

*А.К. ЖАРМАГАМБЕТОВА., А.С. АУЕЗХАНОВА*

(АО «Институт Органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы)

## **НАНЕСЕННЫЕ НИКЕЛЬ-ПОЛИМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА И Н-ОКТАНА**

### **Аннотация**

Изучена каталитическая активность полигексаметиленгуанидин (ПГМГ)-модифицированных никелевых систем, закрепленных на оксиды ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ), в реакциях разложения пероксида водорода и окисления циклогексана и н-октана при температуре  $40^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении. Оптимальным носителем для создания никелевых каталитических систем является оксид кремния. Методом электронной микроскопии показано формирование наночастиц никеля размером 7-10 нм на поверхности оксидных носителей.

**Ключевые слова:** окисление, циклогексан, октан, разложение пероксида водорода, полимер, никелевые катализаторы.

**Тірек сөздер:** тотығу, циклогексан, октан, сутек асқын тотығының ыдырауы, полимер, никель катализаторлары.

**Key words:** oxidation, cyclohexane, octane, decomposition of hydrogen peroxide, polymer, nickel catalysts.

Оксигенирование углеводородов (алканы, алкены, ароматические углеводороды) является одним из наиболее важных способов преобразования нефтепродуктов в ценные химические товары. Во многих из этих процессах используются катализаторы на основе комплексов металлов для воздействия, как на скорость реакции, так и на селективность продукта [1-4]. Принципы «зеленой» химии, необходимость соблюдения норм экологической безопасности требуют замены существующих старых технологий на более эффективные альтернативы с использованием молекулярного кислорода, перекиси водорода или других легко доступных и экологически чистых окислителей [5, 6].

В настоящей работе представлены данные по изучению каталитической активности полимерсодержащих никелевых катализаторов, закрепленных на оксиды в реакциях окисления циклогексана и н-октана пероксидом водорода при температуре  $40^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении. Показаны результаты исследования образцов катализатора с применением просвечивающей электронной микроскопии.

### **Экспериментальная часть**

Роль полимера-модификатора выполняет водорастворимый полимер полигексаметиленгуанидин (ПГМГ). Введение пектина в состав нанесенных катализаторов способствует формированию на поверхности носителя наночастиц металлов активной фазы. В качестве носителей использованы синтетические сорбенты:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ . Катализаторы готовили последовательным закреплением полимера, а затем ионов никеля

( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) на поверхности носителя при комнатной температуре и постоянном перемешивании [7]. Содержание металла в катализаторе составляло 7%.

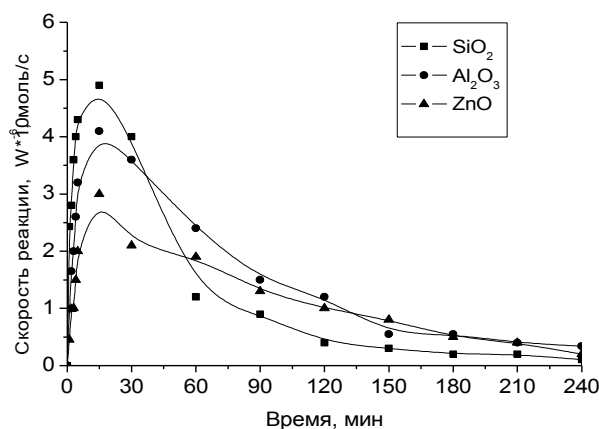
В качестве субстратов использовали циклогексан (ЦГ) и н-октан марки «х.ч.». Окислитель – 30%-ный водный раствор пероксида водорода марки «о.с.ч.». Концентрацию последнего определяли с помощью рефрактометра. Растворитель – ацетонитрил ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) марки «о.с.ч.». Он обладает слабощелочным характером, повышающим основность раствора, что препятствует полному распаду перекиси водорода.

Для проведения реакции окисления вначале в реактор вносилась навеска катализатора (0,03г), затем 5 мл ацетонитрила. Далее вводился субстрат (0,3мл) и окислитель. Перемешивание реакционной смеси осуществлялось с помощью магнитной мешалки. Температура проведения процесса  $40^\circ\text{C}$ , давление - атмосферное. Время проведения реакции для циклогексана – 4 ч, для н-октана - 6ч. Количество выделившегося кислорода определялось волюмометрически.

