

гетероатомдардың гибридтелу түні есептелді. Келесі химиялық өзгерістердегі аралық тұрақсыз қосылыстардың әрекеттесу бағыты көрсетілген.

Resume

The article considers the types of hybridization of heteroatoms and specifies spatial orientation of n-pairs of oxygen atom in intermediates N-(2,3-epoxypropyl)-cyanopyridinyl- and N-(2,3-epoxypropyl)carboxypyridinyl-ions. The direction of interaction of intermediate

УДК 542.943.7;547.592.12

СИНТЕЗ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРИРОВАНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ

А.К. Жармагамбетова, А.С. Ауезханова, Б.К. Дюсеналин

Институт органического катализа и электрохимии им.

Д.В.Сокольского, г.Алматы

Ж.К. Шоманова

НИИ НХТМ, г.Алматы

В последние годы благодаря развитию нанотехнологий появилась возможность направленного конструирования новых типов катализаторов с однородными наноразмерными частицами (НРЧ) активной фазы. Для стабилизации, микрокапсулирования, модифицирования НРЧ катализаторов во многих методиках используются полимеры [1].

Катализаторы, приготовленные взаимодействием растворов металлов платиновой группы с линейными полимерами, содержащими функциональные группы, являются активными катализаторами процессов гидрирования [2] и окисления [3] в мягких условиях при температурах 30-50°C и атмосферном давлении, что сближает их по свойствам с биокатализаторами. Однако такие системы нестабильны, часто их каталитическая активность лимитируется процессами диффузии субстратов к активным центрам – наночастицам металлов, расположенным внутри полимерной матрицы [2].

Разработанный нами способ последовательного закрепления на неорганических адсорбентах вначале полимера, а затем металла, приводит к значительному улучшению свойств каталитических систем.

В настоящей работе приведены результаты электронномикроскопических и каталитических исследований кобальтовых нанесенных на оксиды систем,

модифицированных полиэтиленгликолем (ПЭГ) и полигексаметиленгуанидином (ПГМГ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы готовили соответственно разработанной ранее методике [4]. В качестве исходной соли использовали соль кобальта. Носители – оксиды цинка, алюминия и магния. Полимеры-модификаторы - водорастворимые полигексаметиленгуанидин (ПГМГ) и полиэтиленгликоль (ПЭГ).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приготовление катализаторов осуществлялось в два этапа. Вначале в водную суспензию носителя вводился раствор полимера, полноту связывания которого с носителем определяли по изменению вязкости маточного раствора [5]. Затем вносился раствор соли кобальта. Методом ФЭК определяли количество адсорбированного на носителе металла [5]. Полученные таким образом системы анализировались методом электронной микроскопии. Для сравнения были приготовлены образцы катализаторов без обработки полимерами.

По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) обработка носителя раствором полимера приводит к увеличению однородности носителя - крупные агломераты разрушаются до более мелких (Рис. 1, а, б).

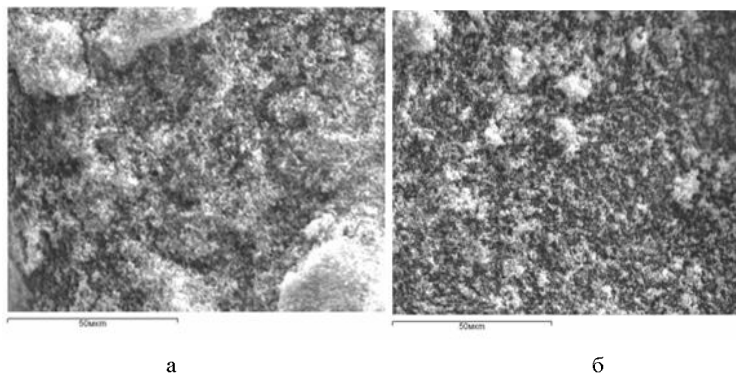


Рисунок 1 - Микрофотографии (РЭМ) носителя ZnO до (а) и после модифицирования ПГМГ (б)

Введение в них ионов металла приводит к формированию на носителе сферических клубков полимерметаллических комплексов, равномерно распределенных по поверхности (рисунок 2, а). По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (Рис.2,б) размеры клубков составляют 30-40 нм.

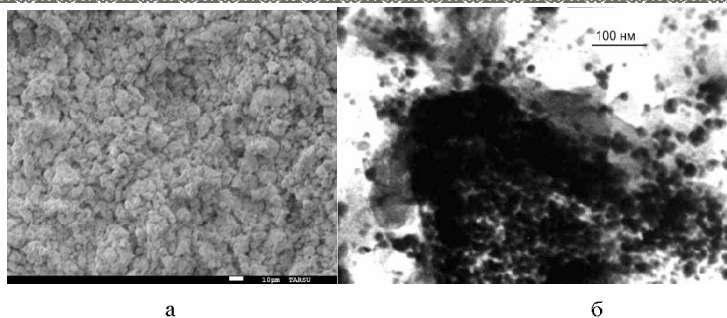


Рисунок 2 - Микрофотографии Co-ПЭГ/ZnO (РЭМ) (а) и Co-ПЭГ/ZnO (ПЭМ)(б) катализаторов

На микрофотографиях (ПЭМ) кобальтовых катализаторов было обнаружено, что при обработке носителя полимером формируются монодисперсные сферические частицы металла (4-6 нм), достаточно равномерно распределенные по поверхности носителя. В катализаторе без полимера кобальт представлен более крупными агломератами (20-30 нм) (Рис.3, а,б).

