

УДК 665.658.4-8;546.76

Б. С. СЕЛЕНОВА

## МЯГКОЕ ОКИСЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ НАНЕСЕННЫМИ ПОЛИМЕР-ФЕРРОЦИАНИДНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ Mn (II)

Исследовано низкотемпературное окисление алканов, входящих в состав легких фракций нефти, на нанесенных полимер-ферроцианидных комплексах марганца (II). Показано, что на формирование каталитической системы, а также на активность и состав образующихся кислородсодержащих соединений влияет природа носителя и полимера-модификатора.

В настоящее время окисление алканов является важным крупнотоннажным процессом нефтехимического и органического синтеза. С экономической точки зрения эффективность промышленного производства спиртов, кетонов, альдегидов и органических кислот, широко используемых во многих отраслях народного хозяйства из доступного и дешевого сырья, каковыми являются углеводороды нефти, природного и нефтяного газов, очевидна. Поэтому основные усилия исследователей в области окислительного катализа в последнее время направлены на разработку высокоселективных катализаторов парциального окисления углеводородов [1].

Перспективным направлением исследований в этой области является разработка катализаторов, получаемых путем нанесения полимерметаллических комплексов на твердые неорганические носители [2]. Благодаря тому, что полимерные лиганды позволяют не только закреплять металлокомплексы на поверхности, но и сохранять их относительную структурную подвижность, такие системы характеризуются как хорошими технологическими качествами, так и высокой активностью. В результате образуются гетерогенные катализаторы, по принципу действия, подобным так называемым «умным» системам (intelligent systems).

Использование экологически чистых окислителей (молекулярный кислород, воздух, пероксид водорода) способствует снижению вредного влияния этой отрасли промышленности на окружающую среду, поскольку такие процессы не требуют применения дорогостоящих и токсичных реагентов, в числе которых органические пероксиды и перокислоты, едкий натр, азотная кислота и др.

### Методика эксперимента

Для приготовления полимерметаллических катализаторов в качестве основного компонента катализатора был выбран ферроцианидный комплекс, в состав которого входят два переходных металла - Mn и Fe. Известно, что как Fe(II), так и Mn(II) являются активными составляющими многих природных ферментов (энзимы класса цитохром Р-450, гемоглобин, метанмонооксигеназа, супероксиддисмутаза и др.) [3,4], на которых протекают различные окислительные процессы.

В качестве макролигандов использовали водорастворимые полимеры, содержащие азотные и кислородные функциональные группы. В частности, были использованы:

а) Азотсодержащий водорастворимый ионогенный полимер – полидиметилдиаллиламмония хлорид (ПДМДАХ,  $C_8H_{16}NCl$ ,  $M_r$ <sub>звена</sub> = 161,5).

б) Полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ,  $M_r$ <sub>звена</sub> = 141,0), являющийся производным гуанидина, входящего в состав белков, таких, как аргинин, креатин и др. Он обладает функциональной группой  $NH^+$ , посредством которой возможно комплексообразование с ферроцианидным анионом.

в) Поливинилпирролидон (ПВПД,  $M_r$ <sub>звена</sub> = 111,1) – карбоцепной линейный полимер аморфной структуры. ПВПД хорошо растворим в воде и большинстве органических растворителей. Водные растворы ПВПД обладают слабокислой реакцией [5].

г) Полиэтиленгликоль (ПЭГ1000,  $M_r$ <sub>звена</sub> = 61) – кислородсодержащий водорастворимый ионогенный полимер. ПЭГ применяют в фармацевтике и косметике в качестве связующего агента.

При комнатной температуре и постоянном перемешивании к водному раствору полимера необходимой концентрации по каплям одновременно прибавляли водные растворы ферроцианида калия и сульфата марганца. Образовавшийся в виде осадка продукт отделяли от раствора декантацией, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Количество полимера для приготовления комплекса брали из расчета один атом каждого переходного металла (Mn, Fe) на одно макромолекулярное звено.