Качественный и количественный анализ продуктов реакции окисления проводили на хроматографе «Кристалл 2000М».

### Результаты и их обсуждение

Для изучения первоначальной активности разработанные катализаторы были протестированы в процессе разложения пероксида водорода при  $40^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении. Исследование скорости разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  показало, что катализаторы Ni-ПГМГ/носитель в зависимости от использованных носителей располагаются в ряд:  $\text{SiO}_2$  ( $4,9 \cdot 10^{-6}$  моль/с) >  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $4,1 \cdot 10^{-6}$  моль/с) >  $\text{ZnO}$  ( $3,0 \cdot 10^{-6}$  моль/с) (рис.1), что коррелирует с кислотностью носителей и их удельной поверхностью [8]. Возможно, полиоснование (ПГМГ) образует более прочные связи с оксидами, обладающими выраженными кислотными свойствами (оксид кремния).



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.

Рисунок 1 – Влияние носителя на скорость разложения пероксида водорода на 7% Ni-ПГМГ/носитель катализаторах

Полученные данные подтверждаются результатами исследования процесса окисления циклогексана. По данным хроматографического анализа, в процессе окисления ЦГ происходит селективное образование двух продуктов: циклогексанона (ЦОН) и циклогексанола (ЦОЛ). Наибольшая конверсия циклогексана достигается на никелевых катализаторах, нанесенных на оксид кремния (табл. 1). Выход продуктов окисления на каталитических системах, закрепленных на  $\text{SiO}_2$  почти в 2 раза выше, чем на  $\text{ZnO}$ .

При исследовании процесса окисления н-октана также обнаружено влияние природы носителя на свойства полимермодифицированных систем, но при более низких значениях конверсии и селективности (табл. 1).

Наименьшая конверсия н-октана по образованию кетонов наблюдается на системах, нанесенных на оксид цинка. Следует отметить, что селективность процесса образования кетонов практически не зависит от природы носителя, т.е. активные центры, осуществляющие процесс оксигенирования, на всех катализаторах имеют, по-видимому, близко строение, предположительно металл-полимерный комплекс. Носитель, вероятно, не участвует в процессе катализа, его роль сводится к фиксации полигексаметиленгуанидинового комплекса палладия с образованием гетерогенного катализатора.

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

Носитель	Продукты реакции		Конверсия, %	S <sub>кетон</sub> , %
	Σкетоны	Σспирты		
Циклогексан				
ZnO	14,9	4,7	19,6	76,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,0	7,8	35,8	78,2
SiO <sub>2</sub>	30,2	9,5	39,7	76,0
н-Октан				
ZnO	5,4	2,5	7,9	68,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,5	10,0	14,5	68,9
SiO <sub>2</sub>	8,1	4,1	12,2	66,4

Таким образом, на основании проведенных исследований оптимальным катализатором окисления циклогексана и н-октана является ПГМГ-содержащая никелевая система, нанесенная на оксид кремния.

Методом электронной микроскопии были исследованы исходные компоненты каталитической системы 7% Ni-ПГМГ/SiO<sub>2</sub> и отработанный в окислении катализатор. Образцы исследовались методом реплик с экстракцией, а также съемки на просвет с применением микродиффракции.

Оксид кремния представлен крупными агрегатами, составленными из частиц округлой (близкой к сферической) формы (Рис. 2, а). При введении полимера при малом увеличении (x24000) наблюдается обволакивание носителя плотными сгустками полимера (Рис. 2, б).

