

Д.Т. ОМАРОВ, К.А. АЛТЫНБЕКОВА, А.К. ЖАРМАГАМБЕТОВА

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ НОСИТЕЛЯ И СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА АКТИВНОСТЬ ПОЛИМЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА В ОКИСЛЕНИИ ЦИКЛОГЕКСАНА

Катализаторы на основе нитрата хрома (III), закрепленного на поверхности различных неорганических носителей (алюмосиликаты марки Siral-40 и Siral-20, SiO_2 , ZnO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), модифицированные полиэтиленгликолем, исследованы при окислении циклогексана пероксидом водорода в мягких условиях. Показано влияние природы подложки на выход продуктов реакции. Наибольшую активность и избирательность проявляет система —2%Cr-ПЭГ/ ZnO . Конверсия субстрата на ней достигает 42,7%, при селективности по кетону 91,8%. Выявлено, что увеличение кислотности носителя приводит к понижению активности каталитической системы. Варьировались условия синтеза катализаторов на оптимальном из них и сравнивались их свойства в реакции окисления.

Хромсодержащие оксидные катализаторы широко применяются в реакциях окисления органических соединений. Однако окислительные процессы на них протекают, как правило, при повышенных температурах и давлениях [1]. Гомоген-

ные системы на основе солей хрома высокоэффективны, но нестабильны [2].

Закрепленные на носителях посредством функциональных полимеров каталитические системы в последнее время привлекают все боль-

ший интерес, так как при высокой эффективности сохраняют заметную стабильность [3, 4].

Ранее было показано, что 2%Cr/ZnO катализатор, модифицированный полиэтиленгликолем (ПЭГ), проявляет каталитическую активность в реакции окисления циклогексана пероксидом водорода в мягких условиях [6].

Известно [5], что адсорбция полимеров и свойства нанесенных катализаторов зависят от характера подложки. В связи с этим в настоящей работе исследованы влияние природы подложек и условий приготовления катализаторов на формирование хромсодержащих систем, модифицированных высокомолекулярными соединениями, а также их поведение в селективном окислении циклогексана пероксидом водорода в мягких условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов. Полимер-металлические катализаторы на основе хрома готовились по адсорбционной методике, описанной в работах [6, 7]. В качестве носителей использовались оксиды алюминия, кремния и цинка, а также алюмосиликаты (Siral-40, Siral-20), отличающиеся кислотно-основными свойствами.

На примере 2%Cr-ПЭГ/ZnO изучено влияние способа приготовления (адсорбционный, пропиточный, пропиточный с дальнейшим прогреванием при 100°C) на активность в реакции окисления циклогексана в мягких условиях.

Методика эксперимента. Окисление циклогексана пероксидом водорода проводили в волюмометрической установке при 40 °C и атмосферном давлении в течение 4 ч. В качестве растворителя использовали ацетонитрил. Хроматографический анализ исходного соединения и про-

дуктов окисления проводили при 80 °C на колонке с хроматоном N/W-DMCS (активная фаза 15% Carbowax-20M).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные о влиянии природы носителя на активность хромового полимермодифицированного катализатора в процессе окисления циклогексана представлены в табл. 1. На всех системах образуется преимущественно циклогексанон, по которому оценивалась селективность процесса.

Наиболее активной оказалась каталитическая система, закрепленная на ZnO; конверсия углеводорода на ней в 2 раза выше, чем на алюмосиликатах, и в 3,5 раза выше, чем на SiO₂. При нанесении Cr(NO₃)₃ на γ-Al₂O₃ образуется система, осуществляющая окисление с количественным выходом кислородсодержащих веществ (34,3%). На Cr-ПЭГ/SiO₂ сумма продуктов реакции не превышает 12,5%. Высокая избирательность достигается на всех синтезированных катализаторах, значения которых колеблются в зависимости от природы носителя в интервале 82,4–91,8%. Наибольшее образование кетона наблюдалось в присутствии 2%Cr-ПЭГ/ZnO.