Нанесенные катализаторы готовили методом адсорбции из расчета требуемого процентного содержания активной фазы (атомов переходных металлов Mn и Fe) на подложке. В качестве носителей использовали оксиды с различной площадью поверхности и кислотно-основными свойствами: алюмосиликат марки Siral-40 (с содержанием 40%  $\text{SiO}_2$ ), алюмосиликат марки Siral-20 (с содержанием 20%  $\text{SiO}_2$ ),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ .

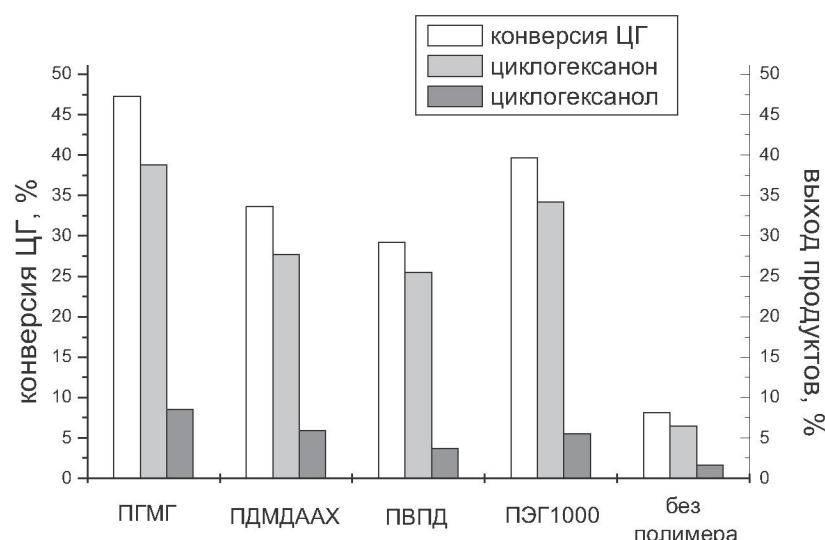
### Результаты экспериментов

С целью определения оксидазной активности приготовленных катализаторов проводили окисление циклогексана (в качестве модельной реакции) в мягких условиях. Для тестирования использовали каталитические системы с различными полимерными лигандами, нанесенные на Siral-40. Полученные данные указывают на то, что все разработанные системы проявляют каталитическую активность в окислении циклогексана (рисунок). Максимальная конверсия

субстрата (47,3 %) достигается на катализаторе, модифицированном азотсодержащим полимером – 3% $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ПГМГ/Siral-40.

Так как катализатор 3% $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ПГМГ/Siral-40 проявляет активность в модельной реакции окисления циклогексана, его использовали для оксигенирования значительно менее реакционноспособных линейных углеводородов в аналогичных условиях (табл. 1). На исследуемом катализаторе окисление циклогексана, гексана, гептана и октана протекает с преимущественным образованием спиртов, при увеличении длины цепи н-алкана селективность по спирту снижается (табл. 1).

При проведении процесса на катализаторе, не содержащем макролигандов, активность значительно снижается, конверсия субстрата падает до 8,1% в случае циклогексана, а в случае линейных углеводородов превращения не наблюдается. Таким образом, модификация полимером (в особенности азотсодержащим) приводит к значительному улучшению каталитических свойств исследуемой системы. Синтезированные полимерсодержащие катализаторы проявляют активность в реакциях окисления относительно инертных линейных  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$  углеводородов пероксидом водорода в мягких условиях, в которых работают природные ферментные системы ( $40^\circ\text{C}$ , атмосферное давление). Наиболее активным в исследованных процессах является нанесенный на Siral-40 полимер-ферроцианидный комплекс, который включает в свою структуру



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

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,  $\text{CH}_3\text{CN} - 1,2$  мл,  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  атм, 240 мин.

