

А.С. АУЕЗХАНОВА, С.Г. МУХАМЕДЖАНОВА, А.К. ЖАРМАГАМБЕТОВА

НАНЕСЕННЫЕ ПОЛИМЕРМОДИФИЦИРОВАННЫЕ КОБАЛЬТОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

АО «Институт органического катализа и электрохимии им Д.В. Сокольского», г. Алматы

Синтезированы полимермодифицированные кобальтовые катализаторы, закрепленные на поверхности оксидов кремния, алюминия и цинка. Полученные системы проявляют катализическую активность при окислении циклогексана и н-октана пероксидом водорода в мягких условиях. Показано влияние природы полимерного лиганда и носителя на выход продуктов реакции. Наибольшая конверсия достигается в присутствии 7%Co/SiO₂ катализатора, модифицированного поливинилпирролидоном (ПВПД).

В настоящее время значительный интерес представляет разработка новых высокоэффективных и селективных катализаторов для окисления углеводородов в мягких условиях, особенно таких относительно стабильных субстратов, как н-алканы. Промышленный процесс получения ценных продуктов окисления углеводородов (спирты, кетоны, альдегиды и кислоты) характеризуется малой скоростью и низким выходом целевых продуктов: максимальная суммарная селективность процесса не превышает 80-85% при конверсии циклогексана 4-15%. Процесс проводится на нафтенате кобальта в достаточно жестких условиях: 160-180°C, давление воздуха от 9 до 13 атмосфер [1].

Создание полимерметаллических катализаторов, закрепленных на неорганические носители, позволяет получать высокоселективные системы, работающие в мягких условиях.

В данной работе нами синтезированы полимерсодержащие гетерогенизированные катализаторы, закрепленные на различных носителях, которые проявляют активность в процессах окисления циклогексана и н-октана в мягких условиях. Было исследовано влияние природы полимерного лиганда и носителя на каталитические свойства образуемой системы.

Экспериментальная часть

Катализаторы готовили адсорбционным методом при комнатной температуре путем нанесения при постоянном перемешивании водного раствора исходной соли кобальта (Co(Ac)₂·4H₂O) на полимермодифицированные неорганические носители (ZnO, γ-Al₂O₃, SiO₂), соответственно разработанной ранее методике [2,3]. В качестве модификаторов использовали водорастворимые полимеры, содержащие различные функциональные группы – полигексаметиленгуанидин (ПГМГ), полиэтиленгликоль (ПЭГ), поливинилпирролидон (ПВПД). Для сравнения были приготовлены кобальтовые катализаторы без обработки носителя полимером.

В качестве субстратов использовали циклогексан (ЦГ) и н-октан марки «х.ч.». Окислитель – 30%-ный водный раствор пероксида водорода марки «о.с.ч.». Концентрацию последнего определяли с помощью рефрактометра. Растворитель – ацетонитрил (CH₃CN) марки «о.с.ч.». Он обладает слаботщелочным характером, повышающим основность раствора, что препятствует полному распаду перекиси водорода.

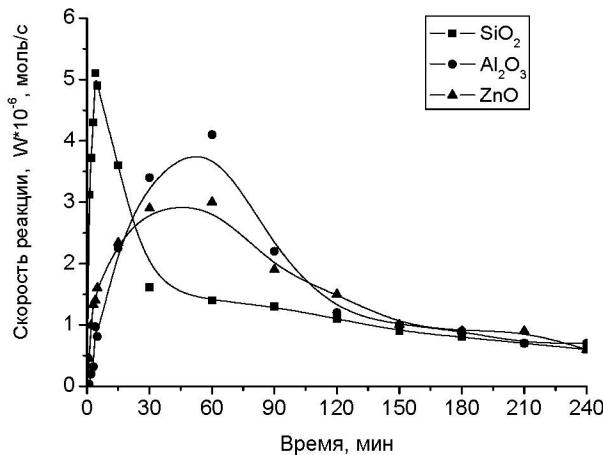
Для проведения реакции окисления вначале в реактор вносились навеска катализатора (0,03г), затем 5 мл ацетонитрила. Далее вводились субстрат (0,3мл) и окислитель. Перемешивание реакционной смеси осуществлялось с помощью магнитной мешалки. Температура проведения процесса 40°C, давление - атмосферное. Время реакции – 4 часа (для циклогексана) и 6 часов (для н-октана). Количество выделившегося кислорода определялось волюметрически.

Анализ продуктов реакции окисления проводили на хроматографе «Кристалл 2000М».