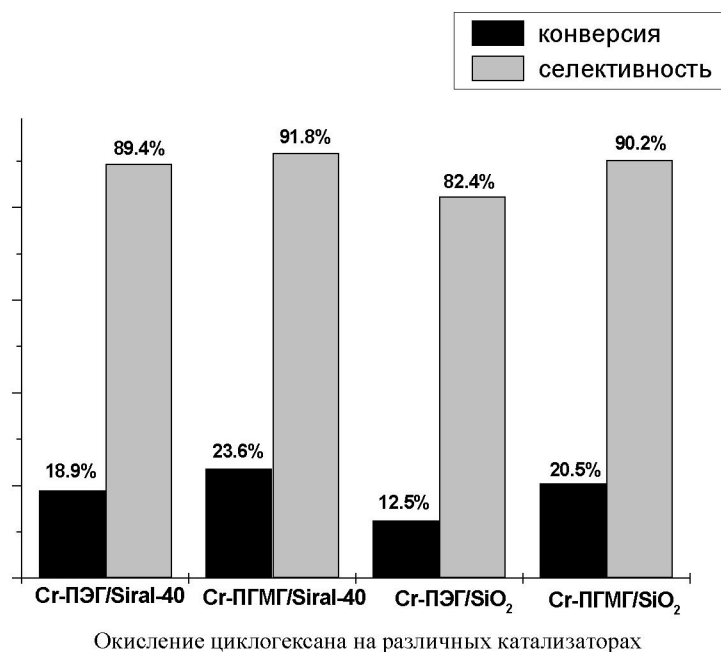
По данным термопрограммированной десорбции аммиака алюмосиликаты характеризуются центрами средней кислотности. Максимальное количество аммиака десорбируется с них при температурах 540–555 °C. ZnO в отличие от всех систем обладает только слабокислыми центрами. По-видимому, на амфотерном оксиде цинка наиболее благоприятна адсорбция неионогенного полимера, каковым является ПЭГ. На кислотных же носителях лучше закрепляется высокомолекулярное соединение основного характера.

Таблица 1. Окисление циклогексана на 2% хромовых катализаторах, модифицированных ПЭГ, на различных носителях ($[C_6H_{12}] = 1,8$ моль/л, $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $m_{кат} = 0,03$ г, $T = 40$ °C, $P = 1$ атм, $t_{реакции} = 4$ ч)

Носитель	Конверсия, %	Выход продуктов, %		S по кетону, %
		Кетон	Спирт	
SiO ₂	12,5	10,3	2,2	82,4
Siral-40*	18,9	16,9	2,0	89,4
Siral-20**	22,0	19,8	2,2	90,0
γ-Al ₂ O ₃	34,3	28,7	5,6	83,7
ZnO	42,7	39,2	3,5	91,8

* Алюмосиликат с содержанием SiO₂ 40%.

** Алюмосиликат с содержанием SiO₂ 20%.



Это предположение было подтверждено закреплением на кислотных носителях (Siral-40, SiO₂) полигексаметиленгуанидина (ПГМГ), способного образовывать с кислотными группами соединения по типу четвертичных аммониевых солей, а следовательно, и создавать более прочную связь его с поверхностью указанных подложек. На модифицированных ПГМГ системах, закрепленных как на алюмосиликате, так и силикагеле, конверсия субстрата и селективность по кетону заметно увеличились в сравнении с системами, закрепленными на этих же носителях через неионогенный ПЭГ (см. рисунок). Эти данные подтверждают гипотезу о влиянии кислотно-основных свойств компонентов на адсорбцию полимера на носитель и активность системы.

