

*А. К. МОЛДАБЕКОВ, Б. С. СЕЛЕНОВА,  
С. Г. МҰХАМЕДЖАНОВА, А. К. ЖАРМАҒАМБЕТОВА*

## **ЦИКЛОГЕКСАНДЫ СУТЕКТІҚ АСҚЫН ТОТЫҒЫМЕН ТОЛЫҚ ЕМЕС ТОТЫҚТЫРУДЫҢ ПОЛИМЕР-ФЕРРОЦИАНИД НЕГІЗІНДЕГІ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ**

Поливинилпирролидонмен (ПВПД) модифицирленген, Siral-20 маркалы алюмосиликатқа отырғызылған хром ферроцианидінің каталипттік қасиеттері зерттелген. Осы катализатор қатысында циклогексаның (ЦГ) спирт пен кетонға дейін сутектің асқын totығымен totығу үрдісінің онтайты параметрлері анықталған. Тасыламалданып бетіндегі катализатор мөлшерінің үрдістің талғампаздығы мен өнімдер шығымына әсері табылған.

Соңғы кезде катализ саласында қаныққан көмірсүтектерді бағалы оттекті өнімдер мен жартылай өнімдерге талғампазды айналдыруға қабілетті жоғары белсенді катализатор жасау мәселесі маңызды орын алып отыр [1]. Өндірісте жүзеге асырылып жүрген, көмірсүтектерді totықтыруши агент қатысында каталипттік totықтыру үрдістері, жоғарғы температураны және қысымды талап етеді, ері талғампаздығы тәмен. Нәтижесінде көп сатылы бөліп алу үрдістерін қажет ететін күрделі қосылыстар қоспасы түзіледі. Соңдықтан үрдісті экономикалық тиімді технологиялық жағдайда жүргізуге мүмкіндігі бар катализаторларды іздеу одан ері жалғасуда. Осындай ізденістердің біріне биомиметикалық қасиетті катализаторлар жасау кіреді [2]. Оның себебі табигатта тірі организмдердегі totығу-totықсыздану үрдістері ферменттер қатысында, қалыпты жағдайда жоғары талғампаздықпен қарқынды жүріп отырады. Биомиметикалық катализаторларға табиги гемді ферменттердің

(цитохром 450) синтетикалық аналогтары металпорфиринді комплекстер жатады.

Ұсынылып отырған жұмыста биомиметикалық қасиетті катализаторлар жасау үшін табиги ферменттердің химиялық аналогтары емес, синтетикалық полимерлер колданылады. Кейір ауыспалы металдардың полимерлі комплекстері каталипттік үрдістерді қарқынды жүргізіп жүргені белгілі [3], бұл қосылыстар қасиеттері мен құрылыстары жағынан шамалы болсада ферменттерге үқсастық көрсетеді. Олардың тиімділігі – ферменттердің синтетикалық аналогтарына қарағанда құрылыстарының қарапайымдылығы мен арзандығында.

Бұл жұмыста синтездеп алынған, 3-валентті хром ферроцианиді негізіндегі алюмосиликатқа отырғызылған поливинилпирролидонды комплекстердің каталипттік қасиеттері, циклогександы сутектің асқын totығымен totықтыру үрдісінде зерттелген.

