



10. Давыдова Г.А., Гаврилюк Б.К. Разработка полимерных пленочных биоматериалов для решения задач тканевой инженерии // Клинические и фундаментальные аспекты тканевой терапии: Материалы II Всероссийск. симпозиума с междунар. участием. Самара, 2004. С.124.
11. Седларик К.М. Альгинаты для лечения ран // Хирургия. 1993. №1. С.62–65.
12. Смирнов С.В., Киселёв И.В., Емельянов А.В., Васильев А.В. Создание банка кожных клеточных трансплантатов – перспектива современной комбустиологии // Комбустиология на рубеже веков: Материалы Междунар. конгр. М., 2000. С.167.
13. Саидгалин Г.З., Салистый П.В., Панова О.В. и др. Аллофибробласты в лечении глубоких ожогов у детей // Комбустиология на рубеже веков: Материалы Международного конгресса. М., 2000. С.166.
14. Поято Т.В., Алейник Д.Я., Митрофанов Н.В. и др. Лечение диабетической стопы с применением культивированных аллофибробластов и микрохирургической техники // Комбустиология на рубеже веков: Материалы Международного конгресса. М., 2000. С.165.
15. Васильев А.В., Парамонов Б.А., Киселёв И.В., Терских В.В. Аллогенные кератиноциты в практике лечения обожженных // Комбустиология на рубеже веков: Материалы Междунар. конгр. М., 2000. С.159.
16. Лившиц В.С. Полимерные покрытия на раны и ожоги // Хим.-фарм. журнал. 1988. Т.22. №7. С.790–798.
17. Парамонов Б.А., Кухарева Л.В., Блинова М.Л. и др. Применение сложных клеточных композиций при лечении ожогов и ран // Комбустиология на рубеже веков: Материалы Международного конгресса. М., 2000. С.163–164.
18. Сыгеников И.А., Абоянц Р.К., Дронов А.Ф. и др. Коллагенопластика в медицине. М., 1978. 256 с.
19. Сыгеников И.А., Николаев А.В., Шехтер А.Б. и др. Лечение ран коллагеновыми препаратами // Хирургия. 1979. №3. С.31–38.
20. Парамонов Б.А., Потокин И.Л., Блинова М.И. и др. Способ восстановления кожного покрова: Патент 2148970 РФ. 2000. МПК⁷ А 61 F 2/10, С 12 N 5/00.
21. Парамонов Б.А., Блинова М.И., Смирнова Т.Д. и др. Совершенствование биотехнологических методов восстановления кожного покрова // Комбустиология на рубеже веков: Материалы Междунар. конгр. М., 2000. С.164.
22. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М., 2002. 368 с.

УДК 541.124.128

ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА

Р.И. Кузьмина, А.В. Афонин*, С.В. Борисова

Саратовский государственный университет,
кафедра химической технологии нефти и газа

E-mail: kuzminaraisa@mail.ru

* ОАО «САРАТОВОРГСИНТЕЗ»

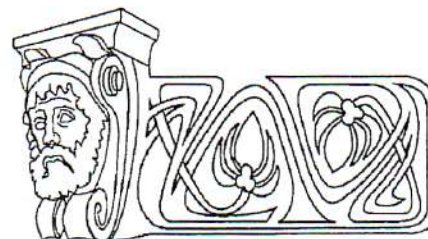
Впервые изучено жидкофазное окисление ацетальдегида в присутствии гетерогенных медно-кобальтовых катализаторов. Установлено, что каталитическая система, состоящая из фиксированных на силикагеле комплексов кобальта и меди, обеспечивает 80%-ный выход уксусного ангидрида. Доказана возможность многократного использования гетерогенизированных комплексов кобальта и меди в реакции окисления ацетальдегида.

Heterogeneous Catalysts for Acetaldehyde Oxidation

R.I. Kuzmina, A.V. Afonin, S.V. Borisova

Liquid-phase oxidation of acetaldehyde with heterogeneous copper-cobalt catalysts was studied for the first time. As the result we were known, that the catalytic system which contains of cobalt and copper of fixed complexes on silicagel was found to produce about 80% an output of acetic anhydride. The possibility of multiple-using of heterogenization complexes of cobalt and copper in reaction of acetaldehyde oxidation is improved.

Каталитическое окисление углеводов является главным источником кислородсодержащих органических соединений [1, 2].



