

Nowe nanomateriały do chemoselektywnego uwodornienia nitrocykloheksanu do oksymu cykloheksanonu w warunkach przepływowych

Trwały i zrównoważony rozwój cywilizacyjny wymaga nieustannego poszukiwania bezpiecznych i ekonomicznych metod wytwarzania syntetycznych materiałów konstrukcyjnych. Wychodząc naprzeciw oczekiwaniom, nowoczesny przemysł chemiczny opiera swoje procesy na katalizie heterogenicznej. Zastosowanie układów katalitycznych, przede wszystkim, umożliwia zachodzenie określonych reakcji chemicznych, dodatkowo wpływając na ich wydajność. Poliamidy są obecnie jednym z najważniejszych syntetycznych tworzyw konstrukcyjnych, z rocznym zapotrzebowaniem na poziomie 1 miliona ton (tylko na terenie Europy). Produkowane przez wszystkie czołowe koncerny chemiczne, znajdują zastosowanie m. in. w przemyśle odzieżowym, lotniczym i motoryzacyjnym. Synteza jednego z najpopularniejszych poliamidów - polikaprolaktamu, (znanego również jako Nylon-6, PA6, Perlon) oparta jest głównie na bezpośredniej polimeryzacji ϵ -Kapolaktamu. Kaprolaktam jest głównie otrzymywany w wyniku wieloetapowego procesu, w którym cykloheksan jest utleniany do cykloheksanonu, a następnie w reakcji z siarczanem hydroksyloaminy tworzony jest oksym cykloheksanonu. Oksym poddaje się przegrupowaniu Beckmanna w wyniku czego powstaje ϵ -Kapolaktam. Wadą tego procesu jest niska wydajność utleniania cykloheksanu (maksymalnie 8-10% w przypadku zastosowania katalizatora kobaltowego), a także powstawanie dużej ilości siarczanu amonu. Biorąc pod uwagę skalę produkcji końcowego produktu, już niewielka zmiana w syntezie jednego z substratów może przyczynić się do wyraźnego usprawnienia całego procesu.

Celem proponowanych badań jest stworzenie całkowicie nowych nanomateriałów, opartych na łatwo dostępnych metalach przejściowych (Ni, Cu, Co) aktywnych w chemoselektywnym uwodornieniu nitrocykloheksanu (NC) bezpośrednio do oksymu cykloheksanonu (CHO) w warunkach przepływowych. Katalityczne uwodornienie uważane jest za reakcję czułą strukturalnie. W związku z tym, proces związany z wytwarzaniem aktywnego katalizatora pozwoli na zrozumienie ograniczeń reakcji oraz poznanie czynników istotnych dla jego selektywnego działania. Zadanie to podejmowane było w przeszłości przez koncerny chemiczne, dla reakcji prowadzonych w reaktorze okresowym, w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury, co zaowocowało patentem dla firmy DuPont z 1961 roku. Do tej pory nie udało się jednak opracować skutecznego katalizatora, selektywnego w warunkach przepływowych. Jednakże nasze wstępne badania potwierdzają możliwość prowadzenia tej reakcji w fazie gazowej, w warunkach przepływowych i pod ciśnieniem atmosferycznym, co w perspektywie daje szansę na opracowanie tanich i skutecznych rozwiązań.

Reakcja bezpośredniego uwodornienia nitrocykloheksanu do oksymu cykloheksanonu jest niezwykle wymagająca, ze względu na możliwość wystąpienia następczego uwodornienia powstałego oksymu i powstawanie produktów niepożądanych. Strategia badawcza przewiduje, iż osiągnięcie celu będzie możliwe dzięki selektywnemu działaniu nośnikowych układów katalitycznych przy jednoczesnym ustaleniu optymalnych parametrów reakcji (prędkość przepływu substratów, temperatura reakcji). Zadanie to może być zrealizowane w dwojaki sposób. Pierwsza metoda obejmuje wykorzystanie w roli fazy aktywnej tanich metali przejściowych (Ni, Cu, Co) osadzonych na nośnikach o określonej ilości centrów kwasowych (lub ich braku). Kolejne podejście opiera się na modyfikacji katalizatorów monometalicznych niewielkimi ilościami bardzo aktywnych metali szlachetnych (Pt, Pd).

Synteza nowoczesnych katalizatorów o zmiennych parametrach (ilość metalu, rozmiar cząstek i ich dystrybucja, kwasowość nośnika itp.), a następnie zbadanie ich w reakcji katalitycznego uwodornienia nitrocykloheksanu do oksymu cykloheksanonu pozwoli na ustalenie istotnych czynników strukturalnych mających wpływ na ich aktywność oraz selektywność. Zastosowanie różnych metod charakterystycznych (XRD, HRTEM, chemisorpcja, FTIR, XPS itp.) pozwoli na ustalenie zależności struktura – reaktywność w badanych układach katalitycznych.