

А. К. ЖАРМАГАМБЕТОВА, К. А. АЛТЫНБЕКОВА, Д. Т. ОМАРОВ, Л. В. КОМАШКО

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРАМИ НАНЕСЕННЫХ ХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА

Исследовано модифицирование азот- и кислородсодержащими водорастворимыми полимерами хромовых катализаторов, нанесенных на ZnO. Показано, что обработка носителя высокомолекулярными соединениями приводит к повышению стабильности и активности катализаторов в реакции селективного окисления циклогексана пероксидом водорода в мягких условиях. Наибольшую активность проявил катализатор, модифицированный полиэтиленгликолем (конверсия 42,7%, селективность по кетону 91,8%). Методом электронной микроскопии показано формирование монодисперсных хромсодержащих частиц (3 нм), равномерно распределенных на поверхности оксида цинка, обработанного ПЭГ.

Каталитическое окисление в жидкой фазе на гетерогенных катализаторах становится все более актуальным направлением функционализации

углеводородов. Значительный интерес представляет использование переходных металлов, адсорбированных на поверхности твердых носителей

посредством высокомолекулярных соединений. Подобные полимерметаллические системы сочетают основные признаки гомогенных и гетерогенных катализаторов и являются объектами изучения наноструктурной химии. Наноструктурные катализаторы (в отличие от традиционных катализаторов) обладают более высокой селективностью, устойчивостью, способностью проявлять активность в мягких условиях [1,2].

В работе исследовано влияние природы полимера на свойства нанесенных хромсодержащих катализаторов селективного окисления циклогексана пероксидом водорода в мягких условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов. Катализаторы готовили соответственно разработанной ранее методике [3–5]. В качестве исходных компонентов использовали соль $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и водорастворимые полимеры с азотсодержащими (поливинилпиридин – ПВП, полигексаметиленгуанидин – ПГМГ) и кислородсодержащими функциональными группами (полиэтиленгликоль – ПЭГ, поливинилпирролидон – ПВПД). Полученные полимерметаллические комплексы закрепляли на оксиде цинка. Были приготовлены следующие образцы, содержащие 2% активной фазы: Cr-ПВПД/ZnO, Cr-ПГМГ/ZnO, Cr-ПВП/ZnO, Cr-ПЭГ/ZnO – и катализатор без полимера Cr/ZnO.

Для проведения реакций окисления в качестве субстрата использовался циклогексан. Окислитель – 30%-ный водный раствор пероксида водорода. Концентрацию последнего определяли с помощью рефрактометра.

Методика эксперимента. Реакцию окисления проводили в стеклянном термостатированном реакторе, снабженном магнитной мешалкой в атмосфере воздуха при $T=40^\circ\text{C}$. Растворитель –

ацетонитрил (CH_3CN), окислитель – пероксид водорода (H_2O_2). Время реакции 4 ч.

Продукты реакции окисления анализировали методом ГЖХ на стальной хроматографической колонке, заполненной 15% Карбовакс-20М на Хроматон N-AW-DMCS.

Электронно-микроскопические характеристики катализаторов получены на микроскопе ЭМК-125 АК (1990, СССР) при увеличении 32000–160000. Образцы готовились методом одноступенчатых реплик с экстракцией с применением микродифракции. Угльная реплика наносилась на установке ВУП-5, затем носитель вытравлялся в HF в течение суток. Исследуемый комплекс наносили на пленку-подложку.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе экспериментов выявлена активность всех исследуемых катализаторов в реакции окисления циклогексана (см. таблицу). Процесс протекает с образованием преимущественно циклогексанона. Наибольшая селективность получена на катализаторах, модифицированных кислородсодержащими полимерами – ПЭГ и ПВПД.

Максимальная конверсия субстрата (42,7%) достигается на 2%Cr-ПЭГ/ZnO. В результате осуществления процесса окисления циклогексана на катализаторах с азотсодержащими полимерами (ПВП и ПГМГ) выход продуктов реакции снижается, селективность по целевому продукту падает с 91,8 до 87,5%. Возможно, прочность связи адсорбированных азотсодержащих полиоснований с амфотерным оксидом цинка слабее, чем взаимодействие кислородсодержащих ПЭГ и ПВПД. Это косвенно подтверждается значительным вымыванием активной фазы на модифицированных ПВП- и ПГМГ-системах в процессе окисления циклогексана.

