

УДК 542.941.7:547.36:547.3

Б.С. СЕЛЕНОВА

РАЗРАБОТКА СПОСОБА НАНЕСЕНИЯ ФЕРРОЦИАНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИМЕРОМ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Исследовано влияние способа приготовления нанесенных полимер-ферроцианидных комплексов переходных металлов на глубину разложения пероксида водорода и на селективность выхода продуктов окисления циклогексана. Установлено, что наилучшие катализитические свойства проявляет $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{ПГМГ}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ система, приготовленная одновременным введением исходных солей на модифицированную полигексаметиленгидридом (ПГМГ) поверхность оксида алюминия.

Одним из способов получения эффективных, селективных и легкоотделяемых технологических катализаторов для многотоннажных процессов органического и нефтехимического синтеза является нанесение растворимых металлокомплексов на неорганические матрицы [1-3].

Имплантация металлокомплексов в прочные и эластичные гранулы, порошки, волокна или мембранны, легко отделяемые от реакционной массы и используемые многократно подобно типичным гетерогенным катализаторам, является наиболее практичным решением поставленной задачи. Параллельно с этим решаются также такие важные проблемы, как повышение эффективности гомогенных катализаторов за счет того, что их концентрация не лимитирована растворимостью.

Часто таким путем удается повысить температурный интервал процесса до технологически приемлемого (гомогенные катализаторы, как правило, активны при температурах ниже 100°C). Иммобилизованные катализаторы наследуют лучшую воспроизводимость гомогенных, тогда как структура поверхности гетерогенных катализаторов (и следовательно, число и природа активных центров) сильно зависят от метода приготовления катализатора и его последующей обработки.

В исследовательской практике наиболее распространенными являются следующие материалы для иммобилизации активных металлокомплексов: макромолекулы (полимеры), ионообменные смолы и твердые субстраты (алюмоシリкаты, оксиды и т.п.) [4-6].

В настоящей работе сообщается о разработке способа синтеза полигексаметиленгидридин

(ПГМГ) – ферроцианидных комплексов переходных металлов, нанесенных на оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и о поведении полученных катализаторов в реакции парциального окисления циклогексана пероксидом водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанесенные полимер – ферроцианидные катализаторы готовились по методике [7,8]. Приготовление катализаторов проводилось при комнатной температуре и постоянном перемешивании на магнитной мешалке.

Приготовление нанесенных полимер-ферроцианидных комплексов меди осуществляли тремя различными способами (А, Б, В), отличающимися последовательностью добавления активной фазы:

А) Данный катализатор далее обозначается как ПГМГ/носитель + $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В водную суспензию носителя при комнатной температуре и постоянном перемешивании добавляется водный раствор полимера. Затем полученная смесь перемешивается еще 2 часа. После адсорбции полимера на носитель, одновременным прикреплением вносятся водные растворы хлорида меди и ферроцианида калия.

Б) ПГМГ/носитель + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + CuCl_2 . Подготовка носителя и адсорбция полимера осуществляются, как и в предыдущем случае. Затем на обработанный полимером носитель, сначала вносится ферроцианид калия, и после формирования на поверхности подложки полимер-ферроцианидного комплекса калия, вносится раствор CuCl_2 , при этом внешнесферный катион калия заменяется катионом меди .

Таблица 1. Влияние способа формирования полимер – ферроцианидного комплекса меди на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на активность катализатора при окислении циклогексана пероксидом водорода

Катализатор	Конверсия циклогексана, %	Выход продуктов, %		Селективность, %	
		ЦОН	ЦОЛ	ЦОН	ЦОЛ
ПГМГ/носитель + $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	47,0	26,0	20,8	55,4	44,5
ПГМГ/носитель + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + CuCl_2	31,6	19,3	11,8	62,1	37,9
ПГМГ/носитель + CuCl_2 + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	38,5	16,5	21,7	43,1	56,8

В) ПГМГ/носитель + CuCl_2 + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ катализатор готовится аналогично предыдущему, но последовательность нанесения активных компонентов менялась, сначала вводился хлорид меди, а затем добавлялся раствор ферроцианида калия.