Таблица 1. Окисление различных алканов на  $Mn_2[Fe(CN)_6] \cdot \text{ПГМГ/Siral-40}$ 

Субстрат	Продукты реакции	Выход, %	Конверсия, %	Селективность, %
Циклогексан	Циклогексанон	38,8	47,3	$S_{\text{ЦГ-ОН}} - 82,0$
	Циклогексанол	8,5		
н-Гексан	Гексанол-1	2,1	2,1	$S_{C_6-\text{ОЛ-1}} - 99,9$
	Кетон Σ спирты	1,2 8,9		
н-Октан	Σ кетоны (из них: октанон-2)	6,6 4,0	16,1	$S_{\text{Успирт}} - 59,0$ $S_{C_8-\text{ОЛ-2}} - 54,6$
	спирты: (из них: октанол-2)	9,5 8,8		
	Σ кетоны Σ спирты	25,8 5,7		
н-Нонан	Σ кетоны Σ спирты	28,0 —	31,5	$S_{\text{Укетон}} - 82,0$
н-Декан	Σ кетоны	28,0	28,0	$S_{\text{Укетон}} - 99,9$
Ундекан	Σ кетоны	Следы	—	$S_{\text{Укетон}} - 99,9$

азотсодержащее полиоснование полигексаметиленгуанидин. На основании опытов по определению влияния длины цепи линейного углеводорода можно заключить, что данный катализатор проявляет некоторую структурную селективность аналогично натуральным энзимам.

С точки зрения ферментативного катализа полученная зависимость также может быть объяснена возможным наличием некоторых структурных особенностей в катализаторе, например «гидрофобного кармана», роль которого в исследуемых системах, по-видимому, выполняет полимерная цепь. Так, если активность фермента ограничивается не природой его активных участков, а их структурой, то субстрат с меньшими размерами по сравнению с диаметром «кармана» (в нашем случае – гексан, гептан) будет значительно легче выходить из активной зоны в «объем», время контакта в связи с этим снижается, катализитическая реакция в таком случае протекает с низкой эффективностью. Наобо-

рот, субстрат с размерами молекул, превышающими размер «кармана» (ундекан), будет проникать в активную зону со значительным затруднением, что также снижает эффективность процесса [6]. С рассматриваемой позиции, для исследуемых катализаторов, по свойствам отдаленно напоминающих ферменты, оптимальным структурным соответствием характеризуется нонан.

Кислотно-основные характеристики и площадь поверхности подложки являются одними из основных параметров, определяющих свойства нанесенных катализаторов. ПМК состава  $Mn_2[Fe(CN)_6] \cdot \text{ПГМГ}$  наносили на оксиды кремния, алюминия и цинка, а также на алюмосиликаты (Siral-40, Siral-20). Для изучения кислотных центров носителей применяли метод термодесорбции аммиака. Измерение скорости десорбции и ее температурной зависимости позволяет охарактеризовать формы и прочность связи адсорбента. Результаты анализа приведены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристика кислотно-основных свойств используемых носителей

(Навеска носителя =  $0,2500 \pm 0,0003$  г,  $T_{\text{кол}} = 50^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{дет}} = 50^\circ\text{C}$ ,  $I_{\text{дет}} = 70,0$  mA, чувствительность детектора 1:4, скорость изменения температуры ячейки =  $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ )

№	Носитель	$T^1_{\text{max}}$		$T^2_{\text{max}}$		$T^3_{\text{max}}$		THZ оксида, pH	$S_{\text{поверхности}}^*$ м <sup>2</sup> /г
		°C	%	°C	%	°C	%		
1	Siral-40	240	45,1	555	54,9	–	–	–	470,0
2	Siral-20	185	33,6	540	66,4	–	–	–	446,0
3	SiO <sub>2</sub>	145	24,2	–	–	660	75,8	1,0–2,0	88,0
4	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	135	20,9	–	–	620	79,1	6,0–9,0	96,0
5	ZnO	85	100	–	–	–	–	8,7–9,7	7,5

