

УДК 542. 943.7:546.215

А.К. ЖАРМАГАМБЕТОВА, А.С. АУЕЗХАНОВА, К.А. АЛТЫНБЕКОВА, С.В. ЕФРЕМОВА

ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПОЛИМЕРМОДИФИЦИРОВАННЫХ КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕМ НОСИТЕЛЕ

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

Изучены кобальтовые катализаторы, нанесенные на углеродсодержащий носитель с развитой поверхностью, полученный пиролизом из рисовой шелухи, в реакциях разложения H_2O_2 и окисления циклогексана и н-октана пероксидом водорода при 40°C и атмосферном давлении. Показано влияние природы полимера на активность разработанных систем. Оптимальным макролигандом для синтеза кобальтовых катализитических систем является поливинилпирролидон (ПВПД).

В связи со значительными успехами гомогенного катализа в моделировании ферментативных процессов, новых направлений в конструировании гетерогенных систем, работающих по принципу ферментов, в научной литературе появляется все больше исследований по взаимосвязи между гомогенным, ферментативным и гетерогенным металлокомплексным катализом. Металлоферменты, катализирующие многочисленные биохимические процессы, представляют собой высокомолекулярные соединения белковой природы, в состав активных центров которых входят ионы металлов. Высокая каталитическая активность таких систем определяется во многом структурным соответствием, сродством гибкого и подвижного биополимера к субстрату, что приводит к увеличению концентрации реагента вблизи активных центров. Предположение об аналогичном поведении комплексов металлов с макромолекулярными лигандами в каталитических процессах дало толчок к развитию целого направления в катализе по разработке катализаторов на основе полимерметаллических соединений, которые часто сочетают основные признаки гомогенных, гетерогенных и ферментативных систем[1-4].

Известно [5,6], что в кобальт входит в состав активных участков некоторых природных ферментов, на которых протекают различные окислительные процессы. В настоящей работе рассматриваются каталитические свойства полимерметаллических комплексов Co^{2+} (ПМК), закрепленных на углеродсодержащем носителе (УН), полученный пиролизом из рисовой шелухи [7] в реакции оксифункционализации циклогексана и н-октана пероксидом водорода.

Основное внимание уделено выявлению влияния природы полимера-модификатора на выход продуктов и селективность процесса.

Экспериментальная часть

Для приготовления полимерметаллических комплексов $Co(II)$ с содержанием активной фазы 7% были использованы водорастворимые полимеры - полигексаметиленгуанидин (ПГМГ), полиэтиленгликоль (ПЭГ), поливинилпирролидон (ПВПД), включающие азот- и кислородсодержащие функциональные группы, аналогичные входящим в состав природных ферментов. Полученные ПМК закрепляли на углеродсодержащем носителе (УН), полученный пиролизом рисовой шелухи [7] и обладающий высокой удельной поверхностью ($856,0\text{ m}^2/\text{г}$) и сорбционной способностью. Для сравнения была синтезирована 7% Co/UH система без полимера. Катализаторы готовили по разработанной ранее методике [8,9].

Для проведения реакции окисления 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 (CH_3CN) марки «о.с.ч.».

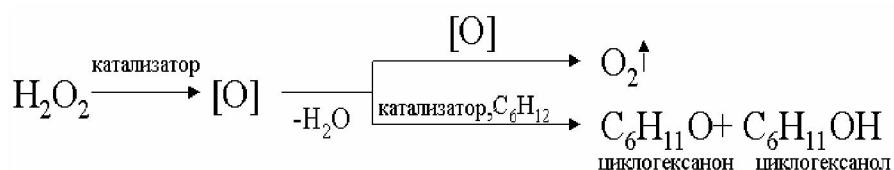
Процесс оксигенирования проводили в стеклянном термостатированном реакторе при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки, в атмосфере воздуха при $T=40^\circ\text{C}$. В сосуд помещали 5мл ацетонитрила, 0,3мл субстрата. Навеска катализатора – 0,03г. Пероксид водорода вводили в реакционную смесь одновременно с субстратом в виде 30%-ного водного раствора (0,9 мл).

Длительность реакции 4 часа для ЦГ и 6 часов для н-октана.

Продукты реакции окисления анализировали методом ГЖХ на стальной хроматографической колонке длиной 2м и внутренним диаметром 3мм, заполненной 15% карбовакс-20М на хроматоне N-AW-DMCS.

Результаты и их обсуждение

Окисление циклогексана пероксидом водорода включает две параллельные конкурирующие реакции: а) каталитическое окисление углеводорода активированным кислородом с образованием целевых продуктов; б) стехиометрическое разложение H_2O_2 на воду и неактивный молекулярный кислород, который выходит из системы в виде газа. Окисление н-октана протекает аналогично.