Каталитическую активность приготовленных катализаторов изучали в реакциях разложения пероксида водорода и окисления циклогексана волюметрическим методом. Реакции проведены в жидкой фазе в среде органического растворителя (ацетонитрил) в стационарных условиях.

ГЖХ анализ продуктов реакции окисления проводили на хроматографе «ЛХМ-80М» с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме. Использовали колонку из нержавеющей стали длиной 3 м и диаметром 3 мм, наполненную хроматоном N/W-DMCS с активной фазой 15% Carbowax-20M.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано [9], что полимерметаллический комплекс $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ +ПГМГ осуществляет окисление циклогексана в мягких условиях. Однако, выход кислородсодержащих продуктов на нем невысок. Основным его недостатком является неразвитая поверхность. Кроме того, получаемая с ПГМГ соль характеризуется близким к стереохиометрическому составу комплексом, что практически исключает возможность варьирования процентного содержания активной фазы в катализаторе. В $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ +ПГМГ содержание суммы металлов достигает 24,9%. Поэтому разрабатывались способы нанесения полимер-ферроцианидных комплексов на поверхность оксида алюминия для конструирования каталитических систем, способных осуществлять окисление циклогексана с большими выходами целевых продуктов при

меньшем содержании активных компонентов.

Приготовленные нанесенные полимер-ферроцианидные комплексы меди изучались в жидкофазном окислении циклогексана пероксидом водорода, в среде ацетонитрила при атмосферном давлении и температуре 40°C. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

Показано, что способ приготовления катализатора влияет на его свойства. Наибольшую активность проявляет катализатор, приготовленный (ПГМГ/носитель + $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) одновременным внесением растворов исходных солей в водную суспензию модифицированного полимером носителя (таблица 1). Вероятно, при таком способе мгновенно образуется комплекс состава, соответствующего полимер-ферроцианиду меди, который, сорбируясь на поверхность носителя, взаимодействует с полимером, формируя однородные клубки полимер-металлического комплекса ($\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{ПГМГ}$). При последовательном введении компонентов активной фазы катализатора в водную суспензию модифицированного полимером оксида алюминия на поверхности носителя формируются смешанные соли состава $\text{K}_n\text{Cu}_m[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{ПГМГ}$.

Таким образом, найден оптимальный вариант методики приготовления нанесенных полимер-ферроцианидных комплексов, заключающийся в одновременном внесении компонентов активной фазы катализатора на поверхность модифицированного полимером носителя. Далее, для сравнения каталитических свойств аналогичным путем были приготовлены нанесенные полимер-ферроцианидные комплексы калия из ферроцианида калия и трехвалентного железа из FeCl_3 .

Изучение каталазной активности приготовленных нанесенных комплексов (рисунок 1) в реакции распада пероксида водорода показало, что на скорость реакции влияет природа внешнесферного катиона. Так, наибольшей активнос-