**ТӘЖІРИБЕ БӨЛІМІ**

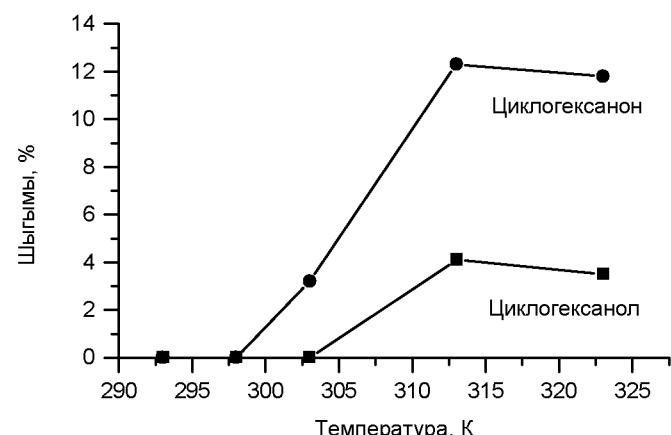
**Тәжірибе әдістемесі.** Катализаторлар [4]-ші жұмыста көлтірілген әдіспен дайындалған. Циклогександы тотықтыру реакциясы термостатталған шынылы реакторда, атмосфералық қысымда, 313К температурада жүргізді. Еріткіш – ацетонитрил, тотықтырыш агент – 30%-ды сутектің асқын тотығы. Еріткіштегі циклогексан концентрациясы – 1,8 моль/л құрайды. Тотығу өнімдері ЛХМ-80 газды-сұйықты хроматографта 15%-ды N-AW-DMCS маркалы хроматонға отырылғызылған Карбовакс-20М фазасымен толтырылған колонка да анықталды.

### ТӘЖІРИБЕ НӘТИЖЕЛЕРІ МЕН ОЛАРДЫҢ ТАЛҚЫЛАНУЫ

Алдыңғы жұмыста [4] біз катализатор дайындауда полимерлі комплекстің тасымалдағыш бетіне теориялық жорамалға сай келетіндегі бекітілу әдісін анықтап, оның каталяздылық (сутектің асқын тотығын су мен оттекке дейін ыдырату) белсенділігін зерттегенбіз. Бұл жұмыста сол катализаторлардың ішінен белсенділігі жағынан артықшылық көрсеткен  $\text{CrCl}_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ПВПД/Siral-20 жүйесінің каталиттік қасиеттері циклогександы сутектің асқын тотығымен толық емес тотықтыру реакциясында жан-жакты зерттелген.

Катализатор белсенділігіне, үрдіс талғамдылығына температура әсерін зерттеу, өнімдер шығымының максимум арқылы өтетінін көрсетті. Максимум 313К-ге келеді (1-сурет). Айта кететін жағдай, температура арткан сайын үрдіс талғамдылығы төмендейді. Циклогексанон мен циклогексанолдың ара қатынасы 1:0 -ден 3:1-ге езгереді (1-кесте). Үрдіс үшін қолайлы температуралардың шекті болып келуі мына себептерге байланысты деп болжалынады.

293–303 K аралығындағы температурада пероксидтің ыдырау жылдамдығының төменділігіне байланысты, қабылданған реакция уақыты аралығында өнімдер шығымы елеусіз болады. Үрдіс температу-



1-сурет. Циклогексаның тотығу өнімдерінің шығымына температура әсері. Катализатор – 10% $\text{CrCl}_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ПВПД/Siral-20; тотықтырыш агент –  $\text{H}_2\text{O}_2$  (субстрат:тотықтырыш қатынасы = 1 : 3; еріткіш – ацетонитрил;  $m_{\text{кат.}} = 0,03\text{ г}$ ;  $C_{\text{ЦГ}} = 2,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л)

расын одан әрі 10 °C-ка арттыру қатар жүретін екі реакцияның да (сутек асқын тотығының ыдырауы және циклогексаның тотығуы) жылдамдықтарын үдедеді. Температураны одан әрі өсіру катализатордың тасымалдағыш бетінен үзіліп, полі-мерлік комплекстің ыдырауына әкеледі. Нәтижесінде катализатордың белсенділігі азаяды. Сондықтан үрдіс үшін онтайлы температура болып 313K табылады.

Тотығу өнімдерінің шығымына сутек асқын тотығының концентрациясының әсерін зерттеу барысында, бұл екі көрсеткіш арасындағы байланыс тұра пропорциональды екені анықталды (2-кесте).