Разработанные каталитические системы проявили достаточную активность в реакции разложения пероксида водорода. Наибольшая скорость выделения кислорода наблюдается на 7%Со-ПВПД/УН системе и составляет $6,0 \cdot 10^{-6}$ моль/с (рисунок 1).

Максимальное количество кислорода образуется также на 7%Со-ПВПД/УН – 61,0мл (рисунок 2). Объем O_2 , выделившегося при разложении H_2O_2 на нанесенном кобальтовом катализаторе, приготовленном без полимера, незначителен и составляет 30 мл.

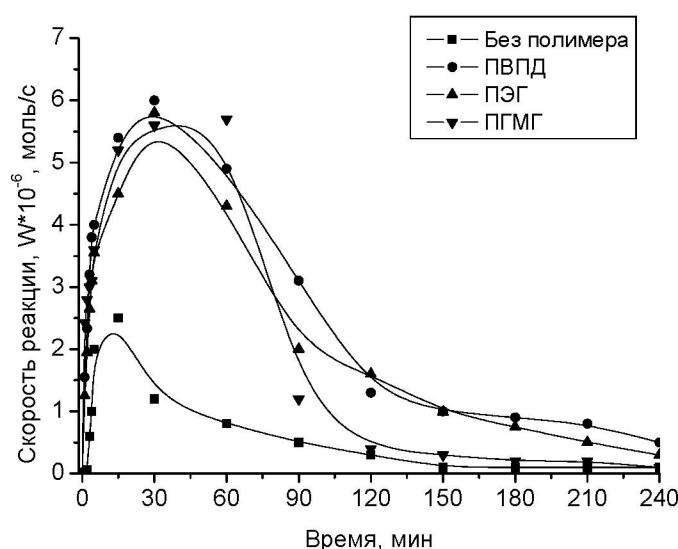


Рис. 1. Изменение скорости разложения пероксида водорода на кобальтовых катализаторах,

модифицированных различными полимерами

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.

Окисление циклогексана (ЦГ) пероксидом водорода проводилось в стандартных условиях ($[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $C_6H_{12} - 0,3$ мл, $m_{кат} = 0,03$ г, $CH_3CN - 5$ мл, $T=40^\circ C$, $P = 1$ атм, 240мин). Продукты реакции окисления циклогексана пероксидом водорода анализировались хроматографически. Было показано, что в процессе окисления образуется только смесь двух соединений, часто называемых в литературе КА-ойл: циклогексанона и циклогексанола, т.е. селективность по КА-ойлу составляет 100%.

Максимальная конверсия циклогексана после 4-х часов достигается на кобальтовом катализаторе, модифицированном ПВПД, и составляет 48,0% (рисунок 3).

По влиянию на селективность (S) полимеры в катализаторе 7%Со-полимер/УН располагаются в следующий ряд: ПВПД (S=73,4%) > ПЭГ (S=70,5%) > ПГМГ (S=68,8%). Система, приготовленная без обработки носителя полимером (7%Со/УН), проявила низкую каталитическую активность.

Таким образом, введение полимера в катализатор способствует улучшению каталитических свойств синтезированных систем.

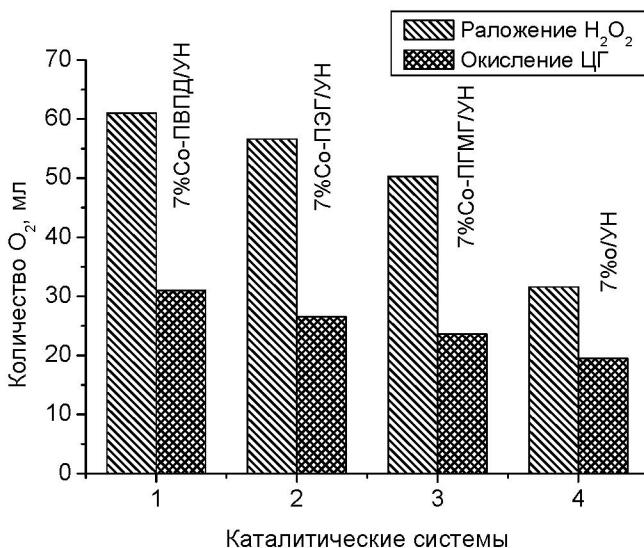


Рис. 2. Количество выделившегося кислорода при разложении H_2O_2 и окислении циклогексана на синтезированных системах.

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.

