильной группы около 12 м.д. может не проявляться. В этом случае требуются дополнительные методы исследования. Однако в случае окисления спиртов бензильного ряда этой проблемы не возникает, так как сигналы *o*-протонов соответствующих альдегидов и кислот обычно достаточно сильно разнесены. Так, для бензойной кислоты сигнал *o*-протона находится при 8.12 м.д., а для бензальдегида — при 7.87 м.д.

Октанол-1. Было обнаружено, что аэробное окисление октанола-1 на наших катализаторах не происходит.

Бензиловый спирт. Следующим исследованным нами субстратом для окисления был бензиловый спирт. Показано, что реакция его аэробного окисления протекает в присутствии магнетита или маггемита; гематит же каталитической активности не проявляет. В отсутствие катализатора реакция также не идет. При использовании маггемита в качестве катализатора был получен выход бензальдегида в 18%. Это есть в экспериментальной части. При снижении температуры в реакционном сосуде ниже 200°C реакция не идет. Бензойная кислота в продуктах отгонки не обнаружена.

Проточные опыты. Важным фактором работы каталитической системы является ее ТОН, характеризующий стабильность работы катализатора. Для того, чтобы понять, как количество окисляемого субстрата влияет на активность катализатора, нами были проведены опыты по окислению бензилового спирта в проточном режиме.

Как видно из табл. 1, выход бензальдегида невелик, однако мало зависит от времени. Бензойная кислота здесь не обнаружена ни в одном из отгонов.

Циркуляционные опыты. Одним из важнейших приемов промышленной органической химии, позволяющим повысить выход желаемого продукта, является применение циркуляционного режима. Мы провели несколько опытов в режиме циркуляции для того, чтобы понять, может ли такой режим поднять выход целевого продукта.

Для маггемитного катализатора в первом цикле выход бензальдегида составляет 18%, а во втором — 21%, т.е. циркуляция, во всяком случае, не снижает выхода продукта. Бензойная кислота (*o*-протон 8.1 м.д.) в 1-ом цикле не обнаружена, а во 2-ом ее количество составляет около 2% от бензальдегида.

В предыдущих опытах было показано, что исследованные катализаторы активны в аэробном окислении бензилового спирта. Однако неясным оставался вопрос о том, по какому механизму — радикальному или ионному — идет это окисление. Очевидно, что карбанионный механизм в присутствии протонодонорных веществ (бензилового спирта, воды) практически невероятен, соответственно, оставались две возможности — радикальный и карбокатионный механизм. С другой стороны, ясно, что если на поверхности катализатора нет кислотных центров сколь-нибудь заметной силы, то реализация карбокатионного механизма также практически невероятна. Для разъяснения этого вопроса были проведены опыты с 1-фенилэтанолом (ФЭ). Этот спирт, так же, как и бензиловый, способен к образованию катиона бензильного типа, однако, в отличие от бензильного, этот катион чрезвычайно склонен к элиминированию протона с образованием стиrolа. Такая реакция протекает в присутствии практически любых сколь-нибудь сильных кислот. Соответственно, если такие центры есть на поверхности катализатора — в продуктах должны быть обнаружены заметные количества стиrolа.

Результаты окисления 1-фенилэтанола на наших катализаторах представлены в табл. 3. Как видно из табл. 3, фенилэтанол окисляется в присутствии магнетита и маггемита (рис. 2) помимо сигнала α -протона фенилэтанола при 4.87 м.д. присутствует также сигнал α -протонов ацетофенона при 2.61 м.д.). Однако главным компонентом полученного отгона становится стиrol, его количе-

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения описанных экспериментов можно сделать следующие выводы:

1. Показано, что маггемит в условиях применения сларри-реактора активен в реакции окисления спиртов бензильного ряда кислородом воздуха. Алифатические спирты в исследованных условиях не окисляются.

2. Обнаружено, что, в отличие от магнетита и маггемита, гематит не обладает каталитической активностью в исследованных условиях. Это, по-видимому, связано с тем, что кристаллические структуры магнетита и маггемита весьма близки, что позволяет этим оксидам выступать в качестве активного переносчика кислорода. По всей видимости, здесь реализуется стандартный механизм Марса—ван Кревелена, где восстановленной формой является магнетит, а окисленной — маггемит. В то же время существенное отличие кристаллической решетки гематита от кристаллической решетки магнетита существенно затрудняет переходы между окисленной и восстановленной формами катализатора.

3. Механизм реакции, по-видимому, является радикально-цепным. Наличие кислотных центров на поверхности нежелательно, оно ведет к снижению выхода целевого продукта (бензальдегида) и протеканию побочных реакций. Показано, что негативное действие кислотных центров поверхности катализатора может быть в значительной мере предотвращено путем добавления в систему веществ основного характера (триоктил-амин).

4. Исследованные катализаторы проявляют высокую селективность по бензальдегиду. В подавляющем большинстве случаев продукты дальнейшего окисления (бензойная кислота или ее производные) в процессе протекания реакции не образуются.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Мингалёв Павел Германович, к. х. н., в. н. с., ORCID—<https://orcid.org/0000-0002-8050-2216>

Лисичкин Георгий Васильевич, д. х. н., г. н. с., ORCID—<https://orcid.org/0000-0001-5482-0010>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shaikh M., Satanami M., Ranganath K.V.S.* // *Catalysis Communications*. 2014. V. 54. P. 91.
2. *Shaikh M., Sahu M., Gavel P.K., Ranganath K.V.S.* // *Catalysis Communications*. 2015. V.64. P. 18.
3. *Shi F., Tse M.K., Pohl M.M., Bruckner A., Zhang S., Beller M.* // *Angewandte Chemie International Edition*. 2007. V. 46. P. 8866.
4. *Kamonsatikul C., Khamnaen T., Phiriyawirut P. Charoenchaidet S., Somsook E.* // *Catalysis Communications*. 2012. V. 26. P. 1.
5. *Куликова М.В., Хаджиев С.Н.* // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 6. С. 796 [Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. № 12. P. 1173].
6. *Куликова М.В., Дементьева О.С., Кузьмин А.Е., Чудакова М.В.* // *Наногетерогенный катализ*. 2016. Т. 1. № 2. С. 136 [Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 12. P. 1140].
7. *Chernavskii P.A., Lunin B.S., Zakharyan R.A., Pankina G.V., Perov N.S.* // *Instruments and Experimental Techniques*. 2014. V. 57. P. 78.