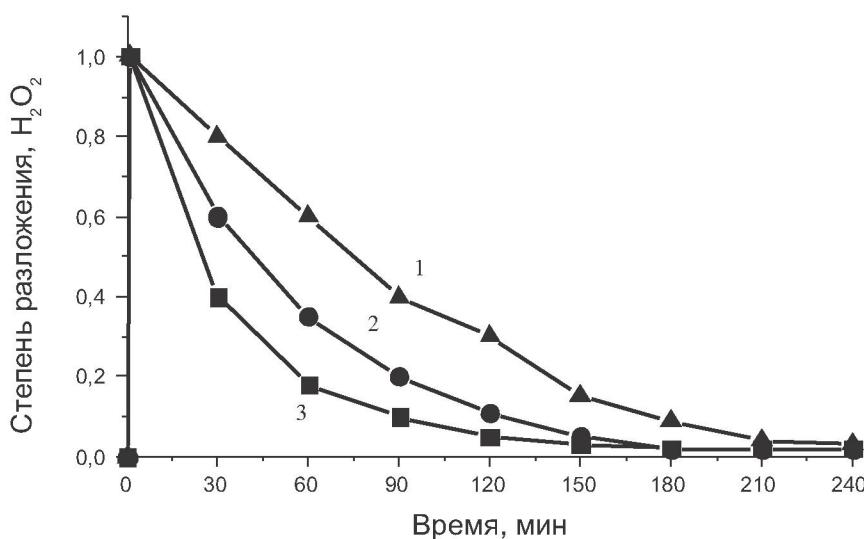


Рис. 1. Кинетические кривые разложения H_2O_2 в присутствии нанесенных полимер-ферроцианидных комплексов различных металлов: 1- $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{ПГМГ}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2- $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot \text{ПГМГ}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3- $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{ПГМГ}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Таблица 2. Каталитическая активность нанесенных ферроцианидных и полимер-ферроцианидных комплексов различных металлов в окислении циклогексана пероксидом водорода

Катализатор	Содержание металла в расчете на массу носителя, %	Конверсия циклогексана, %
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{ПГМГ}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	10	17,8
$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + \text{ПГМГ}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	10	26,0
$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{ПГМГ}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	10	47,1

тию обладает нанесенный полимерный комплекс ферроцианида меди.

Эта же система характеризуется оптимальным превращением циклогексана при его окислении H_2O_2 до циклогексанола и циклогексанона с соотношением близким к 1:1 (таблица 2). По степени уменьшения конверсии субстрата катализаторы располагаются в ряд: полимер-ферроцианидные комплексы $\text{Cu} > \text{Fe} > \text{K}$.

Таким образом, в результате исследования нанесенных полимер-ферроцианидных комплексов был найден оптимальный катализатор ($\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{ПГМГ}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), позволяющий проводить окисление циклогексана (рисунок 2) в мягких условиях до соответствующих спирта и кетона.

В дальнейшем задача состояла в определении оптимальных технологических параметров процесса окисления циклогексана и влиянии раз-

личных факторов на каталитическую активность нанесенного полимер-ферроцианидного комплекса меди.

С целью изучения влияния количества активной фазы в нанесенных полимер-ферроцианидных комплексах на характеристики окисления циклогексана были приготовлены катализаторы с содержанием суммы металлов ($\text{Cu}+\text{Fe}$) от 1 до 10% в расчете на массу носителя. Анализ полученных результатов показал, что с ростом содержания активной фазы от 1 до 5% конверсия циклогексана увеличивается (рисунок 3). Дальнейшее повышение процентного содержания ферроцианида меди от 5 до 10% практически не влияет на выход продуктов окисления.

Известно, что одной из наиболее важных характеристик катализаторов является их стабильность. Косвенным доказательством стабильной работы катализатора является возможность ис-

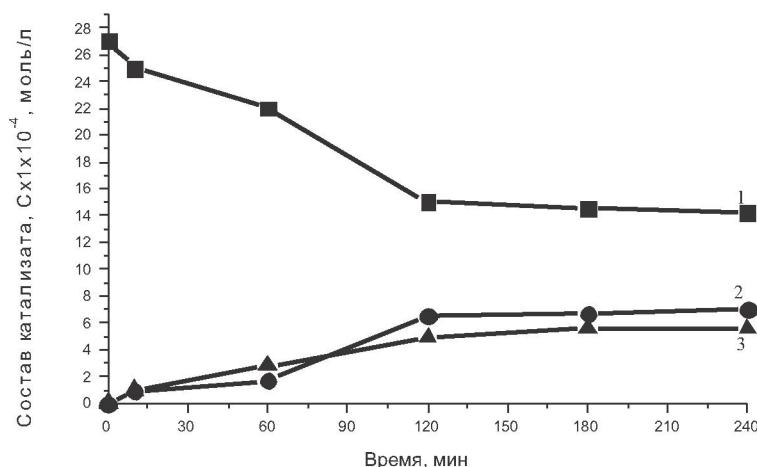


Рис. 2. Изменение во времени состава катализата окисления циклогексана пероксидом водорода на 10% $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ +ПГМГ/γ- Al_2O_3 : 1 – циклогексан; 2 – циклогексанон; 3 – циклогексанол

