

ӨОЖ 542.941.7:547.36:547.3

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

КАТАЛИЗАТОРЛАР ДАЯРЛАУ ӘДІСІНІҢ ОЛАРДЫҢ КАТАЛИТИКАЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІНЕ ӘСЕРІ

Полимерлермен модифицирленген, әртүрлі әдістермен дайындалған, мырыш тотығына (ZnO) отырғызылған хром (III) ферроцианидіннің каталитикалық қасиеттері зерттелген. Осы катализаторлар қатысында циклогексанның (цг) циклогексанонға (цон) және циклогексанолға (цол) дейін сутектің асқын тотығымен тотығу үрдісінің оңтайлы параметрлері анықталған. Тасымалдағыш бетіндегі катализатор мөлшерінің үрдістің талғампаздығы мен өнімдер шығымына әсері көрсетілген.

Көмірсутектерді, әсіресе қаныққан алкандар мен циклоалкандарды оттекті қосылыстарға дейін тотықтыру практикалық та, теориялық та маңызы бар үрдістер болып саналады. Қазірге кезде іске асырылып жүрген қаныққан көмірсутектерді әртүрлі оттекті қосылыстарға дейін тотықтырудың каталитикалық белгілі үрдістері сұйық немесе газ фазаларында жоғарғы қысым мен температура жағдайларында айтарлықтай дәрежеде емес талғампаздықпен жүреді [1-3]. Сондықтан талғампаздылығы жоғары, технологиялық қолайлы қарапайым да, белсенді катализаторлар жасап зерттеу мәселелері өзектелігін жоймай отыр. Ұсынылып отырған жұмыста мырыш тотығына бекітілген хром (III) ферроцианидіннің полимерлері комплекстерінің каталитикалық қасиеттері зерттелген. Моделді реакция ретінде өндірістік маңызы зор циклогександы жартылай тотықтыру үрдісі қаралған.

ТӘЖІРИБЕ БӨЛІМІ

Катализатор компоненттері ретінде $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ және $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ тұздары, сонымен қатар суда еритін құрамында оттегі және азот атомдары бар поливинилпирролидон (ПВПД), полиэтиленгликоль (ПЭГ), полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ), полигексаметиленгуанидин (ПГМГ) полимерлері қолданылды, ал тасымалдағыш ретінде мырыш тотығы (ZnO) алынды.

Катализаторлар екі түрлі әдістермен даярланды. Катализаторларды даярлаудың бірінші жолында алдыңғы жұмыстардан белгілі әдіс қолданылды [4]: бөлме температурасында (298K) тасымалдағыштың судағы суспензиясына оның 10% құрайтын полимердің сулы ерітіндісі қосылды. Қоспа 2 сағат араластырылды. Содан кейін қоспаға тасымалдағыш салмағына есептегенде оның 10% құрайтын $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ және $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ сулы ерітінділері құйылды. Қоспа тағы да 3 сағат араластырылып,

тұнба ерітіндіде 18 сағатқа қалдырылды. Тұнба бірнеше рет декантация әдісімен жуылып, ауада кептірілді.

Екінші әдіс ерекшелігі тасымалдағышқа бірінші әдістегідей полимер бекітілгеннен кейін, қоспаның сулы ерітіндісі 5 сағат бойы араластырылды. Одан кейін полимермен модифицирленген тасымалдағыш судан 373K-де буландыру арқылы кептірілді. Болжам бойынша бұл тәсіл полимердің белгілі алынған мөлшері тасымалдағыш бетіне түгелімен бекітілуін қамтамасыз етеді. Осылайша кептірілген қоспаға одан әрі 1-ші әдістегідей тұздардың сулы ерітінділері қосылды. Қоспа тағы да 3 сағат араластырылып, тұнба ерітіндіде 18 сағатқа қалдырылды. Тұнба бірнеше рет декантация әдісімен жуылып, ауада кептірілді.

Даярланған катализаторлар циклогександы сутектің асқын тотығымен тотықтыру реакциясында сыналды. Реакция ацетонитрил ертіндісінде волюмометрлік қондырғыда жүргізілді. Реакция өнімдері белсенді фазасы 15% Ariezon-L және 3% Carbowax-20M болып келетін, колонкасы N/W-DMCS хроматонымен толтырылған газ-сұйық хроматографта анықталды.

