

Б. С. СЕЛЕНОВА

НАНЕСЕННЫЕ ПОЛИМЕРМОДИФИЦИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ Н-АЛКАНОВ

(Представлена академиком НАН РК Г. Д. Закумбаевой)

Исследованы катализитические свойства ферроцианидных комплексов марганца (II), меди (II) и хрома (III), модифицированных линейными азот- и кислородсодержащими полимерами, нанесенными на оксиды. Показано, что на характер протекания процесса оказывают влияние природа макролиганда (функциональные группы), носителя (кислотно-основные свойства, площадь поверхности) и субстрата (длина цепи линейного углеводорода). Синтезированные полимер-содержащие катализаторы проявляют активность в реакциях окисления относительно инертных линейных C_6-C_{10} углеводородов пероксидом водорода в мягких условиях ($40^{\circ}C$, атмосферное давление).

Углеводороды нефти являются важной сырьевой базой для нефтехимической и химической промышленности. Большинство промышленно важных продуктов, таких как спирты, альдегиды, кетоны, жирные кислоты, можно получать путем окислительной функционализации углеводородов, являющихся основной составляющей нефти и природного газа [1-3].

В плане развития химической промышленности, получивший название «Technology Vision 2020: The Chemical Industry», представленном крупнейшими химическими ассоциациями США, а также Промышленной секцией Европейского каталитического общества самыми важными направлениями указаны разработки новых катализаторов селективного окисления алканов, олефинов и ароматических углеводородов и новых технологий получения промышленно значимых продуктов при более низких показателях температуры и давления.

Поэтому разработка активных, избирательных и более технологичных катализаторов получения кислородсодержащих соединений из углеводородов остается актуальной проблемой [4-6].

В настоящей работе исследованы катализитические свойства ферроцианидных комплексов марганца (II), меди (II) и хрома (III), модифицированных линейными азот- и кислородсодержащими полимерами, нанесенных на алюмосиликат. Окислительные превращения циклогексана и н-алканов пероксидом водорода изучали при низких температурах и атмосферном давлении.

Экспериментальная часть

Нанесенные катализаторы готовили методом адсорбции из расчета 3%-ого содержания активной фазы (атомов переходных металлов) на подложке. В качестве носителей использовали

алюмосиликат марки Siral-40 (с содержанием 40% SiO_2). Состав приготовленных катализаторов можно обозначить как $M_n[Fe(CN)_6]_m \cdot P/Siral-40$; где M – металл, P – полимер. Методика приготовления катализаторов описана в работе [7].

Окисление алканов проводили на волюметрической установке. Температуру варьировали от 25 до $40^{\circ}C$, давление – атмосферное. Время реакции – 4 часа (для циклогексана) и 6 часов (для н-алканов). Катализат анализировали методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ).

Результаты и их обсуждение

В отличие от линейных парафинов, продуктами окисления которых является большое количество региоизомеров кетонов и спиртов, альдегиды и карбоновые кислоты, оксигенирование циклогексана приводит к накоплению только двух продуктов: циклогексанона и циклогексанола, что позволяет использовать его для моделирования процессов оксифункционализации алканов [4].

Изучение катализитической активности приготовленных нанесенных комплексов (табл. 1) в реакции окисления циклогексана показало, что на выход продуктов и селективность процесса влияет природа внешнесферного катиона. Так, наибольшей активностью обладает нанесенный полимерный комплекс ферроцианида марганца. По степени уменьшения активности катализаторы располагаются в ряд: полимер-ферроцианидные комплексы $Mn > Cu > Cr$.

Таким образом, в результате исследования нанесенных полимер-ферроцианидных комплексов был найден оптимальный катализатор ($3\%Mn_2[Fe(CN)_6] \cdot \text{ПГМГ}/Siral-40$), позволяющий проводить окисление циклогексана в мягких условиях до соответствующих спирта и кетона.

Таблица 1. Каталитическая активность 3% нанесенных полимер-ферроцианидных комплексов различных металлов в окислении циклогексана пероксидом водорода

Катализатор	Конверсия циклогексана, %	Состав катализата (ГЖХ), %	
		Ц-ОН	Ц-ОЛ
$\text{Cr}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + \text{ПГМГ} / \text{Siral-40}$	23,3	17,4	5,9
$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{ПГМГ} / \text{Siral-40}$	31,2	11,9	19,3
$\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{ПГМГ} / \text{Siral-40}$	47,3	38,8	8,5

Для выяснения влияния природы полимера на свойства катализатора были синтезированы катализаторы с различными макролигандами с последующим тестированием их в процессе окисления циклогексана. Использованные полимеры (полидиметилдиаллиламмония хлорид (ПДМДА-АХ), полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ), поливинилпирролидон (ПВПД), полиэтиленгликоль (ПЭГ-1000)) включали азот- и кислородсодержащие функциональные группы, аналогичные входящим в состав природных ферментов. В результате экспериментов была обнаружена их значительная активность в исследуемой реакции (рис. 1). Во всех случаях процесс протекает с образованием преимущественно циклогексанона. Выявлено, что модификация азотсодержащими полимерами способствовало увеличению степени превращения субстрата. Продуктами реакции являлись преимущественно спирты и незначительное количество кетонов. Макси-

мальная конверсия субстрата (47,3 %) достигается на катализаторе, модифицированном азотсодержащим ПГМГ.