Проблема утилизации смывных вод диктует необходимость усовершенствования адсорбционного способа приготовления катализаторов. В целях исключения стадии промывки разрабо-

танных нами систем были приготовлены образцы методом пропитки и дальнейшей сушкой при 100 °С. Поведение катализаторов, приготовленных адсорбционным и пропиточным методами, практически не отличалось в реакции окисления циклогексана (табл. 2). Однако система, прогретая при повышенной температуре, оказалась менее активной – конверсия циклогексана на ней в 2 раза меньше при незначительном увеличении выхода кетона (на 3%). По-видимому, воздействие высокой температуры на систему приводит к ее разрушению, возможно, образованию оксидов хрома и соответственно к падению эффективности в каталитическом процессе.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что для хромовых катализаторов, модифицированных неионным ПЭГ, наиболее подходящим носителем среди изученных является нейтральный ZnO. На 2%Cr-PЭГ/ZnO достигнуты высокие конверсия субстрата (42,7%) и избирательность (91,8%) в про-

Таблица 2. Активность катализатора 2% Cr-PЭГ/ ZnO, приготовленного различными способами, в окислении циклогексана. ([C₆H₁₂] = 1,8 моль/л, [H₂O₂] = 0,31·10² моль/л, m_{кат} = 0,03г, T = 40°С, P = 1 атм, t_{реакции} 4 ч)

Способ приготовления	Конверсия, %	Кол-во продуктов, %		Селективность по кетону, %
		Кетон	Спирт	
Адсорбционный	42,7	39,2	3,5	91,8
Пропиточный	39,7	36,3	3,4	91,4
Пропиточный (прогрет при 100°С)	23,0	21,9	1,1	95,2

цессе окисления циклогексана. Повышение кислотности подложки приводит к снижению активности катализаторов. При использовании адсорбционного и пропиточного способов в синтезе каталитических систем их свойства не изменяются, тогда как при высокотемпературной обработке выход продуктов значительно снижается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Grzybowska B., Sloczynski J., Grabowski R., Kerommes L., Weislo K., Bobinska T. // Applied Catalysis A: General 209 (2001) 279–289. Oxidation of C₂–C₄ alkanes on chromium oxide/alumina and on Cr₂O₃: catalytic and TPD studies.
2. Kopylovich M.N., Kirillov A.M., Baev A.K., Pombeiro A.J.L. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 206 (2003) 163–178. Heteronuclear iron(III)–chromium(III) hydroxo complexes and hydroxides, and their catalytic activity towards reoxidative oxidation of alkanes.
3. Жармагамбетова А.К., Селенова Б.С., Мухамеджанова С.Г., Комашко Л.В., Курманбаева И.А. Модифицированные поли-2-винилпиридином нанесенные палладиевые катализаторы гидрирования // Ж. прикл. химии. 2000. Т.73, вып. 8. С.1320-1323.
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 // Известия НАН РК. Сер. хим. 2003. №3. С.72-78.

5. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. С.672.

6. Омаров Д.Т., Алтынбекова К.А., Жармагамбетова А.К. Селективное окисление циклогексана на модифицированных полимером хромовых катализаторах, нанесенных на оксид // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2006. №2. С.17-20.

7. Предпатент №49271 от 27 декабря 2004 г. Катализатор для получения циклогексанона

Резюме

Циклогександы сутек асқын тотығымен төменгі жағдайда тотықтыруда полиэтиленгликольмен модифицирленген әртүрлі бейорганикалық тасымалдағыштар (алюмосиликат маркалы Siral-40 және Siral-20, SiO₂, ZnO, g-Al₂O₃) бетіне отырызылған хром (III) нитраты негізінде катализаторлар зерттелінді. Реакция өнімдерінің шығымына тасымалдағыштар табиғатының әсері көрсетілген. Ең жоғары белсенділік және талғамдылық жүйе болып—2%Cr-ПЭГ/ZnO келеді. Бұл жерде субстрат конверсиясы 42,7%, ал кетон бойынша талғампаздығы 91,8%. Тасымалдағыштың қышқылдығы өскен сайын каталитикалық жүйе белсенділігі төмендейтіндігі анықталынды. Оңтайлы жағдайда катализаторларды синтездеу жағдайы және тотықтыру реакциясындағы олардың қасиеттері салыстырылды.

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

Поступила 01.11.2006