Основной сложностью процессов окисления является подбор селективных катализаторов, позволяющих направлять реакцию в сторону получения целевого продукта. Окисление органических соединений является определяющим в органическом синтезе ацетона, фенола, уксусной кислоты, уксусного ангидрида, ацетальдегида.

Окислением ацетальдегида (АА) кислородом воздуха в зависимости от условий процесса – температуры, давления и используемого катализатора – получают преимущественно уксусную кислоту (УК) или уксусный ангидрид (УА).

В промышленности жидкофазное окисление ацетальдегида в гомогенной фазе осуществляется в присутствии медно-кобальтового катализатора с 56%-ным выходом уксусного ангидрида.



В работах [3, 4] изучен механизм окисления ацетальдегида в присутствии медно-кобальтово-палладиевого катализатора, увеличивающего выход УА до 80%.

Особый интерес вызывает синтез и исследование гетерогенных металлокомплексных катализаторов, активных в различных процессах, таких как гидрирование, карбонилирование, олигомеризация [5, 6]. Однако чрезвычайно мало сведений о возможности осуществления реакций окисления в присутствии гетерогенных металлокомплексных катализаторов.

В лаборатории органического катализа и химии нефти МГУ синтезированы и изучены в реакции жидкофазного окисления тетралина катализаторы, содержащие комплексы кобальта. Установлено, что нанесение ионов кобальта на силикагель, содержащий поверхностные функциональные группы, приводит к образованию поверхностного металлокомплекса, который обладает большей активностью и селективностью, чем адсорбционный катализатор [7].

Настоящая работа посвящена разработке новых каталитических систем, не содержащих благородных металлов и обеспечивающих повышение селективности образования уксусного ангидрида.

Процесс жидкофазного окисления ацетальдегида для совместного получения уксусной кислоты и уксусного ангидрида проводили в присутствии гетерогенных каталитических систем, состав которых приведен в табл.1.

Поскольку в окислении ацетальдегида применяется двух- или трехкомпонентная гомогенная каталитическая система, гетерогенизацию начали с нанесения модифицированного силикагеля одного компонента. Приготовлен смешанный катализатор 1, в котором ацетилацетонат (АсАс) кобальта (III) нанесен на поверхность силикагеля, модифицированного этилендиамином (А), а ацетат меди находится в растворе. Соотношение между концентрациями меди и кобальта составило 3:1.

Установлено, что окисление ацетальдегида в присутствии этого катализатора протекает так же, как и в случае гомогенного аналогичного состава. Выход уксусного ангидрида в том и в другом случае составляет

37,4%. Однако, в отличие от гомогенной системы, нанесенный Со (III) был использован в реакции повторно. Выход уксусного ангидрида в повторном опыте составил 51,8%, т.е. активность системы при вторичном использовании составила 90,3% от начального значения.

Более активный катализатор окисления ацетальдегида получен при нанесении ионов кобальта на силикагель, модифицированный ацетилацетоном – катализатор 2 (табл.2). В его присутствии выход уксусного ангидрида составил 81,7%. Сравнение этих результатов свидетельствует о том, что фиксация ацетилацетонатного комплекса кобальта на этилендиаминированном силикагеле (А) приводит

Таблица 1

Гетерогенные катализаторы
жидкофазного окисления ацетальдегида

№ кат.	Состав катализатора	Закрепленный компонент	Носитель	Растворитель
1	Co(AcAc) + + Cu(oAc) ₂	Со	Этилендиаминированный силикагель	CH ₃ COOH
2	CoCl ₂ + + Cu(oAc) ₂	Со	Ацетилацетонированный силикагель	C ₂ H ₅
3	Co(oAc) ₂ + + Cu(oAc) ₂	Сu	Ацетилацетонированный силикагель	C ₃ H ₅ N
4	CuCl ₂ + + Co(oAc) ₂	Сu	Иминодиацетатный силикагель	C ₂ H ₅ OH
5	CuCl ₂ + + Co(oAc) ₂	Сu	Аминированный силикагель	C ₂ H ₅ OH

Таблица 2

Селективность образования уксусного ангидрида
на гетерогенных медно-кобальтовых катализаторах