Далее системы, модифицированные ПГМГ и ПВПД, были использованы для окисгенирования $\text{C}_6\text{--C}_{11}$ н-алканов. Природа субстрата, в частности, длина цепи линейного углеводорода, может существенно влиять на протекание процесса в связи с неодинаковым доступом к активным центрам катализатора. Система, включающая полигексаметиленгуанидин (рис. 2), характеризуется более высокими степенями конверсии субстратов, в отличие от ПВПД-содержащего комплекса. Выявлено, что с ростом молекулярного веса углеводорода, от гексана до нонана, конверсия возрастает, а затем несколько снижается при окислении н-декана, и резко падает (почти до нуля) в случае ундекана. Данний эффект может объясняться тем, что при увеличении длины цепи связь C–H в концевых положениях несколько ослабевает [8], что приводит к снижению значения энергии отрыва протона и, соответственно, к возрастанию выхода кислородсодержащих соединений в гомологическом ряду $\text{C}_6\text{--C}_9$ н-алканов. При окислении декана и ундекана, вероятно, начинает оказывать влияние стерический фактор.

Таким образом, модификация полимером (в особенности азотсодержащим) приводит к значительному улучшению каталитических свойств исследуемой системы. Синтезированные полимер-содержащие катализаторы проявляют активность в реакциях окисления относительно инертных линейных $\text{C}_6\text{--C}_{11}$ углеводородов пероксидом водорода в мягких условиях (40°C, атмо-

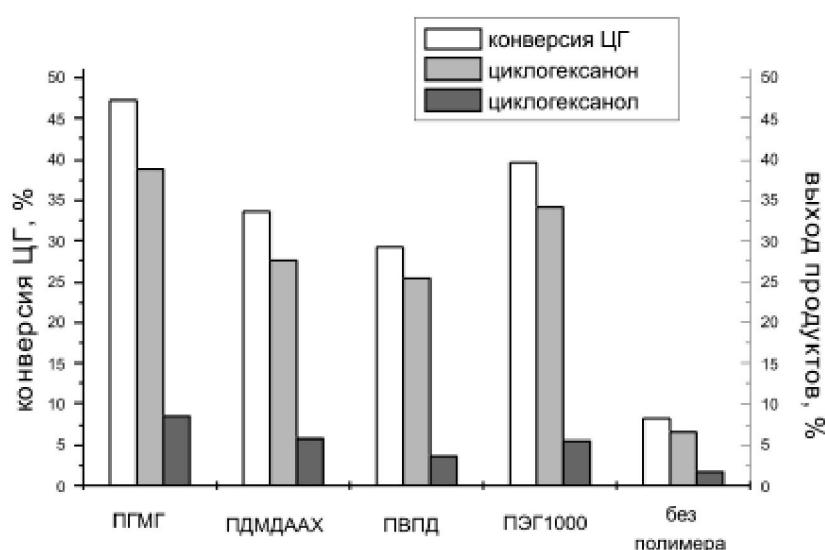


Рис. 1. Окисление циклогексана на катализаторах с различными полимерными лигандами

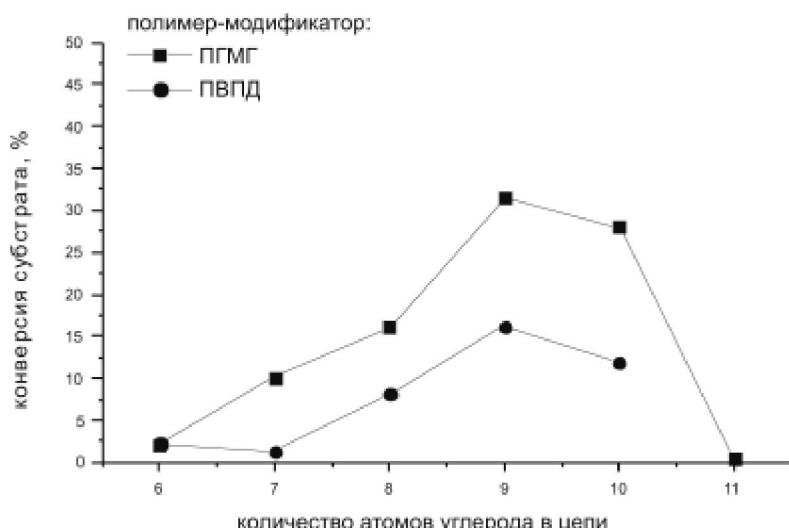


Рис. 2. Зависимость конверсии C_6 – C_{11} алканов от длины цепи углеводорода

сферное давление). Наиболее активным в исследованных процессах является нанесенный на Siral-40 полимер-ферроцианидный комплекс, который включает в свою структуру азотсодержащее полиоснование -полигексаметиленгуанидин. На основании опытов по определению влияния длины цепи линейного углеводорода можно заключить, что данный катализатор проявляет некоторую структурную селективность, аналогично натуральному энзимам.