Сутек асқын тотығының концентрациясы артқан сайын циклогексан конверсиясы жоғарылайды. Оның себебі тотықтырыштың сұйытылған ерітіндісінде циклогексаның тотығуына жұмсалатын белсенділіген оттегі мөлшерінің аз болуында деп жорамалдаймыз.

Тасымалдағыш бетінде белсенді фаза концентрациясын азайту мақсатында мөлшерлері 2,5-нан 10%-ға дейін жететін  $\text{CrCl}_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ПВПД/Siral-20 ка-

1-кесте.  $\text{CrCl}_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ПВПД/Siral-20 катализаторы қатысында циклогександы сутек асқын тотығымен тотықтыру нәтижелері. Тотықтырыш агент –  $\text{H}_2\text{O}_2$  (субстрат:тотықтырыш қатынасы = 1 : 3; еріткіш – ацетонитрил;  $m_{\text{кат.}} = 0,03\text{ г}$ ;  $C_{\text{ЦГ}} = 2,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л)

Температура, К	Катализаттың құрамы (ГСХ бойынша), %					ОН/ОЛ қатынасы	
	Циклогексаның конверсиясы, %	Циклогексанон		Циклогексанол			
		Шығымы, %	S, %	Шығымы, %	S, %		
293	-	-	-	-	-	-	
298	0	Ізі	-	-	-	-	
303	3,2	3,2	100	-	-	-	
313	16,4	12,3	75,0	4,1	25,0	3:1	
323	15,3	11,8	77,1	3,5	22,8	3:1	

2-кесте.  $\text{CrCl}_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ПВПД/Siral-20 катализаторы қатысында циклогександы сутек асқын тотығымен тотықтыру. Тотықтырғыш агент –  $\text{H}_2\text{O}_2$  (субстрат:тотықтырғыш қатынасы = 1 : 3; еріткіш – ацетонитрил;  $m_{\text{кат.}} = 0,03\text{ г}$ ;  $C_{\text{ЦГ}} = 2,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $T = 313\text{ K}$ )

Сутек асқын тотығының концентрациясы, %	Катализаттың құрамы (ГСХ бойынша), %						ОН/ОЛ қатынасы	
	Циклогексанның конверсиясы, %	Циклогексанон		Циклогексанол				
		Шығымы, %	S, %	Шығымы, %	S, %			
8	-	-	-	-	-	-	-	
16	2	Iz i	-	-	-	-	-	
30	16,4	12,3	75,0	4,1	25,0	3:1		

3-кесте. Циклогексанның  $\text{CrCl}_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ПВПД/Siral-20 катализаторы қатысында сутек асқын тотығымен тогтуғы. Тотықтырғыш агент –  $\text{H}_2\text{O}_2$  (субстрат:тотықтырғыш қатынасы = 1 : 3; еріткіш – ацетонитрил;  $m_{\text{кат.}} = 0,03\text{ г}$ ;  $C_{\text{ЦГ}} = 2,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $T = 313\text{ K}$ )

Катализатордың белсенді фазасының мөлшері, %	Катализаттың құрамы (ГСХ бойынша), %						ОН/ОЛ қатынасы (шамамен)	
	Циклогексанның конверсиясы, %	Циклогексанон		Циклогексанол				
		Шығымы, %	S, %	Шығымы, %	S, %			
2,5	3,2	1,9	59,3	1,3	40,7	1:1		
5,0	9,5	6,1	64,2	3,4	35,7	2:1		
7,5	12,9	9,0	69,7	3,9	30,3	2:1		
10,0	16,4	12,3	75,0	4,1	25,0	3:1		