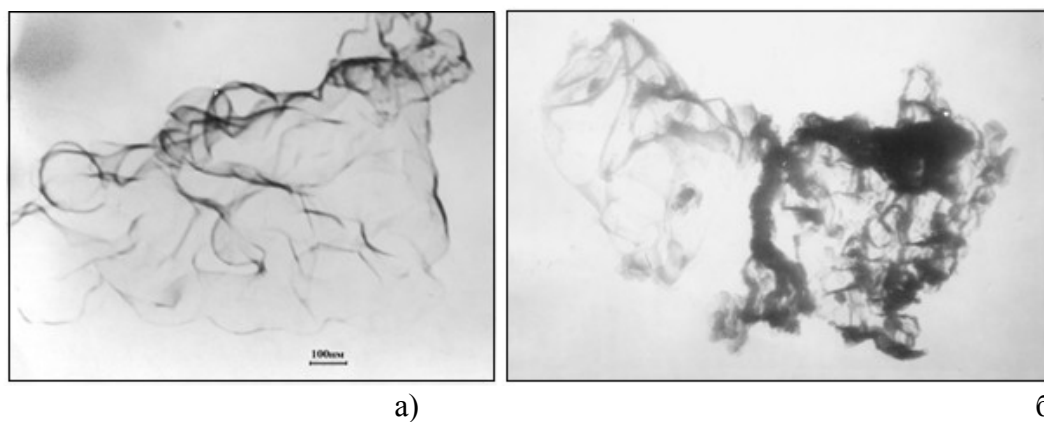


Рисунок 2 – Микрофотографии (ПЭМ) SiO<sub>2</sub> (а) и ПГМГ/SiO<sub>2</sub> (б)

При исследовании полной каталитической системы 7% Ni-ПГМГ/SiO<sub>2</sub> обнаружено обширное скопление агрегатов из плотных частиц округлой формы, размеры которого варьируют от 7 до 20 нм (Рис. 3, а).

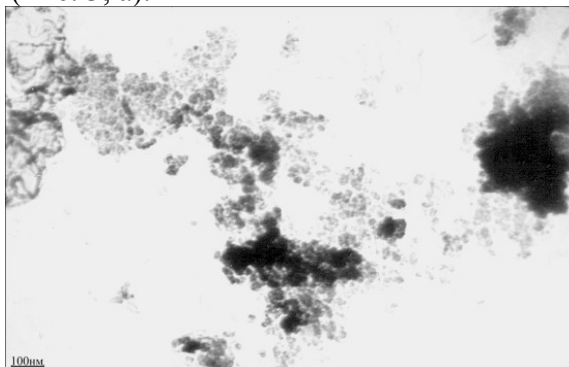


Рисунок 3 – Микрофотографии (ПЭМ) 7% Ni-ПГМГ/SiO<sub>2</sub>

Для 7% Ni-ПГМГ/SiO<sub>2</sub> катализатора были сняты ПЭМ микрофотографии отработанного образца (Рис. 4). При малом увеличении обнаружен плотный агрегат дендритного типа. Показано скопление полупрозрачных скрученных полимерных пленок округлой формы размером 40-50 нм, «разбросанных» по всей поверхности носителя. Вероятно, в процессе катализа происходит перестройка активных центров, что приводит к частичному разрыву связей полимера с поверхностью носителя и его скручиванию.

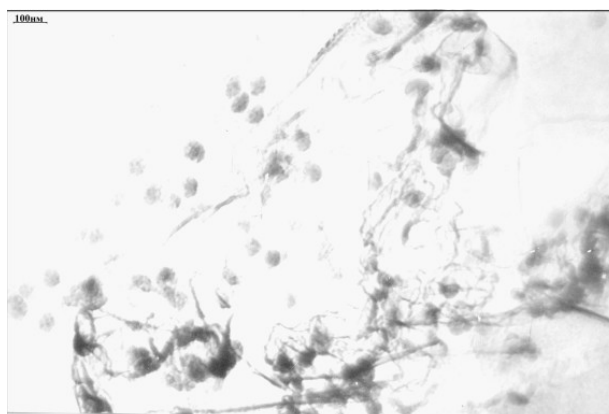


Рисунок 4 – Микрофотография (ПЭМ) отработанного 7% Ni-ПГМГ/SiO<sub>2</sub> катализатора

Таким образом, разработанные нанесенные ПГМГ-содержащие никелевые катализаторы показали каталитическую активность в реакциях разложения пероксида водорода и окисления циклогексана и н-ктана в мягких условиях. Данные просвечивающей электронной микроскопии свидетельствуют о закреплении ионов металлов и полимера на поверхности неорганического сорбента.

## ЛИТЕРАТУРА

1 *Караханов Э.А., Максимов А.Л., Рунова Е.А.* Создание супрамолекулярных металлокомплексных каталитических систем для органического и нефтехимического синтеза // *Успехи химии*. 2005. Т.74.№1. С.104-119.

2 *G. B. Shul'pin.* Metal-catalysed hydrocarbon oxidations // *C. R. Chimie*. 2003.№6. P. 163–178.