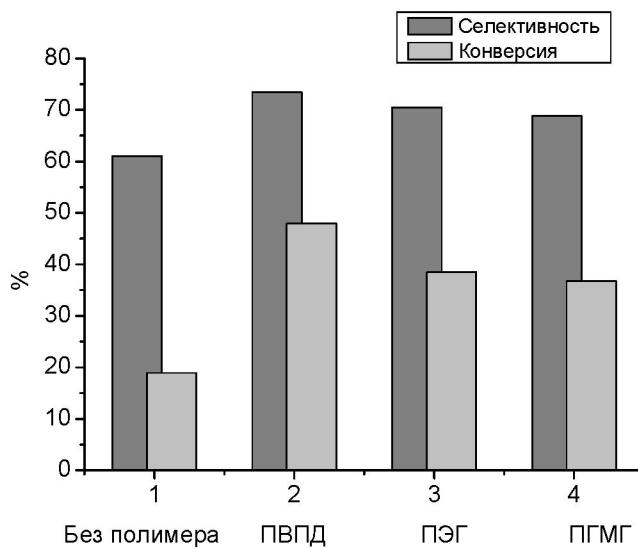


Рис. 3. Зависимость конверсии ЦГ и селективности по циклогексанону от природы полимера на 7%Со-полимер/УН катализаторе

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

Полученные данные указывают на то, что исследуемые катализаторы активны как в пероксидном процессе разложения H_2O_2 , так и в реакции каталитического окисления циклогексана в мягких условиях. Оптимальным катализатором из всех изученных нанесенных кобальтовых катализаторов является система, модифицированная поливинилпирролидоном.

Кatalитическое окисление алканов позволяет в мягких условиях получать ценные химические кислородсодержащие соединения. Использование в качестве сырья доступных парафиновых углеводородов повышает экономическую эффективность процессов синтеза дорогостоящих спиртов, кетонов и альдегидов.

Катализаторы 7%Со-полимер/УН, где полимер – ПВПД, ПЭГ или ПГМГ, были протестированы в процессе окисгенирования менее реакционноспособного линейного углеводорода – н-октана (рисунок 4).

Ранее при исследовании железных и медных катализаторов было показано [10], что накопление продуктов окисления н-октана продолжается в течение 6-и часов контактного времени, а затем прекращается. После 8-и часов селективность процесса снижается, поэтому оксигенирование проводилась в течение шести часов.

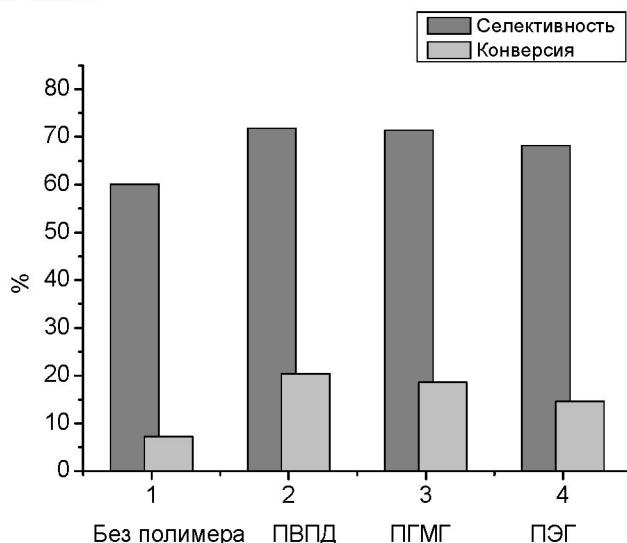


Рис. 4. Зависимость конверсии н-октана и селективности по сумме кетонов от природы полимера на 7%Со-полимер/УН катализаторе

Условия опыта: $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $C_6H_{12} = 0,3$ мл, $m_{\text{кат}} = 0,03$ г, $CH_3CN = 5$ мл, $T = 40^\circ C$, $P = 1$ атм, 360мин.

Продуктами реакции являлись преимущественно кетоны и незначительное количество спиртов. Образование карбоновых кислот и других побочных соединений не наблюдалось (отсутствие RCOOH подтверждалось методом ИКС).

Исследование показало, что н-октан обладает значительно меньшей реакционной способностью по сравнению с циклогексаном. По влиянию на активность полимеры в катализаторе 7%Со-полимер/УН располагаются: ПВПД > ПГМГ > ПЭГ. Наименьшая конверсия наблюдается на системе, приготовленной без полимера. Наличие в катализаторах макромолекулярных лигандов, вероятно, способствует, как и в случае биополимеров, «настройке» ПМК на субстрат и, за счет гидрофобных взаимодействий полимерных цепей с н-октаном, повышению концентрации окисляемого углеводорода вблизи активных центров - ионов кобальта.