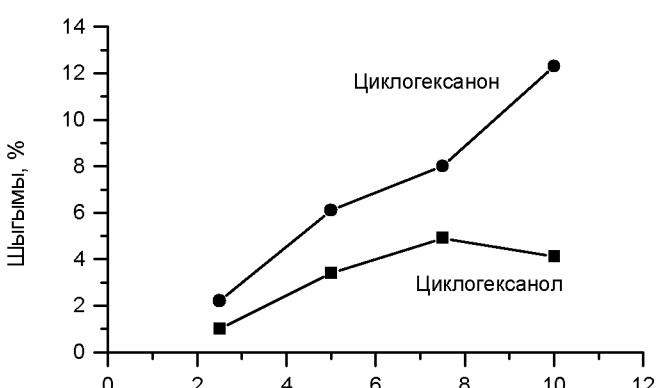
тализаторлар дайындалды. Олардың белсенділігін салыстырмалы түрде зерттеу циклогексан конверсиясының катализатордың белсенді фазасының мөлшері артқан сайын жоғарылайтынын көрсетті (2-сурет). Сонымен қатар үрдістің кетон бойынша талғампаздығы да тасымалдағыш бетіндегі катализатор мөлшеріне тәуелділігі артады. Циклогексанон шығымы 1,9%-дан 12,3%-ке дейін артады (3-кесте). Оның себебі белсенді фаза мөлшері артқан сайын катализатордың белсенділігі жоғарылайды, ал біздің әдебиеттерге [5] сүйене отырып жорамалдауымыз бойынша циклогексаның то-

тығызы мынандай аралық сатыда жүруі мүмкін: Циклогексан ® циклогексилгидропероксид ® циклогексанол ® циклогексанон. Демек, катализатордың белсенділігінің артуы аралық өнімдердің айналу жылдамдығында жоғарылатады деп болжамдаймыз.

Зерттеу нәтижелерін қорыта келгенде, циклогексаның спирт пен кетонға дейін тогтуғының жоғары дәрежелікпен талғампазды жүруінін онтайлы жағдайлары 313K, 10%  $\text{CrCl}_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ПВПД/Siral-20 катализаторы қатысында 313K, 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  көрсеткіштеріне сай келетіні анықталды.

#### ӘДЕБИЕТ

- Крылов О.В. Каталитическое окисление (4-й Международный конгресс в Потсдаме, Германия, сентябрь 2001) // Кинетика и катализ. 2002. Т.43, №2. С. 310-316.
- Breslow R. Enzyme mimics // Pure Appl. Chem. 1990. V. 12. P. 1859-1867.
- Жармагамбетова А.К. Синтез, структура и свойства полимерметаллических катализаторов гидрирования, изомеризации и карбонилирования: Дис. ...докт. хим. наук. Алматы, 1996.
- Селенова Б.С., Тұмабаев Н.Ж., Молдабеков А.К., Токтабаева Ф.М., Картононжкина О.И., Жармагамбетова А.К. Модифицированные полимером ферроцианидные катализаторы окисления циклогексана// Изв. НАН РК. Сер. хим. 2003. №3. С.72-78.
- Маравин Г.Б., Авдиев М.В., Бағрий Е.И. Окислительная функционализация насыщенных углеводородов на металлокомплексных катализаторах порфиринового ряда // Нефтехимия. 2000. Т. 40, №1. С. 3-21.



2-сурет. Тотығу өнімдерінің шығымының катализатордың белсенді фазасының мөлшеріне тәуелділігі.

Тотықтырғыш агент –  $\text{H}_2\text{O}_2$  (субстрат:тотықтырғыш қатынасы = 1 : 3; еріткіш – ацетонитрил;  $m_{\text{кат.}} = 0,03\text{ г}$ ;  $C_{\text{ЦГ}} = 2,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $T = 313\text{ K}$ )

**Резюме**

Представлены результаты исследования окисления циклогексана пероксидом водорода на полимер-ферроцианидных комплексах трехвалентного хрома, нанесенных на алюмосиликат марки Siral-20. Рассмотрено влияние различных параметров (концентрация  $H_2O_2$ , температура, содержание активной фазы катализатора) на активность катализатора и селективность процесса. Определены оптимальные условия проведения процесса окисления циклогексана пероксидом водорода.

*Институт органического катализа  
и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК,  
г. Алматы*

*Поступила 31.03.2006 г.*