ТӘЖІРИБЕ НӘТИЖЕЛЕРІ МЕН ОЛАРДЫҢ ТАЛҚЫЛАНУЫ

1-ші әдіспен даярланған катализатор қатысында циклогександы сутек асқын тотығымен тотықтыру үрдістерінің нәтижелері 1-ші кестеде келтірілген. Полимер табиғатына байланыссыз барлық катализаторларда өнімдер ретінде циклогексанон және циклогексанол түзіледі. Кетонмен спирттің ара қатынасы барлық катализаторларда шамамен 2:1-ді құрайды. Циклогексанның конверсиясы құрамында азот молекуласы бар полимерлерде жоғары болып келеді. Циклогексан конверсиясының ең

1-кесте. Бірінші әдіс бойынша даярланған 10%CrCl₃+K₄[Fe(CN)₆]-P/ZnO (P-полимер) катализаторлар қатысында циклогексанның H₂O₂-мен тотығуы (субстрат : тотықтырғыш қатынасы = 1 : 3; еріткіш – ацетонитрил; m_{кат.} – 0,03г; C_{цц} – 2,7 10⁻³ моль/л, температура 313К, P – 1 атм)

Полимерлер	Циклогексан конверсиясы, %	Катализат құрамы (ГСХ), %		ОН/ОЛ қатынасы	S _{ОН} , %
		Циклогексанон	Циклогексанол		
ПВПД	18,9	12,5	6,4	2:1	66,1
ПГМГ	27,1	19,0	8,1	2:1	70,1
ПЭГ	21,5	14,8	6,7	2:1	68,8
ПДМДААХ	22,6	15,2	7,4	2:1	67,2
Полимерсіз	10,1	6,3	3,8	2:1	62,4

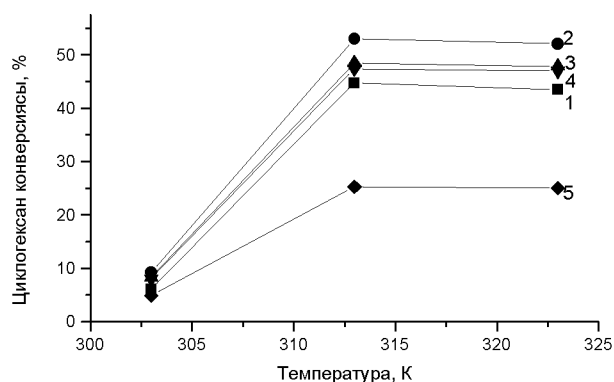
2-кесте. Екінші әдіс бойынша даярланған 10%CrCl₃+K₄[Fe(CN)₆]-P/ZnO (P-полимер) катализаторларының циклогександы H₂O₂-мен тотықтырудағы каталитикалық белсенділігі (субстрат : тотықтырғыш қатынасы = 1 : 3; еріткіш – ацетонитрил; m_{кат.} – 0,03г; C_{цц} – 2,7 10⁻³ моль/л, температура 313К, P – 1 атм)

Полимерлер	Циклогексан конверсиясы, %	Катализат құрамы (ГСХ), %		ОН/ОЛ қатынасы	S _{ОН} , %
		Циклогексанон	Циклогексанол		
ПВПД	44,8	35,3	9,5	3,7:1	78,8
ПГМГ	53,0	41,8	11,2	3,7:1	78,8
ПЭГ	47,4	37,6	9,8	3,8:1	79,3
ПДМДААХ	48,5	38,0	10,5	3,6:1	78,3
Полимерсіз	25,3	19,7	5,6	3,5:1	77,8

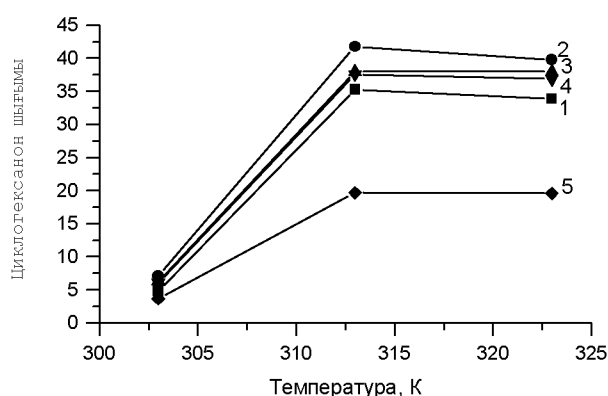
жоғарғы дәрежесі ПГМГ полимерімен модифицирленген катализаторда (27,1%) байқалады. Осы катализатор қатысында үрдістің циклогексанон бойынша талғампаздығы да жоғары (70,1%) болып келеді.