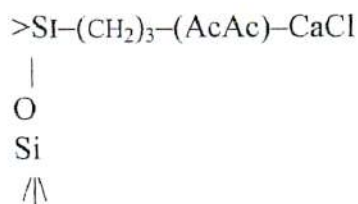
№ кат.	Состав каталитической системы	Растворитель, используемый при нанесении	Селективность образования УА, мол. %	
			1 опыт	2 опыт
I	Cu(AcAc) ₃ /SiO ₂ – – А + Cu(oAc) ₂	Уксусная к-та	57,4	51,8
II	CoCl ₂ /SiO ₂ – – Б + Cu(oAc) ₂	Спирт	81,7	–
III	Cu(oAc) ₂ /SiO ₂ – – Б + Co(oAc) ₂	Пиридин	69,9	80,7
IV	CuCl ₂ /SiO ₂ – – В + Co(oAc) ₂	Спирт	68,6	81,9
V	CuCl ₂ /SiO ₂ – – Г + Co(oAc) ₂	Спирт	54,5	57,8

Примечание. Поверхность кремнезема модифицирована: А – этилендиамин; Б – ацетилацетон; В – иминдиацетат; Г – амин.



к образованию менее активного катализатора, чем при нанесении хлорида кобальта на силикагель, содержащий ацетилацетонатные группы на поверхности. Таким образом, способ приготовления катализатора, а именно – нанесение готового комплекса или образование его в момент нанесения – существенно влияет на активность катализатора.

Вероятно, что в первом случае не весь кобальт связывается с аминированными группами O_2 , возможно также разрушение $Co(AcAc)_3$ в процессе нанесения. С другой стороны, хлорид кобальта может химически взаимодействовать с ацетилацетонатными группами поверхности с большей полнотой. При этом образуется ковалентно-гетерогенизированный ацетилацетонатный комплекс кобальта следующего строения:



Такая структура катализаторов установлена при изучении их методом РФЭС.

Из практики промышленной реализации процесса известно, что ацетат меди, как правило, выпадает в осадок, нарушает протекание реакции и требует дополнительной подпитки катализаторного раствора.

С целью фиксации меди на носителе использованы: силикагель, модифицированный ацетилацетоном (катализатор 3) или иминодиацетатом (катализатор 4) и аминированный силикагель марки ЛИК-21 (катализатор 5).

В присутствии катализатора 3, содержащего ацетат меди на носителе – ацетилацетонированном силикагеле, селективность образования уксусного ангидрида составила в первом опыте 69,9% и увеличилась при повторном использовании до 80,7% мол.

Нанесение ацетата меди на ацетилацетонированный силикагель способствует постоянству ее концентрации в катализаторе. Медь не выпадает в раствор, цвет катализатора в процессе опыта остается постоянным, т.е. смывания меди не происходит. Это свидетельствует о прочном связывании ионов меди с носителем.

Нанесение $Cu(oAc)_2$ проводили из пиридинового раствора. Предварительно было установлено, что добавка 1 мл пиридина к стандартной каталитической системе резко снижала выход уксусного ангидрида до 35% мол. В то же время катализатор, приготовленный из пиридинового раствора ацетата меди, показал чрезвычайно высокую селективность по уксусному ангидриду. Отмечена возможность неоднократного использования катализатора 4, причем выход уксусного ангидрида во втором опыте повысился до 81,9%.

Меньший выход уксусного ангидрида (54,5–57,8%) наблюдался в присутствии катализатора 5, который был использован в трех последовательных опытах. Результаты опытов хорошо воспроизводились, что свидетельствует о прочной связи $CuCl_2$ с поверхностью носителя.

Исследования нанесенных металлокомплексных катализаторов свидетельствуют о возможности их использования для окисления ацетальдегида. Наиболее селективными в направлении образования уксусного ангидрида оказались катализаторы, нанесенные на силикагель, модифицированный функциональными группами, способными образовывать хелатные комплексы (хелатного строения).

Таким образом, впервые изучено жидкофазное окисление ацетальдегида в присутствии гетерогенных меднокобальтовых катализаторов.

Установлено, что каталитическая система, состоящая из фиксированного на силикагеле комплекса кобальта и ацетата меди, обеспечивает 80%-ный выход уксусного ангидрида

Доказана возможность многократного использования гетерогенизированных комплексов кобальта и меди в реакции окисления ацетальдегида.

Библиографический список

1. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М., 1965.
2. Моисеев И.И. Окисление и окислительное сочетание // ЖВХО. 1977. Т.22, вып.1. С.30–34.
3. Кузьмина Р.И., Афонин А.В., Борисова С.В. Получение уксусного ангидрида жидкофазным окислением ацетальдегида // Исследование и разработка и применение высоких технологий в промышленности: 2-я Междунар. науч.-практ. конф., СПб., 2005. С.119.



