N E W S
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
ISSN 2224-5286
Volume 2, Number 416 (2016), 107 – 114

OXYGENATION TOLUENE LIQUID PHASE OF METAL-COMPLEX CATALYSTS OF SILVER (I) IMMOBILIZED IN POLYMER FILM

Zh. Kh. Tashmukhambetova*[1], M. A. Alikhanova[1], R. M. Iskakov[2]

[1]Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,
[2]Kazakh-British technical university, Almaty, Kazakhstan.
*E-mail: zheneta@mail.ru

Key words: oxidation, catalyst, toluene, silver, polyimide.

Abstract. Metal complexes, immobilized onto polymer carries were active, selective, stability and easily separated from the reaction products. The results of numerous investigations show that such catalysts were distinguished by the possibility to carry out liquid-phase oxidation of alkyl aromatic hydrocarbons at low temperatures and atmospheric pressure. Besides, the mechanism of catalytic influence was determined by the electron structure and space of the carrier. Catalysts based on complexes of metals with alternating valence are considered to be the most effective catalysts for liquid-phase oxidation of alkyl aromatic hydrocarbons. In this regard, there was the possibility to prepare homogenous catalysts on the basis of metals with alternating valence immobilized on carries. For the first time the regularities of liquid-phase oxidation of toluene with oxygen in the presence of a complex based on Ag (I) immobilized on a polyimidic film were studied. The optimum parameters (the temperature, concentration the catalyst and the starting material, partial pressure) of the oxidation process were defined under soft conditions (at atmospheric pressure and at the temperature range 65-75^{0}C). Experiment of toluene oxidation was repeated many times. The relative deviation of work is 1-2%. According to IR spectra the main product of oxygenative of toluene was toluene peroxide.

ӘОЖ 541.127+661.8

ТОЛУОЛДЫ ПОЛИМЕРЛІ ПЛЕНКАҒА ИММОБИЛИЗАЦИЯЛАНҒАН КҮМІС (I) МЕТАЛКОМПЛЕКСТІ КАТАЛАЛИЗАТОР ҚАТЫСЫНДА СҰЙЫҚ ФАЗАДА ОКСИГЕНИРЛЕУ

Ж. Х. Ташмухамбетова[1], М. А. Әлиханова[1], Р. М. Искаков[2]

[1]Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
[2]Қазақстан-Британдық техникалық университеті, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: тотығу, катализатор, толуол, күміс, полиимид.

Аннотация. Полимерлі тасымалдағыштарға қондырылған металлокомплекстер жұмыс барысында өте белсенді, талғампазды, тұрақты және реакция өнімдерінен жеңіл бөлінеді. Көптеген зерттеулер нәтижесінде көрсеткендей, мұндай катализаторлардың артықшылығы төмен температура мен атмосфералық қысымда алкилароматты көмірсутектерді сұйықфазалы оксигенирлеу процесін жүргізу мүмкіншілігі болып табылады. Сонымен қатар, каталитикалық әсердің механизмі негізінен тасымалдағыштың кеңістігі мен электрондық құрылымымен анықталады. Ауыспалы металдардың полимерге иммобилизацияланған комплексті негізіндегі катализаторлар алкилароматты көмірсутектердің сұйық фазалы тотығуының ең тиімді катализаторлары болып саналады. Осыған орай, тасымалдағыштың өз табиғатына байланысты иммобилизацияланған, ауыспалы металдар негізінде гомогенді катализаторлар жасау мүмкіндігі бар. Алғаш рет полимерлі матрицаға (полиимидті пленка) бекітілген Ag(I) комплексі қатысында толуолды оттекпен сұйық фазада тотықтырудың

заңдылықтары зерттеліп, «жұмсақ» жағдайда жүргізілген (атмосфералық қысымда, 65-75°С температурада) тотығу процесінің қолайлы параметрлері анықталды (температура, катализатордың, бастапқы заттың концентрациясы, оттек (O_2) газының парциалды қысымы). Катализатордың белсенділігі анықтау мақсатында осы зерттеулер бір катализаторда бірнеше рет қайталанды. Жұмыстың салыстырмалы қателігі 1-2% құрайды. Жүргізілген тәжірибе ИҚ-спектрі анализдерінің мәліметтері бойынша толуолды оксигенирлеу реакциясының негізгі өнімі толуол асқын тотығы екені анықталды.