Так, при наличии нескольких типов адсорбции с разными энергиями связи на десорбционной диаграмме появляется несколько пиков. При непрерывной неоднородности возникает широкий пик. Энергию активации десорбции  $E_{\text{дес}}$  принято определять по температуре, отвечающей максимуму десорбционной кривой  $T_{\max}$  [7]. Установлено, что с поверхности алюмосиликатов аммиак десорбируется при  $\sim 200^\circ\text{C}$  и  $\sim 550^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о наличии слабых и средних кислотных центров в количественном соотношении  $\sim 1:1,5$ . На  $\text{SiO}_2$  и  $\text{g-Al}_2\text{O}_3$  около 80% от общего количества адсорбированного  $\text{NH}_3$  десорбируется при температуре  $\sim 640^\circ\text{C}$ , что указывает на наличие преимущественно сильнокислых поверхностных центров. С поверхности  $\text{ZnO}$  десорбция аммиака незначительна и протекает при низкой температуре –  $85^\circ\text{C}$ . Это свидетельствует о том, что на поверхности  $\text{ZnO}$  находятся лишь слабо кислые центры и в небольшом количестве. Получ-

ченные результаты соответствуют данным значения рН некоторых исследованных нами оксидов, рассчитанных по точке нулевого заряда (TH3) [8].

Синтезированные катализические системы применяли в реакции окисления н-октана (табл. 3). 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%  $\text{Mn}-\text{Fe}(1:3)$ -ПГМГ/Siral-40 максимальная селективность по октанолу-2 находилась в пределах 54,5% при выходе продуктов 16,0%. Применение в качестве носителей  $\text{SiO}_2$  и  $\text{g-Al}_2\text{O}_3$  негативно сказалось на активности систем: конверсия октана в этих случаях была низкой и не превышала 3%. При нанесении активной фазы на  $\text{ZnO}$  образования спиртов не наблюдалось [9].

Таблица 3. Окисление н-октана на катализаторе 3%  $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ПГМГ, закрепленном на различных носителях

Носитель	Продукты реакции, %							Конверсия, %	$S_{\text{C}_{8\text{ол-2}}}$ %
	$\text{C}_{8\text{он-3}}$	$\text{C}_{8\text{он-1}}$	$\text{C}_{8\text{он-2}}$	Кетон*	Спирт*	$\text{C}_{8\text{ол-2}}$	$\text{C}_{8\text{он-1}}$		
Siral-40	1,7	–	4,0	0,9	0,7	8,8	–	16,1	54,6
Siral-20	2,0	–	5,2	1,2	2,2	9,9	1,3	21,8	45,4
$\text{g-Al}_2\text{O}_3$	–	–	1,8	–	0,6	0,5	–	2,9	17,2
$\text{SiO}_2$	–	–	Следы	–	–	1,7	–	1,7	99,9
$\text{ZnO}$	–	–	–	–	–	–	–	–	–

\*Неопределенные изомеры октанона и октанола по положению функциональной группы.

По результатам исследования ТПД  $\text{NH}_3$  и катализических свойств полученных систем прослеживается корреляция между кислотно-основными характеристиками, удельной поверхностью носителя и активностью синтезируемых катализаторов. Наиболее высокий выход продуктов наблюдался при использовании носителя с хорошо развитой поверхностью, на которой в большом количестве присутствуют кислотные центры средней силы. В нашем случае – это алюмосиликаты (Siral-40, Siral-20).

Данные результаты могут быть интерпретированы при рассмотрении структуры трехкомпонентного гетерогенизированного полимерметаллического катализатора (комплекс переходного металла – полимер-модификатор – твердый

неорганический носитель). Так, в адсорбированной линейной макромолекуле различают три типа сегментов: плотно контактирующие с поверхностью – горизонтальная адсорбция; контактирующие с растворителем – петли; и сегменты, с одной стороны, ограниченные горизонтально закрепленными участками с концами полимерной цепи, находящимися в растворе, вертикальная адсорбция [10]. По-видимому, конформационные изменения полимера при его нанесении на различные носители оказывают существенное влияние на активность иммобилизованных ПМК [11]. Предполагается, что связь макромолекулы с подложкой осуществляется посредством кислотно-основных взаимодействий. В этом случае полисоединение – ПГМГ, используемое в качестве