Результаты и их обсуждение

Первоначально разработанные катализаторы были протестираны в процессе разложения пероксида водорода. Было установлено, что на кобальтовых катализаторах, модифицированных

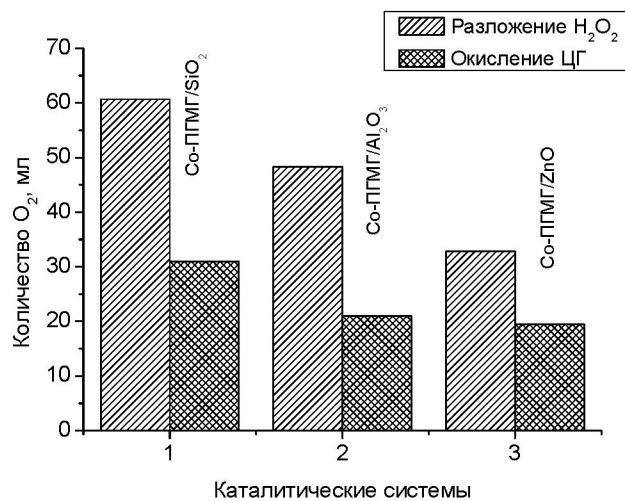
ПГМГ, скорость реакции H_2O_2 (рис.1) и количество выделившегося кислорода (рис.2) уменьшается в ряду: $\text{SiO}_2 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{ZnO}$. Данные согласуются с характером кислотно-основных свойств носителей, представленных ранее в работе [4], согласно которым оксиды кремния и алюминия характеризуются сильными кислотными центрами в отличие от слабокислого ZnO .



Условия опыта: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $\text{CH}_3\text{CN} - 5$ мл, $T = 40^\circ\text{C}$, $P = 1$ атм, 240 мин.

Рис. 1. Влияние природы носителя на скорость разложения пероксида водорода на 7%Co-ПГМГ/носитель катализаторах

При оксигенировании циклогексана (ЦГ) пероксидом водорода наблюдается такая же тенденция по снижению количества выделившегося O_2 от природы носителя, но объем кислорода на каждом из исследованных катализаторов ниже, чем при разложении H_2O_2 , что свидетельствует об его участии в процессе образования окислоединений (рис.2).



Условия опыта: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $\text{CH}_3\text{CN} - 5$ мл, $m_{\text{кат}} = 0,03$ г, $T = 40^\circ\text{C}$, $P = 1$ атм, 240 мин

Рис. 2. Количество выделившегося кислорода при разложении H_2O_2 и окислении циклогексана на синтезированных 7%Co-ПГМГ/носитель

Полученные данные подтверждаются результатами хроматографического анализа. В процессе окисления ЦГ происходит селективное образование двух продуктов: циклогексанона (ЦОН) и

циклогексанола (ЦОЛ). Наибольшая конверсия циклогексана достигается на кобальтовых катализаторах, нанесенных на оксид кремния (табл. 1).

Таблица 1. Влияние природы носителя в катализаторах 7%Co-ПГМГ/носитель на выход продуктов реакции окисления циклогексана

Условия опыта: $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $CH_3CN - 5$ мл, $m_{кат} = 0,03$ г, $T=40^\circ C$, $P = 1$ атм, 240 мин.

Носитель		Продукты реакции		Конверсия, %	$S_{кетон}$, %
		ЦОН, %	ЦОЛ, %		
Co	ZnO	14,5	7,0	21,5	67,4
	Al ₂ O ₃	29,7	6,8	36,5	81,3
	SiO ₂	33,5	8,0	41,5	80,6

Окисление н-октана осуществляется с более низкими выходами целевых кислородсодержащих соединений – спиртов и кетонов (табл. 2) с небольшим преобладанием кетонов, селективность по которым изменяется от 66,2 до 69,1% в зависимости от природы носителя в кобальтовых катализаторах. Наименьшая конверсия н-октана наблюдается на системах, нанесенных на оксид цинка. Оптимальный носитель – оксид кремния.

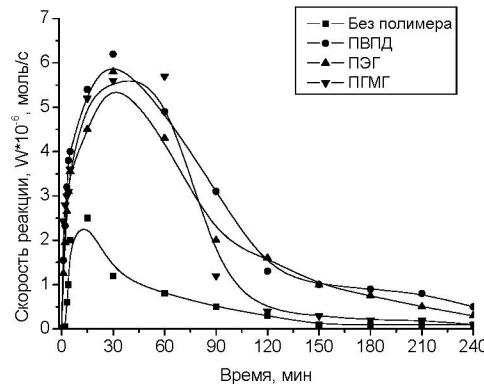
Таблица 1. Влияние природы носителя в катализаторах 7%Co-ПГМГ/носитель на выход продуктов реакции окисления н-октана

Условия опыта: $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $CH_3CN - 5$ мл, $m_{кат} = 0,03$ г, $T=40^\circ C$, $P = 1$ атм, 360 мин.