Кіріспе. Қазіргі кезде өндірістік синтезде негізгі өнімдер көлемінің төрттен бір бөлігін каталитикалық тотықтыру процестері арқылы синтездейді. Катализде оттек құрамды қосылыстарды синтездеуде экологиялық таза тотықтырғыш – молекулалық оттекті қолдану ерекше орын алады [1]. Алкилароматты көмірсутектерді сұйық фазада тотықтыру ауыспалы валентті металл катализаторы қатысында қышқылдарды алу үшін жүргізіледі [2]. Көмірсутектерді оксигенирлеу процестері химиялық технологияда маңызды орын алады. Сұйық фазада тотықтыру арқылы алынған оттекқұрамды өнімдер маңызды химиялық реагенттер өндірісінде шикізат ретінде қолданылады [3, 4].

Сұйық фазада тотықтыру процестерінде бейорганикалық құрылымды металл-оксидті және оксигенирлеу реакцияларына термодинамикалық тұрақты бір орталықты катализатор басымдылық көрсетеді. Мұндай катализаторларды дайындау арнайы әдістер мен жолдарды қажет етеді. Ауыспалы металдардың иондарын молекулалық елеуіштің қаңқасына немесе кеуектеріне енгізу арқылы катализаторларды алады.

Тотықтыру катализаторлары химиялық қосылыстарды молекулалық оттекпен парциалды және терең тотықтыруда қолданылады [5]. Терең тотықтырудың катализаторлары – платина тобының металдары Pt, Pd, Rh, көбінесе Cu және Co, сонымен қатар VI-VIII топтары металдарының жай және күрделі оксидтері. Металды катализаторлар әртүрлі температурада жоғары активтілігімен ерекшеленеді [6].

Ауыспалы валентті металдар қосылыстары тотығу реакцияларының тиімді катализаторлары болып табылады. Осындай қосылыстар қатарында полимер-металдық комплекстерін қарастыруға болады (ПМК) [7].

Полимер-металдық комплекстері – сұйық фазада радикалды-тізбекті механизм бойынша жүретін тотығу реакцияларының катализаторлары. Оксигенирлеу реакцияларының басым бөлігі координацияланған металл иондарының валентті өзгеруінің сатылары болып келеді. Тотығу дәрежесі әртүрлі металл иондарынан тұратын координацияланған комплекстер құрылысы және құрамы бойынша ерекшеленеді. Осы қасиеттері арқылы жоғары активті бос радикалдарды түзу қабілеті ауыспалы валентті металдар комплексінің құрылысын және катализдік қасиетін өзгертуге мүмкіндік береді [8]. Ауыспалы металдардың оксидтері және Ag, Pt, Pd нанобөлшектері негізіндегі композиттердің түзілуі тиімді жаңа катализаторлар синтезіне келешегі мол әдіс болып табылады [9].

Зерттеу әдістері

Көмірсутектерді оттекпен гомогенді катализаторлар қатысында тотықтыру потенциометрлік және оттек бар газометрлік бюреткамен жабдықталған изотермиялық қондырғыда жүргізіледі.

Кинетикалық режим реакторды интенсивті шайқалуымен (300-500 шайқау/мин) қамтамасыз етілді. Реакция жылдамдығы бюреткадағы оттек көлемінің жұтылуы бойынша қадағаланды.