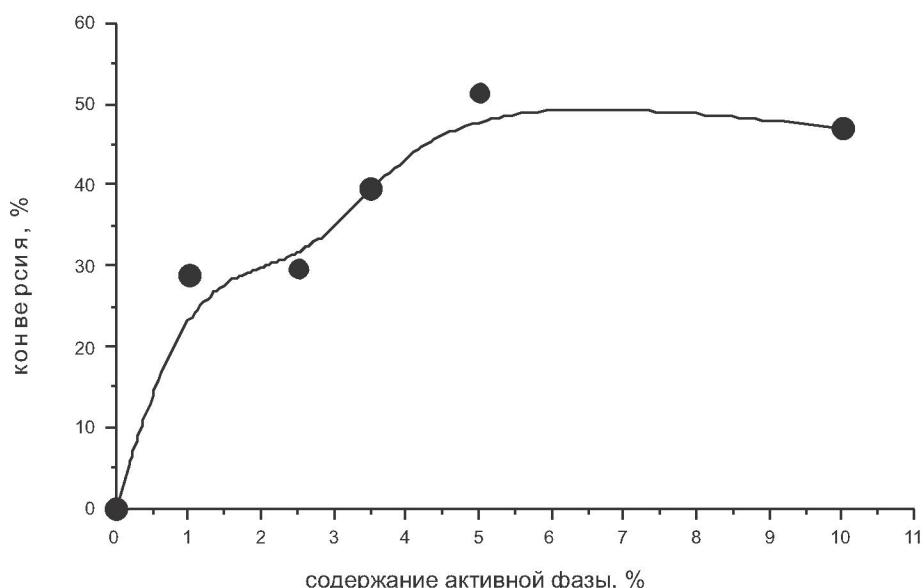


Рис. 3. Влияние содержания суммы металлов ($\text{Cu}+\text{Fe}$) в $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ +ПГМГ/γ- Al_2O_3 на степень окисления циклогексана

пользования одной и той же его навески многократно.

Нами были проведены серии опытов по исследованию стабильности катализаторов с 5%-ным и 10%-ным содержанием активной фазы. Из экспериментальных данных (рисунок 4) следует, что при 7-кратном проведении процесса на одной и той же навеске 5% $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ +ПГМГ/γ- Al_2O_3 катализатора выход продуктов (сумма спирта и кетона) уменьшается на 50% от первоначального. При этом число каталитических циклов (TON) на 1 атом металла (сумма железа и меди) составляет 185. Тогда как на катализато-

ре с 10%-ным содержанием активной фазы выход продуктов при его 16-кратном использовании уменьшается всего на 33% от его первоначального.

Число каталитических циклов при этом достигает 555. Причем, ход кривой указывает на то, что катализатор не исчерпал своих ресурсов.

Полученные результаты можно объяснить тем, что по мере введения новых порций циклогексана в реакцию увеличивается, вероятно, число активных центров, участвующих в процессе окисления за счет находящихся внутри ПМК. Это возможно из-за гибкости и подвижности по-