Носитель		Продукты реакции, %		Конверсия, %	$S_{кетон}$, %
		Σ кетоны	Σ спирты		
Co	ZnO	6,7	3,0	9,7	69,1
	Al ₂ O ₃	12,5	5,3	17,8	70,2
	SiO ₂	10,2	5,2	15,4	66,2

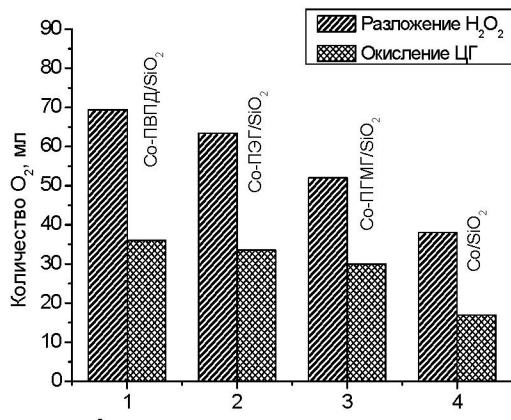
Для выявления влияния природы полимера на свойства каталитических систем были приготовлены кобальтовые катализаторы, нанесенные на SiO_2 , модифицированный различными полимерами: ПГМГ, ПЭГ, ПВПД.

На рисунке 3 представлены данные по разложению пероксида водорода на разработанных катализаторах. Для сравнения была исследована 7%Co/ SiO_2 система без полимеров. Максимальная скорость разложения пероксида водорода ($6,2 \cdot 10^{-6}$ моль/с), также как и наибольший объем выделившегося кислорода (69,4 мл) достигается на Co-ПВПД/ SiO_2 системе. Глубина разложения H_2O_2 на данном катализаторе составила 71%. На немодифицированном полимером образце наблюдается незначительное выделение кислорода (рис.4).



Условия опыта: $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $CH_3CN - 5$ мл, $T=40^\circ C$, $P = 1$ атм, 240 мин.

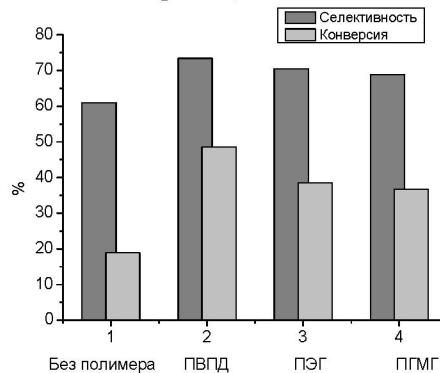
Рис. 3. Влияние природы полимера на скорость разложения пероксида водорода на 7%Co-полимер/ SiO_2 катализаторах



Условия опыта: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $\text{CH}_3\text{CN} - 5$ мл, $m_{\text{кат}} = 0,03$ г, $T = 40^\circ\text{C}$, $P = 1$ атм, 240 мин.

Рис. 4. Количество выделившегося кислорода на 7%Со-полимер/ SiO_2 катализаторах при разложении пероксида водорода и окислении циклогексана

Результаты экспериментов по исследованию катализаторов в реакции окисления ЦГ показали, что наибольшая селективность и конверсия достигается на кобальтовой системе, модифицированной ПВПД, 73,4% и 48,5%, соответственно (рис. 5).

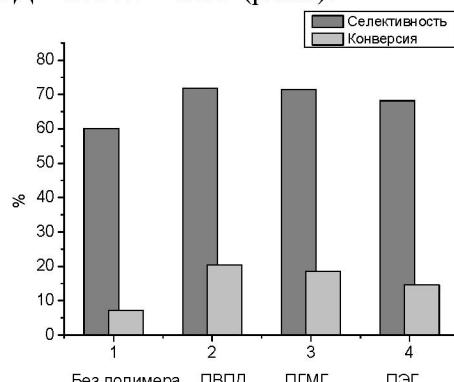


Условия опыта: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $\text{C}_6\text{H}_{12} - 0,3$ мл, $m_{\text{кат}} = 0,03$ г, $\text{CH}_3\text{CN} - 5$ мл, $T = 40^\circ\text{C}$, $P = 1$ атм, 240 мин

Рис. 5. Влияние природы полимера на конверсию и селективность окисления ЦГ на Со-полимер/ SiO_2 катализаторах

По влиянию на селективность полимеры в катализаторе Со-полимер/ SiO_2 можно расположить в ряд: ПВПД > ПЭГ > ПГМГ.