Тәжірибе келесідей жүргізілді: алкилароматты көмірсутектерді және алкандарды оттекпен тотықтыру реакциясын жүргізу үшін потенциометрлік қондырғымен жабдықталған, шыны градиентсіз көлемі 150 $см^3$ термостатты "утка" типті реакторға сұйық фазада әрекеттесуі тек тепе-теңдік процестермен шектелетін заттардың ерітінділерін енгізеді. Содан кейін реакторға қажетті атмосферада (оттек, ауа немесе олардың белгілі құрамды қоспасы) жіберіледі. Реакторда газ фазасының көлемінің тәжірибеден ауытқу шегі тұра қалғанға дейін араластырып, шыны кран арқылы жүйенің басқа компоненттерін енгізеді. Бұл уақыт реакцияның басталуы болып саналады. Сұйықтың жалпы көлемі тәжірибелерде 10 мл, газ көлемі – 180 мл құрайды. Температура ±0,5°С дәлдікпен U-10 термостат көмегімен реттеледі. Потенциал ерітіндіге түсірілген платина сымды жартылайэлемент электроды арқылы pH-340 потенциометрмен өлшеніп, сутектік шкалаға келтіріледі. Оттектің жұтылу жылдамдығы 0,01 мл/мин төмендегенде реакция тоқтатылады.

Зерттеу нәтижелері

Жұмыста толуолды оксигенирлеу реакциясында полимерлі пленка және алынып, зерттелді. Алғаш рет толуолды MX_n – H_2O – CH_3CN –ПП (мұндағы, M – Ag^+; X –NO_3^- ; n –1 ; ПП – полимерлі пленка) жүйесінде Ag(I) тұздары нанокатализаторларда оксигенирлеу реакциясы зерттелді. Тәжірибе 338 - 358 К температура аралығында және атмосфералық қысымда жүргізілді. Реакция катализатор, тасымалдағыш, бастапқы реагент концентрацияларының шамасын әртүрлі қатынаста өзгерту арқылы зерттелді. Полимерлі пленкаға (ПП) иммобилизацияланған Ag(I) комплекстері қатысында толуолдың сұйық фазада оттекпен тотығуы мына реакция бойынша жүреді:

$$C_6H_5CH_3 + O_2 \rightarrow C_6H_5CHO + H_2O$$

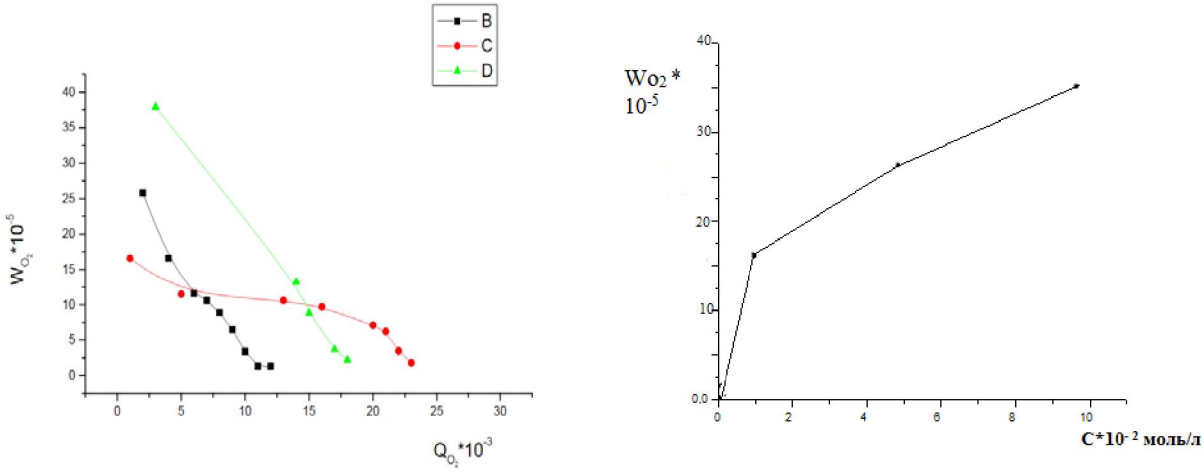
Алдыңғы зерттелген жұмыстардағы [10-20] мәліметтер бойынша ИҚ спектралды анализ нәтижелеріне сәйкес, реакция барысында полимерлі матрица (полиимидті пленка) реакциялық ерітіндіде ерімейді және айтарлықтай өзгеріске ұшырамайды. Алдыңда жүргізілген тәжірибе катализаторының спектрлі (ИК-спектрлер) және хроматографиялық анализдердің мәліметтері бойынша толуолды оксингенирлеу реакциясының негізгі өнімі бензальдегид болып табылатыны анықталған. Толуолды оксигенирлеу реакциясының кинетикасы мен механизмін анықтау мақсатымен O_2 – RH - Ag(I) - П(ПИП) – CH_3CN – T жүйесін құрайтын барлық компоненттердің процеске әсері зерттелді.