полимера-модификатора, прочнее должно связываться носителями, обладающими кислотными свойствами. Однако при взаимодействии полимера с сильными кислотными центрами одновременно с упрочнением и увеличением количества связей «полимер-носитель» может нарушиться подвижность макромолекулы, а адсорбированный органический лиганд в основном будет представлен неактивными сегментами, плотно контактирующими с поверхностью. Наоборот, при взаимодействии полиоснования с подложкой, поверхность которой характеризуется основными свойствами, будут образовываться малочисленные слабые связи. В этом случае предполагается, что активность полученного катализатора будет также невелика вследствие вымывания активной фазы в реакционную среду.

Таким образом, в действительности наиболее вероятно, что оптимальные каталитические свойства должны проявляться при нанесении ПМК на носитель, обладающий достаточным количеством кислотных центров средней силы.

На основании полученных результатов можно сделать заключение, что наиболее подходящими носителями для катализаторов, содержащих комплекс ферроцианида Mn (II), модифицированных ПГМГ, являются среднекислые алюмосяликаты. Катализатор на одном из таких носителей – Siral-40 обладал высокой активностью и селективностью в реакции окисления циклогексана и  $C_6-C_{10}$  парафиновых углеводородов пероксидом водорода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Крылов О.В. Катализическое окисление (IV Международный конгресс в Потсдаме, Германия, 2001) // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43, № 2. С. 310-316.
2. Предпрат. 18115 РК. Катализатор окисления циклогексана до циклогексанона и циклогексанола / Токтабаева Ф.М., Жармагамбетова А.К., Мухамеджанова С.Г., Джумекеева А.И.; опубл. 15.12.06. Бюл. №12.
3. Moro-oka Y, Akita M. Bio-inorganic approach to hydrocarbon oxidation // Catalysis Today. 1998. V. 41. P. 327-338.
4. Riley D.P., Weiss R.H. Rational design of synthetic enzymes and their potential utility as human pharmaceuticals: development of manganese(II)-based superoxide dismutase mimics // Cattech. 1997. V. 1, N 1. P. 41-49.
5. Химия биологически активных природных соединений / Под. ред. Н. А. Преображенский, Р. П. Евстигнеева. М.: Химия, 1976. 455 с.
6. Краткая химическая энциклопедия / Под ред. И. Л. Кнуянц. М.: Советская энциклопедия, 1965. Т. 4. 1182 с.
7. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 303 с.
8. Печенюк С.И. Использование значения pH точки нулевого заряда для характеристики свойств оксогидроксидов // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 6. С. 1029-1035.
9. 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) // Изв. НАН РК. Серия хим. 2006. №4. С. 21-24.
10. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. М.: Мир, 1986. 488 с.
11. Курманбаева И.А. Наноструктурные нанесенные на окисды палладий-полимерные катализаторы для селективного гидрирования ацетиленовых спиртов и хлорсодержащих производных диоксинов: автореф. ... канд. хим. наук. Алматы, 2003. 30 с.

#### Резюме

Мұнайдың жеңіл фракцияларының құрамына кіретін қаныққан көмірсүтектердің жұмысқа жағдайда оттекті қосылыстарға дейін тотықтыруға қабылетті, әр түрлі тасымалдағыштарға отырызылған полимер-металдық комплекстер жасалынды және олардың каталитикалық қасиеттері зерттелді. Бұл жүйелердің каталитикалық қасиеттеріне полимер мен тасымалдағыш табигаты әсерін тигізетіні көрсетілді.

#### Summary

Oxidation of alkanes of the oil fractions has been studied on the supported polymer-ferrocyanide complexes of manganese (II). The effect of support and polymer-modifier on the catalysts formation, activity and composition of oxygen-containing products of the oxidation reaction has been shown.

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

Поступила 20.10.09г.