Кислотно-основные характеристики и площадь поверхности подложки являются одними из основных параметров, определяющих свойства нанесенных катализаторов. Для выяснения влияний природы носителя на каталитическую активность полимер-ферроцианидных комплексов $Mn_2[Fe(CN)_6]\cdot\text{ПГМГ}$ наносили на оксиды крем-

ния, алюминия и цинка. Синтезированные катализитические системы применяли в реакции окисления н-октана (табл. 2). Практически во всех случаях процесс протекал с высокой селективностью с преимущественным накоплением октанола-2. Удовлетворительные результаты были получены при использовании полимерметаллических комплексов закрепленных на алюмосиликатах. Так, на 3% $Mn\text{-Fe}(1:3)\text{-ПГМГ/Siral-40}$ максимальная селективность по октанолу-2 находилась в пределах 54,5% при выходе продуктов 16,0%. Применение в качестве носителей SiO_2 и $\gamma\text{-Al}_2O_3$ негативно сказалось на активности систем: конверсия октана в этих случаях была низкой и не превышала 3%. При нанесении активной фазы на ZnO образования спиртов не наблюдалось.

Таблица 2. Окисление н-октана на катализаторе 3% $Mn\text{-Fe}(1:3)\text{-ПГМГ}$ закрепленном на различных носителях

№	Носитель	Продукты реакции, %			Конверсия, %	$S_{C80\text{л-2}}$, %
		октанон-3	октанон-2	октанол-2		
1	Siral-40	1,7	4,0	8,8	16,1	54,6
2	$\gamma\text{-Al}_2O_3$	–	1,8	0,5	2,9	17,2
3	SiO_2	–	Следы	1,7	1,7	99,9
5	ZnO	–	–	–	–	–

На основании полученных результатов можно сделать заключение, что наиболее подходящими носителями для катализаторов, содержащих комплекс ферроцианида Mn (II), модифицированных ПГМГ, являются среднекислые алюмосиликаты. Катализатор на одном из таких носителей – Siral-40 обладал высокой активностью и селективностью в реакции окисления цикло-

гексана и C_6 – C_{11} парафиновых углеводородов пероксидом водорода.³

ЛИТЕРАТУРА

1. Крылов О.В. Каталитическое окисление (IV Международный конгресс в Потсдаме, Германия, 2001) // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43, № 2. С. 310–316.

2. Ситтиг М. Процессы окисления углеводородного сырья. М.: Химия, 1970. 300 с.

3. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1985. 608 с.

4. Гехман А.Е., Столляр И.П., Ерикова Н.В., Моисеева Н.И., Моисеев И.И. Гидропероксидное окисление трудноокисляемых субстратов: беспрецедентный разрыв связи C–C в алканах, окисление молекулярного азота // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45, № 1. С. 45–66.

5. Ermakov Yu.I., Kuznetsov B.N., Zakharov V.A. Catalysis by Supported Complexes, Elsevier, Amsterdam, 1981.

6. Питтман Ч.У. Реакции на полимерных подложках в органическом синтезе / Пер. с англ. / Под ред. П. Ходжа, Д. Шерингтона. М.:Мир, 1983. 307 с.

7. Сафаров Р.З., Селенова Б.С., Жармагамбетова А.К. Окисление алканов ряда C_6 – C_{11} пероксидом водорода в присутствии гетерогенизованных полимер-ферроцианидных комплексов Mn // Изв. НАНРК. Сер. хим. 2006. № 3. С. 64–67.

8. Ведерников Н. Новые реакции алканов с участием комплексов переходных металлов // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 8. С. 42–49.

Резюме

Тотықтарға отырғызылған сызықты азот- және оттеккурамдас полимерлермен модифицирленген марга-

нец (II), мыс (II), хром (III) ферроцианидті комплекстерінің каталитикалық қасиеттері зерттелген. Процессін жүру барысына макролиганд (функциональдық топттары), тасымалдағыш (қышқылдық-негіздік қасиеттері, беттік ауданды) және субстрат (көмірсутектердің тізбек үзындығы) табигаттарының өсері көрсетілген. Синтезделген полимер-құрамдас катализаторлар инертті C_6 – C_{10} көмірсутектерін жұмсақ жағдайда (40°C , атмосфералық қысым), сутек ақсын тотықтыруда белсенділік көрсетеді.

Summary

Catalytic properties of ferrocyanide complexes of manganese (II), copper (II) and chromium (III) modified with linear nitrogen- and oxygen-containing polymers supported on oxides have been studied. Effect on oxidation process of macroligands (functional group), support (acid-base properties, surface area) and substrate (molecular weight of linear hydrocarbons) has been shown. Synthesized polymer-containing catalysts are active in the oxidation by hydrogen peroxide of relatively inert linear C_6 – C_{10} hydrocarbons under mild conditions (40°C , atmospheric pressure).

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

Поступила 06.05.10г.