Зерттеу нәтижелерін талқылау

1-ші суретте Wo_2 - Qo_2 координаттарында Ag(I) комплексінің концентрациясы $0{,}01 \cdot 10^{-2}$ моль/л-ден $0{,}1 \cdot 10^{-2}$ моль/л-ге дейін өзгертілді, ал бұл кезде жүйенің қалған компоненттерінің концентрациялары тұрақты болды.

Суретте көрсетілгендей оксигенирлеу процесінің жылдамдығы $36 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с болатын Ag(I) = 0,1 М концентрациясы оптималды болып табылады. Толуол концентрациясын 0,4-тен 1,3 моль/л дейін жоғарылатқанда T = 348 K, Po_2 = 1 атм, $C_{Ag(I)} = 0{,}01 \cdot 10^{-2}$ моль/л кезінде реакция жылдамдығы артады. Тәжірибе нәтижелері бойынша процесс жылдамдығы $25{,}8 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с тең болғанда толуолдың оптимальды концентрация $C_{толуол}$ = 0,9 моль/л тең (2-сурет).

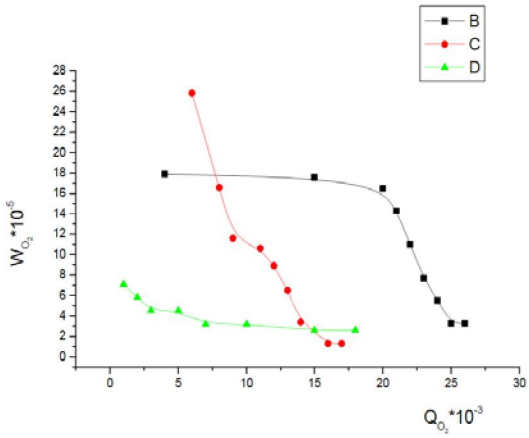
C_6H_5 (CH_3) – O_2 – Ag(I) – ПИП – CH_3CN жүйесінде толуолды тотықтыру процесінің жылдамдығына оттектің парциалды қысымының әсері зерттелді. Оттегінің парциал қысымының өсуімен оксигенирлеу реакциясының жылдамдығы да өседі (3-сурет).

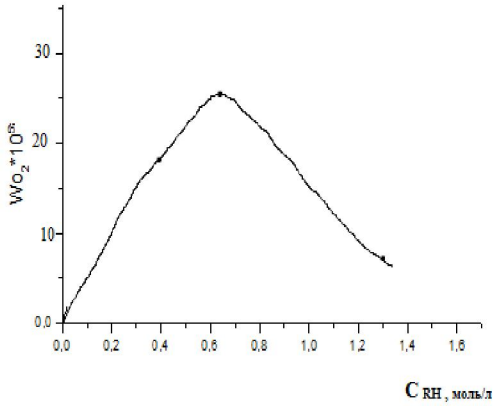


а) Wo_2-Qo_2 тәуелділік қисығы б) Wo_2-ның концентрацияға (C) тәуелділік қисығы

CAg(I): C – 0,05M; B – 0,01M; D – 0,1M; C_{RH} = 1 моль/л, $S_{ПИП}$ = 7.84 см^2, Po_2 = 94 кПа, T = 75°C;
Wo_2 – оттектің жұтылу жылдамдығы, моль/(л с) ; Qo_2 – жұтылған оттек мөлшері, моль/л

1-сурет – Толуолды оксигенирлеу реакциясына Ag(I) комплексі концентрациясының ПИП қатысында әсері