Таким образом, разработаны полимермодифицированные, нанесенные на углеродсодержащий носитель, кобальтовые катализаторы, проявляющие высокую активность и селективность в реакции оксигенирования углеводородов пероксидом водорода в мягких условиях. Оптимальным катализатором селективного окисления циклогексана и н-октана пероксидом водорода при $40^\circ C$ и атмосферном давлении является 7%Со-ПВПД/УН. Конверсия циклогексана на данной системе достигает 48,0%, селективность по циклогексанону – 73,4%. Степень превращения н-октана – 20,4%, селективность по сумме кетонов – 71,8%.

ЛИТЕРАТУРА

- Помогайло А.Д. Катализ иммобилизованными комплексами. М.: Наука, 1991. - 448 с.
- Duff D.G., Mallat T., Schneider M., Baiker A. Catalysts derived from polymer-stabilised colloidal platinum: effects of support and calcination on the catalytic behaviour //Appl.Catal. A.General.-1995.-Vol.133.-P.133-148.
- Sherrington D. Polymer-supported metal complex oxidation catalysts//Pure&Appl. Chem., -1988. -Vol. 60. -PP.401-414.
- Рамазанов Д. Н., Клюев М. В. Окисление циклогексана пероксидом водорода в присутствии комплексов меди (II). Вестник Ивановского государственного университета. Серия «Естественные, общественные науки». Выпуск 2. «Биология. Химия. Физика». 2008. -33с.
- Matsushita Y., Matsui T., Sugomoto K. Cobalt(II) Porphyrin-Catalyzed Oxidation of Olefins to Ketones with Molecular Oxygen and Triethylsilane in 2-Propanol //Chem. Lett.-1992.-Vol.-P.1381.
- Lyons J.E., Ellis Jr.P.E., Myers Jr.H.K. Halogenated Metalloporphyrin Complexes as Catalysts for Selective Reactions of Acyclic Alkanes with Molecular Oxygen //J. Catal.-1995.-Vol.155.-P.59-73.

-
7. Ефремова С. В., Сухарников Ю. И., Бунчук Л. В., Джусупов С. А., Корабаев А. С. Переработка рисовой шелухи с получением новых материалов полифункционального назначения //V Международная конференция "Сотрудничество для решения проблемы отходов".-Харьков, 2008.-С.225-229.
8. Предпатент РК №13987, опубликовано бюлл. №2 16022004г. Катализатор для окисления циклогексана до циклогексанола. Тумабаев Н.Ж., Молдабеков А.К., Селенова Б.С., Картоночкина О.И., Токтабаева Ф.М., Жармагамбетова А.К.
9. Предпатент РК №17534. Катализатор для получения циклогексанона /Юмаров Д.Т., Жармагамбетова А.К., Алтынбекова К.А.; опубл 14.07.06, Бюл. № 7.
10. Сафаров Р.З. Окисление алканов на наноразмерных Mn-Fe полимерсодержащих катализаторах.- Автoref. дис-сергт. кандидата хим. наук.-Алматы.-2008.

Жармагамбетова А.К., Әuezханова А.С. Алтынбекова К.А., Ефремова С.В.

**ҚҰРАМЫНДА КӨМІРТЕГІ БАР ТАСЫМАЛДАҒЫШҚА ОТЫРҒЫЗЫЛҒАН ПОЛИМЕРМЕН
ТҮРЛЕНДІРЛГЕН КОБАЛЬТ КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ ҚАТЫСЫМЕН КӨМІРСУТЕКТЕРДІ
ТОТЫҚТАРЫУ**

Күріш қабығынан пиролиз арқылы алынған, құрамында көміртегі бар және беттік қабаты жақсы дамыған тасымалдағышқа отырғызылған кобальт катализаторлары H_2O_2 ыдырау және циклогексан мен n-октанды сутек асқын тотығымен $40^{\circ}C$ және атмосфералық қысымда тотықтыру реакцияларында зерттелді. Жасалған жүйелердің белсенділігіне полимер табиғатының әсері көрсетілген. Кобальтты катализитикалық жүйелердің синтезі үшін онтайлы макролиганд поливинилпирролидон (ПВПД) болып саналады.

Zharmagambetova A.K., Auezhanova A.S., Altymbekov A.K.A., Yefremova S. V.

**HYDROCARBON OXIDATION ON POLYMER-MODIFIED COBALT CATALYSTS IMMOBILIZED
ON CARBON-CONTAINING SUPPORT**

Cobalt catalysts supported on carbon-containing sorbent with the high specific surface area obtained by rice husk pyrolysis have been studied in the reactions of H_2O_2 decomposition and oxidation of cyclohexane and n-octane with hydrogen peroxide at $40^{\circ}C$ and atmospheric pressure. The effect of the polymer nature on the activity of the developed catalysts has been shown. Optimal macroligands for the synthesis of cobalt catalysts was polyvinylpyrrolidone (PVPD).