При окислении н-октана по влиянию на активность и селективность макролиганды располагаются следующим образом: ПВПД > ПГМГ > ПЭГ (рис.6).



Условия опыта: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $\text{C}_6\text{H}_{12} - 0,3$ мл, $m_{\text{кат}} = 0,03$ г, $\text{CH}_3\text{CN} - 5$ мл, $T = 40^\circ\text{C}$, $P = 1$ атм, 360 мин.

Рис. 6. Влияние природы полимера на конверсию и селективность окисления н-октана на Со-полимер/ SiO_2 катализаторах

Таким образом, разработанные гетерогенизированные каталитические системы, на основе полимерметаллических комплексов Co^{2+} , закрепленные на различных оксидах, активны как в пероксидазном процессе разложения H_2O_2 , так и в реакциях каталитического окисления алканов (ЦГ и н-октана) в мягких условиях.

Оптимальный катализатор формируется при взаимодействии полимеров основного характера с оксидом кремния, обладающим ярко выраженным кислотными свойствами. Система без полимера неактивна в процессе оксигенирования. Оптимальным полимером-модификатором для нанесенных кобальтовых катализаторов является поливинилпирролидон.

Конверсия циклогексана и н-октана на Co-PVPD/SiO_2 составляет 48,5% и 20,4% соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карасевич Е.И., Куликова В.С., Шилов А.Е., Штейман А.А. Биомиметическое окисление алканов с участием комплексов металлов // Успехи химии. – 1998. – Т.67.-№4. – С.376 –398.
2. 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.
3. Сафаров Р.З., Картоножкина О.И., Жармагамбетова А.К. Окисление циклогексана на полимермодифицированном ферроцианидном комплексе Mn, закрепленном на алюмосиликате // Известия НАН РК. Сер. хим. 2005. №3. С. 3-10.
4. Ауезханова А.С. Оксигенирование циклогексана и н-октана на полимерсодержащих нанесенных медных, кобальтовых и никелевых катализаторах. - Автореферат диссерт. кандидата хим. наук.-Алматы.-2010.

REFERENCES

1. Karasevich E.I., Kulikova V.S., Shilov A.E., Shtejman A.A. Uspehi himii. **1998**. 67. №4. 376 –398 (in Russ).
2. Selenova B.S., Tumabaev N.Zh., Moldabekov A.K., Toktabaeva F.M., Kartonozhkina O.I., Zharmagambetova A.K. Izvestija NAN RK. Ser. him. **2003**. №3. 72-78 (in Russ).
3. Safarov R.Z., Kartonozhkina O.I., Zharmagambetova A.K. Izvestija NAN RK. Ser. him. **2005**. №3. 3-10 (in Russ).
4. Auezhanova A.S. Dissert. kandidata him. nauk.-Almaty. **2010** (in Russ).

Ә.С. Әуезханова, С.Г. Мұхамеджанова, А.К. Жармагамбетова

ЖҰМСАҚ ЖАҒДАЙДА ЦИКЛОГЕКСАН МЕН Н-ОКТАНДЫ ТОТЫҚТЫРУДЫҢ БЕКІТІЛГЕН ПОЛИМЕРМОДИФИЦИРЛЕНГЕН КОБАЛЬТ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ

(«Д.В. Сокольский ат. органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.)

Кремний, алюминий және цинк тотыктарының бетінен бекітілген полимермодифицирленген кобальт катализаторлары синтезделген. Алынған жүйелер жұмсақ жағдайда циклогексан мен октанды тотықтыру барысында каталикалық белсенділікті көрсетеді. Реакция өнімдерінің шығымына полимерлі лиганд пен тасымалдағыш табиғатының әсері көрсетілді. Ен жоғары конверсия 7% Co-PVPD/SiO_2 катализаторында байқалып, ол және 48,5% құрайды.

A. Auyezhanova, S. Mukhamedzhanova, A. Zharmagambetova

SUPPORTED POLYMER- MODIFIED COBALT CATALYSTS FOR HYDROCARBON OXIDATION UNDER MILD CONDITIONS

JSC " D. Sokolskii Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, ", Almaty

Polymer-modified cobalt catalysts supported on the surface of silica, alumina and zinc oxide have been synthesized. The obtained systems showed catalytic activity in oxidation of cyclohexane and n-octane with hydrogen peroxide under mild conditions. The effect of the nature of the polymer ligands and the supports on the yield of the reaction products have been determined. The highest conversion is achieved in the presence of 7% Co/SiO_2 catalyst modified with polyvinylpyrrolidone (PVPD).