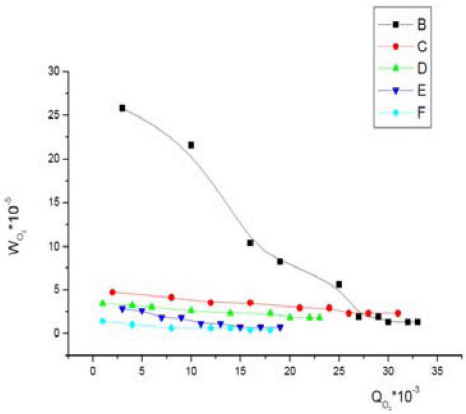


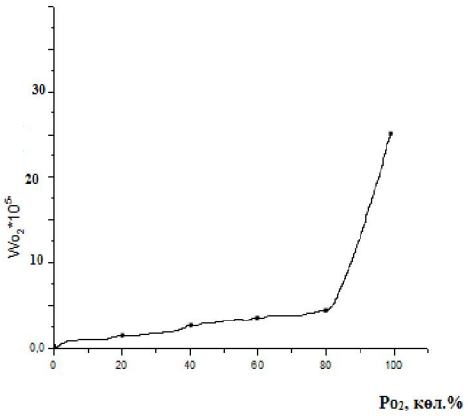


а) Wo_2-Qo_2 тәуелділік қисығы б) Wo_2-ның C_{RH} – на тәуелділік қисығы

C_{RH} , моль/л: B – 0,4; C – 0,9; D – 1,3; C (Ag(I)) = 0.01M, $S_{ПИП}$ = 7.84 см^2, Po_2 = 94 кПа, T = 75°C;
Wo_2 – оттектің жұтылу жылдамдығы, моль/(л с); Qo_2 – жұтылған оттек мөлшері, моль/л

2-сурет – Ag(I)/ПИП/ CH_3CN жүйедегі толуол концентрациясының әсері





а) Wo_2-Qo_2 тәуелділік қисығы б) Wo_2-ның Po_2, көл.%– на тәуелділік қисығы

Po_2, көл.%: B – O_2 : N_2 = 100:0; C – O_2 : N_2 = 80:20; D – O_2 : N_2 = 60:40; E – O_2 : N_2 = 50:50;
F – O_2 : N_2 = 40:60; C (Ag(I)) = 0.01M $S_{ПИП}$ = 7.84 см^2, Po_2 = 94 кПа,C_{RH} – 1 моль/л. T = 75°C;
Wo_2 – оттектің жұтылу жылдамдығы, моль/(л с); Qo_2– жұтылған оттек мөлшері, моль/л

3-сурет – Толуолды оксигенирлеу реакциясына оттектің парциалды қысымының әсері

Парциалды қысым мен температураға тәуелді оттектің органикалық еріткіштердегі ерігіштігіне зерттеу жүргізілді. Жұмыс нәтижелері газ қоспасына кіретін инертті газдарға қарағанда оттек органикалық еріткіштерде жақсы еритінін дәлелдеді.

C_6H_5 (CH_3) – O_2 – Ag(I) – ПИП – CH_3CN катализдік жүйені құрайтын компоненттердің оптималды концентрациясы кезіндегі ($C_{Ag(I)}$ = 0,01·10^{-2} моль/л, C_{RH}=0,9·10^{-2} моль/л, Po_2=94 кПа) толуолдың тотығуына температураның әсері зерттелді (4-сурет).

Алынған тәжірибелік нәтижеде көрсетілгендей, зерттелген 338-348 K температуралық аралықта реакция жылдамдығы бірнеше есе артты. Реакция жылдамдығының тәуелділігі Аррениус теңдеуімен сипатталады:

$$W = W_0 \exp(-E^{\#} / RT) \qquad (1)$$

Теңдеу (1) процестің активтену энергиясын есептеуге мүмкіндік берді: $E^{\#}$=120,7 кДж/моль.

Көрсетілгендей температура жоғарылаған сайын процестің де жылдамдығы артады. 80 °C температурада реакция мүлдем жүрмейді.