Окисление циклогексана на 2% хромовых катализаторах с различными полимерами, нанесенных на ZnO ($[\text{C}_6\text{H}_{12}] = 1,8$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $m_{\text{кат}} = 0,03$ г, растворитель – CH_3CN , $T = 40^\circ\text{C}$, $P = 1$ атм, $t_{\text{реакции}} = 4$ ч)

№ п/п	Полимер	Продукты реакции, %		Конверсия ЦГ, %	$S_{\text{кетон}}$, %
		Спирт	Кетон		
1	ПЭГ	3,5	39,2	42,7	91,8
2	ПВПД	3,5	26,5	30,0	88,3
3	ПВП	4,9	34,3	39,2	87,5
4	ПГМГ	4,9	35,0	39,9	87,7
5	Без полимера	2,2	17,0	19,2	88,4

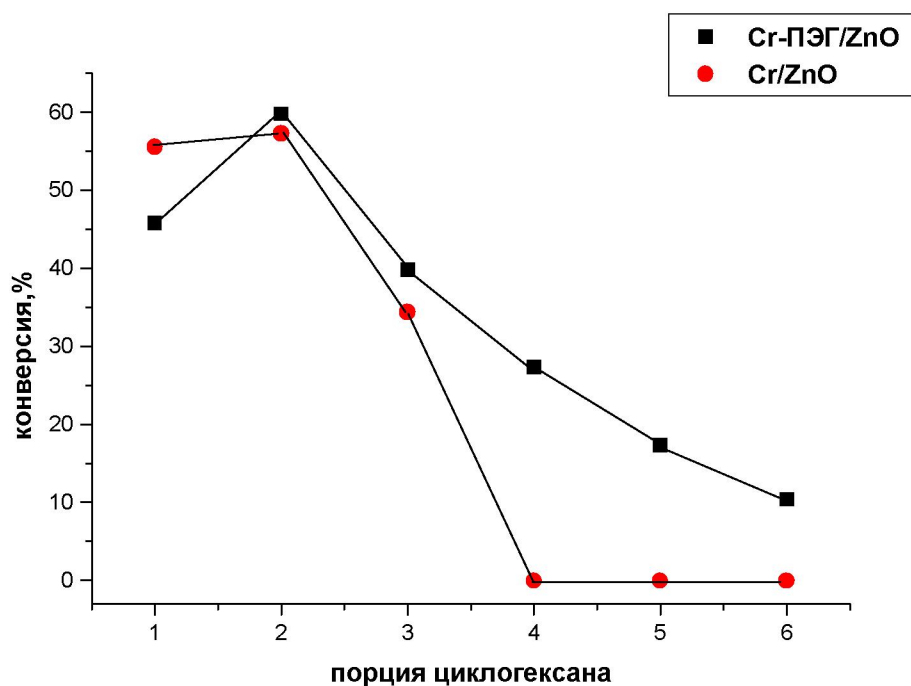


Рис. 1. Исследование стабильности катализаторов
($[C_6H_{12}] = 1,8$ моль/л, $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $m_{кат} = 0,03г$, растворитель – CH_3CN , $T = 40$ °С, $P = 1$ атм)