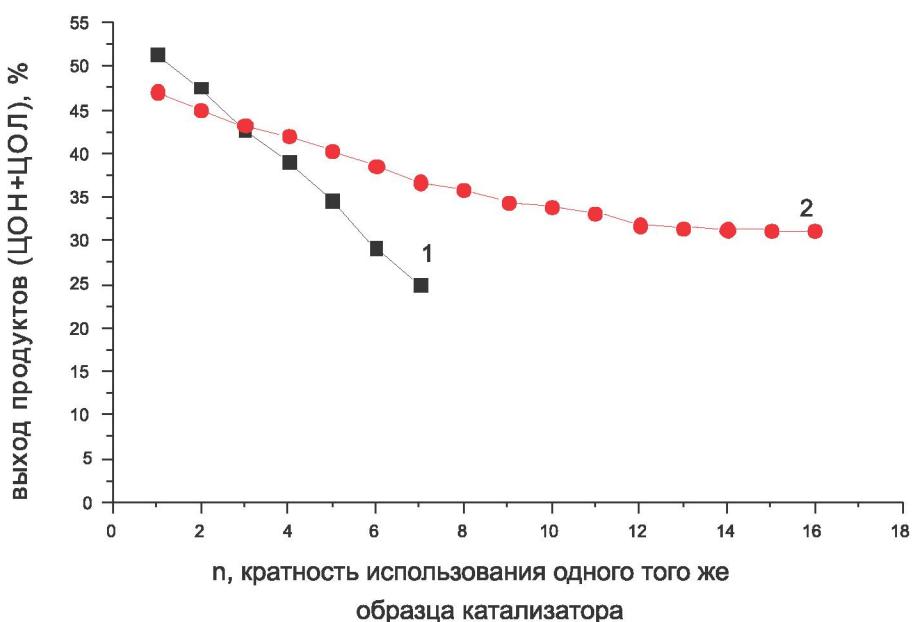


Рисунок 4. Стабильность $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]+\text{ПГМГ}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов с различным содержанием активной фазы, при многократном использовании: 1-5% $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]+\text{ПГМГ}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2-10% $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]+\text{ПГМГ}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

лимерных цепей и набухания полимер-ферроцианидного комплекса меди в результате накопления в реакционной среде воды, образующейся при разложении H_2O_2 . Вода является хорошим растворителем для ПГМГ, способствуя изменению конформационного состояния клубков полимерметаллических комплексов, их заметному набуханию и облегчению доступа молекул циклогексана к активным центрам.

Таким образом, разработан способ получения нанесенных полимер-ферроцианидных комплексов и определено влияние различных факторов на катализитическую активность данных систем в окислении циклогексана пероксидом водорода.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. – М.: Мир, 1980. -488с.
- 2 Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. – М.: Наука, 1986. – 303 с.
- 3 Помогайло А.Д. Катализ гетерогенизированными металлокомплексами: достижения и перспективы // Кинетика и катализ. -2004.-Т.45, №1.- С. 67-114.
- 4 Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
- 5 Мишра Г.С., Кумар А. Селективное окисление линейных алканов комплексом ванадия (VO^{2+}) с основанием Шиффа (1,4-бис(аминосалицил)-фениленом), закрепленным на модифицированном силикагеле //Кинетика и катализ. – 2004. – Т. 45, № 3. – С. 420-425.

6 Anisia K.S., Kumar A. Oxidation of n-heptane with molecular oxygen using heterogeneous catalyst formed by covalently binding [1,2-bis(salicylidene amino)-phenylene] zirconium complex to modified silica gel //Journal of Molecular Catalysis A: Chem. – 2004. – Vol. 219. – P. 319-326.

7 Селенова Б.Г. Синтез и катализитические свойства закрепленных палладий и кобальт полимерных соединений. – Автореферат диссерт.кандидата хим. наук: Алматы, 1999.

8 Курманбаева И.А. Наноструктурные нанесенные на оксиды палладий-полимерные катализаторы для селективного гидрирования ацетиленовых спиртов и хлорсодержащих производных диоксинов: автореф. канд. хим. наук: Алматы, 2003. – 30 с.

9 Тұмабаев Н.Ж. Катализаторы на основе полимер-ферроцианидных комплексов для парциального окисления циклогексана пероксидом водорода: автореф. канд. хим. наук: Алматы, 2005. – 30 с.

Резюме

Аудыспалы металдардың бекітілген полимер-ферроцианидті комплекстерін дайындау әдістерінің сутек асқын тотығының ыдырау тереңдігі және циклогександы тотықтыру процесінің талғамдылығы мен өнімдер шығымына әсері зерттелген. Процестің ең жақсы көрсеткіштері полимермен модифицирленген алюминий тотығының бетіне бастапқы тұздарды бірмезгілде енгізу арқылы дайындалған $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{ПГМГ}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатор қатысында жүзеге асатыны анықталған.

Институт органического катализа
и электрохимии имени Д.В.Сокольского,
г.Алматы

Поступила 7.05.2009 г.