4. Кузьмина Р.И., Афонин А.В. Роль редкоземельных элементов в каталитических процессах органического синтеза / Сб. науч. тр. Сарат. военного ин-та радиац. и хим. защиты. Саратов, 2005. С.62–64.
5. Юффа А.Л., Лисичкин Г.В. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. М., 1981.

6. Юффа А.Л., Лисичкин Г.В. Синтез и строение ковалентно гетерогенизированных ацетил ацетонатных комплексов кобальта. Новосибирск, 1980. Ч.1. С.117.
7. Беренцвейг В.В., Юффа А.Л., Лисичкин Г.В. Особенности жидкофазного окисления тетралина. Новосибирск, 1980. Ч.1. 125 с.

УДК 541.128:541.183

ПОЛУЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ НА ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Р.И. Кузьмина, В.Т. Ливенцев *, И.В. Кожемякин,
Т.К. Ветрова *, А.А. Кабков

Саратовский государственный университет,
кафедра химической технологии нефти и газа
E-mail: kuzminaraisa@mail.ru

* ОАО «Саратовский нефтеперерабатывающий завод»

Проведено исследование процесса риформинга *n*-гексана на промышленном платинорениевом и высококремнистых цеолитсодержащих катализаторах. Установлено, что осуществление процесса в безводородной среде в отличие от промышленного процесса риформинга эффективно для получения высокооктановых компонентов автомобильных топлив.

Показано, что реакции, протекающие на высококремнистых цеолитсодержащих катализаторах при 300°C, обеспечивают более высокий выход изопарафиновых углеводородов, отвечающих за облагораживание бензиновых фракций, чем на Pt/Re/Al₂O₃.

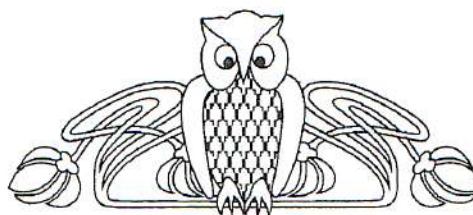
Production of Unpolluted Components of Motor Fuels by Using High-Silicon Zeolitic Catalysts

R.I. Kuzmina, V.T. Liventsev, I.V. Kozhemyakin, T.K. Kozhemyakin, A.A. Kabkov

The researching process of reforming hexane on commercial platinum-rhenium and high-silicon zeolitic catalysts was studied. Implemented realization of the process in unhydrogen conditions instead of manufactural reforming process was found to be effective for producing high-octane components automobile of fuels.

The whole reactions taking place on high-silicon zeolitic catalysts at 300°C are shown to produce a higher output of iso-paraffinic hydrocarbons which is responsible for refine of the petrol fractions in comparison with Pt/Re/Al₂O₃ catalysts.

В связи с ужесточением экологических требований к моторным топливам процесс каталитического риформинга переориентируется на выпуск высокооктановых компонентов бензинов с повышенным содержанием в них изопарафиновых углеводородов и уменьшенным содержанием ароматических углеводородов (до 55 мас.%) [1–3]. Это связано с тем, что кроме повышенной токсичности самих аренов, продукты их неполного сгорания содержат полициклические соеди-



нения – сильные канцерогены. Для снижения содержания ароматических углеводородов в бензиновой фракции создаются катализаторы с высокой изомеризирующей активностью и внедряются новые процессы, например изоселектоформинг [4–6].

Целью данной работы является получение экологически чистых высокооктановых изомерных компонентов автомобильных топлив путем проведения процесса риформинга на промышленном алюмоплатинорениевом (Pt,Re/Al₂O₃), содержащем 0,35% платины и 0,22% рения на оксиде алюминия, катализаторе и высококремнистых цеолитсодержащих катализаторах ЦВК-III-895 (Si/Al = 88,7) и ZSM-5 (Si/Al = 55).

Анализ исходных углеводородов и продуктов их превращения проводили методом газожидкостной хроматографии на газовом хроматографе «Кристалл 2000 М» по высокоточной методике. Сложность данного анализа заключается в необходимости идентифицировать более 450 компонентов продуктов риформинга.

С целью получения экологически чистых моторных топлив каталитический риформинг *n*-гексана проводили на лабораторной установке проточного типа в интервале температур 300–500°C, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹, при атмосферном давлении, без циркуляции водородсодержащего газа.