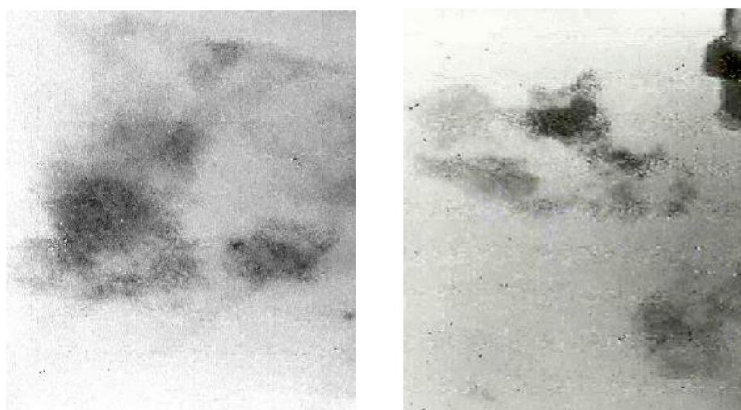


Рис. 2. Микрофотографии катализатора 2% Cr-ПЭГ/ZnO. Ув. 120 000

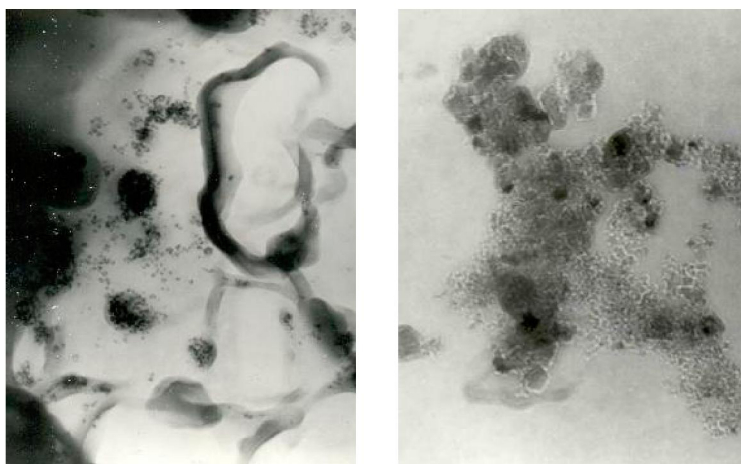


Рис. 3. Микрофотографии катализатора 2% Cr/ZnO. Ув. 120 000

Значительное снижение конверсии циклогексана при сохранении высокой селективности процесса наблюдается в присутствии 2%Cr/ZnO катализатора, не обработанного полимерами (см. таблицу). Стабильность его в сравнении с системой, модифицированной ПЭГ, оказалась более чем в 2 раза ниже (рис.1).

Наблюдаются разрушение 2%Cr/ZnO и вымывание активной фазы в реакционный раствор. После окисления 5,4 моль/л циклогексана катализатор полностью дезактивируется (TON = 800). В данной серии циклогексан вводился в реактор порциями через каждые 360 мин, общее время реакции 1800 мин. Модифицированный полимером катализатор даже после введения 10,8 моль/л циклогексана сохраняет активность (TON = 1400).

Данные электронно-микроскопических исследований наиболее активного 2%Cr-ПЭГ/ZnO катализатора и аналогичного образца без полимера показаны на рис. 2, 3. Установлено, что модифицирование полимером существенно влияет на размер частиц хрома и их распределение. По данным электронной микроскопии предварительная обработка носителя ПЭГ приводит к увеличению дисперсности частиц хрома. Так, на Cr/ZnO, приготовленном без полимера, наблюдается значительный разброс частиц от 5–8 нм до более крупных агломератов размером до 10 нм.

На модифицированном ПЭГ катализаторе формируется монодисперсная активная фаза с размерами частиц до 3 нм.

Обращает на себя внимание их равномерное распределение по поверхности оксида, обработанного полимером.

Таким образом, по результатам исследования можно сделать заключение, что наиболее подходящим для окисления циклогексана в мягких условиях является катализатор, содержащий неионогенный кислородсодержащий полимер ПЭГ, на котором конверсия и селективность составили 42,7 и 91,8% соответственно. Модифи-

цирование полимером катализатора приводит к увеличению его активности, стабильности, формированию монодисперсной активной фазы, т. е., роль полимерного лиганда заключается в связывании активной фазы на поверхности носителя, что способствует стабилизации каталитически активных центров и их равномерному распределению.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Rosenira Serpa da Cruz, Juliana Martins de Souza e Silva, Ulrich Arnold, Ulf Schuchardt.* Catalytic activity and stability of a chromium containing silicate in liquid phase cyclohexane oxidation // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 171 (2001) 251–257
2. *Жармагамбетова А.К., Дюсеханова А.Т., Акимбекова К.Ж.* Адсорбция полиэтиленгликоля на твердых носителях // *Наука и техника Казахстана.* 2002. №4. С. 79-81.
3. *Омаров Д.Т., Алтынбекова К.А., Жармагамбетова А.К.* Селективное окисление циклогексана на модифицированных полимером хромовых катализаторах, нанесенных на оксид // *Известия НАН РК. Сер. хим.* 2006. №2, С.17-20.
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.
5. Заявка на предпатент №2004/1816.1 от 27 декабря 2004 года. Катализатор для получения циклогексанона.

Резюме

Мырыш тотығына отырғызылған құрамында азот және оттегі бар суда еритін полимерлі хром катализаторларының модифицирленуі зерттелді. Тасымалдағышты жоғары молекулалық қосылыстармен өңдеу арқылы циклогександы сутек асқын тотығымен төменгі температурада тотықтыру кезінде оның тұрақтылығы мен катализатордың белсенділігінің жоғары болатыны көрсетілді. Жоғары белсенділікті полиэтиленгликольмен модифицирленген катализатор көрсетті (конверсия 42,7% , кетон бойынша талғампаздық 91,8%). Электронды микроскоп полиэтиленгликольмен өңделген мырыш тотығының бетіне монодисперсті құрамында хромы бар бөлшектердің (3нм) бірқалыпты таралатынын көрсетті.

*Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК,
г. Алматы* *Поступила 20.02.2006 г.*