- 3 Lei Z., Han X., Hu Y., Wang R., Wang Y. Synthesis and Catalytic Oxidation Properties of Polymer-bound Cobalt Complexes. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. V.75. №8. P.1068-1074.
- 4 Auisssi A. Oxidation of Cyclohexane by Hydrogen Peroxide over Ammonium 12-molybdophosphate // *Malaysian Journal of Chemistry*. 2008. V.10. №1. P.32-38.
- 5 P.T.Anastas, M.M. Kirchoff. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry // *Acc. Chem. Res.* 2002. V.35. № 9. P. 686-694.
- 6 [James H. Clark](#). Green chemistry: today (and tomorrow) // *Green Chem.*, 2006. №8. P. 17-21.
- 7 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.
- 8 Жармагамбетова А.К., Селенова Б.С., Сафаров Р.З., Шаповалов А.А. Влияние кислотно-основных характеристик поверхности некоторых носителей на каталитические свойства полимер-ферроцианидного комплекса Mn(II) // *Известия НАН РК. Сер. хим.* 2006. №4. С. 21-24.

## REFERENCES

- 1 Karahanov Je.A., Maksimov A.L., Runova E.A. *Uspehi himii*, **2005**, 74, 1, 104-119 (in Russ.).
- 2 G. B. Shul'pin. *C. R. Chimi*, **2003**, 6, 163-178.
- 3 Lei Z., Han X., Hu Y., Wang R., Wang Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 75, 8, 1068-1074.
- 4 Auisssi A. *Malaysian Journal of Chemistry*, **2008**, 10, 1, 32-38.
- 5 P.T.Anastas, M.M. Kirchoff. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 9, 686-694.
- 6 [James H. Clark](#). *Green Chem.*, **2006**, 8, 17-21.
- 7 Safarov R.Z., Kartonozhkina O.I., Zharmagambetova A.K. *Izvestija NAN RK. Ser. him.*, **2005**, 3, 3-10 (in Russ.).
- 8 Zharmagambetova A.K., Selenova B.S., Safarov R.Z., Shapovalov A.A. *Izvestija NAN RK. Ser. him.*, **2006**, 4, 21-24 (in Russ.).

*A.K. Zharmagambetova, A.S. Auyezkhanova*

(JSC «D.V. Sokolskii Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry», Almaty)

SUPPORTED NICKEL-POLYMER CATALYSTS FOR PARTIAL OXIDATION

OF CYCLOHEXANE AND N-OCTANE

### Summary

The catalytic activity of polyhexamethylene guanidine (PHMG)-modified nickel catalysts fixed on oxides (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO) have been studied in reactions of hydrogen peroxide decomposition and oxidation of cyclohexane and n-octane at 40°C and atmospheric pressure. The optimum support for the synthesis of nickel catalysts was silica. The electron microscopy study showed formation of nickel nanoparticles of 7-10nm sizes on the surfaces of oxide supports.

**Key words:** oxidation, cyclohexane, octane, decomposition of hydrogen peroxide, polymer, nickel catalysts.

*Ә.Қ. Жармагамбетова, Ә.С. Әуезханова*

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

ЦИКЛОГЕКСАН МЕН ОКТАНДЫ ПАРЦИАЛДЫ ТОТЫҚТЫРУҒА АРНАЛҒАН  
БЕКІТІЛГЕН НИКЕЛЬ-ПОЛИМЕРЛІ КАТАЛИЗАТОРЛАР

**Резюме**

40°C және атмосфералық қысымда сутек тотығымен циклогексан мен октанды тотықтыру және  $H_2O_2$  ыдырау реакцияларында тасымалдағыштардың бетіне ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ) бекітілген полигексамети-ленгуанидинмен (ПГМГ) түрлендірілген никель жүйелердің каталитикалық белсенділігі зерттелген. Никель каталитикалық жүйелерді жасау үшін оңтайлы тасымалдағыш болып кремний тотығы саналады. Электрондық микроскопия арқылы өлшемі 7-10нм никель нанобөлшектерінің қалыптасуы анықталды.

**Тірек сөздер:** тотығу, циклогексан, октан, сутек асқын тотығының ыдырауы, полимер, никель ката-лизаторлары.

*Поступила 21.09.2013 г.*