Екінші әдіс бойынша даярланған катализаторлар қатысында циклогександы сутек асқын тотығымен тотықтыру нәтижелері 2-кестеде берілген. Көріп отырғанымыздай бұнда да полимер табиға-

тына байланысты тәуелділік сол күйінде сақталады. Бірақта 2-ші әдіс бойынша даярланған катализаторлардың белсенділігі жоғары болып келеді. Мысалы, ПГМГ-мен модифицирленген катализаторда циклогексанның конверсиясы 1-ші әдіске карағанда 2 еседей жоғарылайды (53,0%) , ал кетонның спиртке қатынасы 3,7:1-ді құрайды. Бұның себебі екінші әдісте таңдалған жағ-



1- сурет. 10%CrCl₃+K₄[Fe(CN)₆]-P/ZnO қатысында циклогексанның конверсиясының температура өзгерісіне тәуелділігі (субстрат : тотықтырғыш қатынасы = 1 : 3; еріткіш – ацетонитрил; m_{кат.} – 0,03г; C_{цц} – 2,7 10⁻³ моль/л):
1 – Поливинилпирролидон (ПВПД);
2 – Полигексаметиленгуанидин (ПГМГ); 3 – Полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ);
4 – Полиэтиленгликоль (ПЭГ); 5 – Полимерсіз



2- сурет. 10%CrCl₃+K₄[Fe(CN)₆]-P/ZnO қатысында циклогексанонның шығымына температуралар әсері (субстрат : тотықтырғыш қатынасы = 1 : 3; еріткіш – ацетонитрил; m_{кат.} – 0,03г; C_{цц} – 2,7 10⁻³ моль/л):
1 – Поливинилпирролидон (ПВПД); 2 – Полигексаметиленгуанидин (ПГМГ); 3 – Полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ); 4 – Полиэтиленгликоль (ПЭГ); 5 – Полимерсіз

дайда яғни жоғары температурада полимер тасымалдағыш бетіне өте қолайлы конформацияда орналасып, берік бекітілуімен байланысты деп болжауға болады.

Сонымен, катализаторларды даярлаудың тиімді жолы тасымалдағыш пен полимердің сулы суспензиясын 373К температурада өңдеп, кептіруді қажет етеді. Соның ішінде құрамында азотты функциональдық тобы бар полимермен (ПГМГ) модифицирленген тасымалдағышқа отырғызылған жүйе циклогександы тотықтыру үрдісінде жоғары каталитикалық белсенділік көрсетеді.

Одан ары екінші әдіспен даярланған катализаторлардың каталитикалық қасиеттеріне температура (303-323К) әсері зерттелді (1,2-суреттер). Полимерлер табиғатына байланысыз барлық жағдайда да циклогексан конверсиясының максимумы 313К-ге сәйкес келеді. Одан әрі температураны 323К-ге дейін жоғарылатқанда циклогексан конверсиясы өзгеріссіз қалады. Мұның себебі температура жоғарылаған сайын қосарлана жүретін сутектің асқын тотығының су мен молекулалық оттекке ыдырау реакциясының да жылдамдығы үдейді, нәтижесінде бөлінген атомарлық оттегі тезірек молекулалық күйге айналып отырады. Ал енді циклогексанон шығымына қарасақ, ол температура өзгерісіне байланысыз, полимер табиғатына тәуелді күйде қалады (2-сурет).

Зерттеу нәтижелерінде циклогександы сутек асқын тотығымен тотықтыруды катализдеуге қабылетті, талғампаздығы жоғары полимер-ферроцианидті катализаторлар дайындаудың тиімді әдісі табылды. Катализаторлар дайындау барысында тасымалдағышты полимермен модифицирлеуде температураның маңызды рөл атқаратыны анықталды. Дайындалған жүйелер ішінде азотты функциональдық тобы бар полимермен өңделген катализатор белсенділігі жоғары екені көрсетілді. Ал

салыстыру үшін полимерсіз дайындалған катализаторлар белсенділігі айтарлықтай төмен болды.

ӘДЕБИЕТ

1. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1985. С.608.
2. Ситтиг М. Процессы окисления углеводородного сырья / Пер.с англ. / Под ред. Гудкова С.Г. М.: Химия, 1970. С.300.
3. Березин И.В., Денисов Е.Т., Эмануэль Н.М. Окисление циклогексана. М.: Изд-во МГУ, 1962. 302 с.
4. Селенова Б.С., Тумабаев Н.Ж., Молдабеков А.К., Токтабаева Ф.М., Картоножкина О.И., Жармагамбетова А.К. Модифицированные полимером ферроцианидные катализаторы окисления циклогексана // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2003. №3. С.72-78.

Резюме

Исследованы каталитические свойства модифицированных полимерами (ПВПД, ПГМГ, ПДМДААХ и ПЭГ) и нанесенных на оксид цинка ферроцианидных комплексов хрома (III), приготовленных различными способами. Определены оптимальные условия приготовления данных катализаторов. Показано, что максимальная конверсия циклогексана при его окислении пероксидом водорода в присутствии данных катализаторов достигается при температуре 313 К и составляет 53,0%. Преимущественным продуктом реакции является циклогексанон с селективностью 78,8%. Показано, что избирательность и выходы продуктов в значительной степени зависят от природы полимера-модификатора.

*Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК,
г. Алматы* *Поступила 01.03.2006 г.*