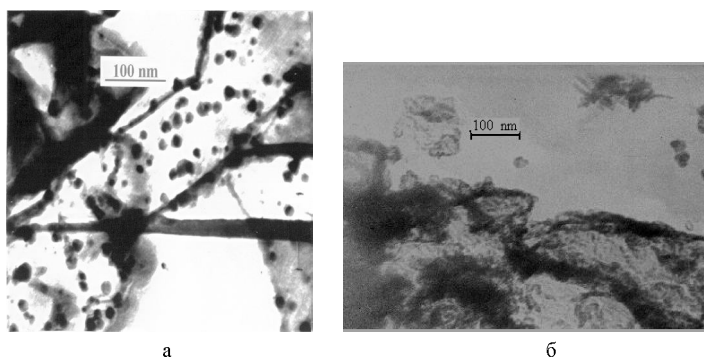


Рисунок 3 - Микрофотографии Co/ZnO (ПЭМ) (а) и Co-ПМГ/ZnO (ПЭМ)(б) катализаторов

Схематически синтез катализаторов можно представить следующим образом: полимер адсорбируется на носитель в виде макромолекулярных клубков, при внесении металла на поверхности образуется слой полимерметаллических соединений, который обволакивает поверхность носителя.



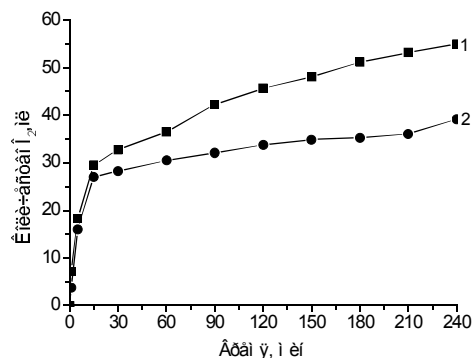
Полученный катализатор тестировался в реакциях окисления циклогексана и гидрирования ацетиленового спирта.

Окисление циклогексана - один из важнейших промышленных процессов, направленных на получение важных кислородсодержащих продуктов, используемых для получения капролактама, полиамидных материалов. Однако, согласно заключениям мировых экспертов, данная технология устарела и не отвечает экологическим требованиям. В природе существует множество высокоселективных процессов на основе пероксида водорода, протекающих в мягких условиях. В связи с этим большое количество исследований в настоящее время уделяется разработке синтетических ферментоподобных катализаторов [6-7], включая и конструирование полимерсодержащих катализаторов, отдаленно напоминающих по строению биокатализаторы. Такие системы интенсивно изучаются в настоящее время в реакции окисления циклогексана пероксидом водорода. При разложении H_2O_2 атомарный кислород переходит рекомбинированно в молекулярный кислород, а также взаимодействует с циклогексаном с образованием спирта и кетона. Это два конкурирующих процесса.



В связи с этим при разработке каталитических систем для данного процесса возникает необходимость исследования вначале разложения пероксида водорода, а затем - окисления циклогексана, т.к. глубина разложения пероксида водорода является необходимым условием окисления углеводородов.

Известно, что пероксид водорода легко разлагается до воды и кислорода. Реакция значительно ускоряется в присутствии катализаторов. В связи с тем, что конечной целью изучения данного процесса является использования разработанных каталитических систем в реакции окисления циклогексана, то процесс декомпозиции H_2O_2 проводили в тех же условиях, что и окиснение углеводородов (Рис.4).



Условия опыта: $[C_6H_{12}] = 1,8$ моль/л, $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л,
 $CH_3CN - 5$ мл, $m_{кат} = 0,03$ г, $T = 40^\circ C$, $P = 1$ атм

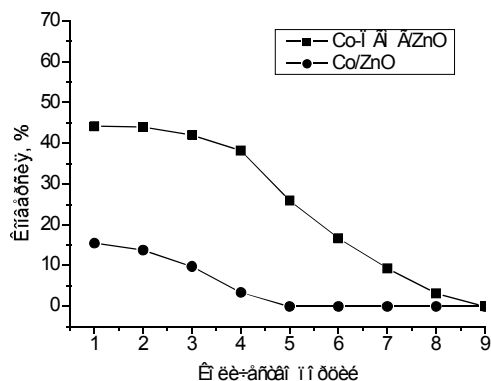
Рисунок 4 - Скорость выделения кислорода на 10%Co-ПГМГ/ZnO при разложении пероксида водорода (1) и окислении циклогексана (2)

В первые 5 минут скорость разложения пероксида водорода достигает 3,9 мл/мин, а затем реакция замедляется. Общее количество образовавшегося кислорода составляет 55 мл (Рис.4, кривая 1). Аналогичная зависимость скорости образования кислорода получена и в процессе окисления циклогексана. Однако, за счет участия атомарного кислорода в окислении циклогексана, общее его количество, выделившееся при катализе меньше и составляет 35 мл.

Согласно данным хроматографического анализа, конверсия C_6H_{10} достигает 44,2% при селективности по сумме двух целевых продуктов (циклогексанона и циклогексанола) 100%.

Одной из важнейших характеристик катализатора является его стабильность, которая определялась окислением последовательных порций циклогексана на одной и той же навеске катализатора до полной потери активности. Было показано, что на разработанном кобальтовом катализаторе более 9 порций субстрата (2,7 мл) окисляется с достаточно высокими скоростями.

Для сравнения был приготовлен кобальтовый нанесенный катализатор без обработки полимером. Показано, что его стабильность ниже и составляет 4 порции циклогексана (1,2 мл). Этот катализатор обладал и меньшей активностью. Конверсия циклогексана на нем составляла около 15,5% (Рис.5, кривая 2).

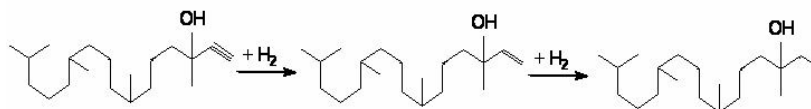


Условия опыта: $[C_6H_{12}] = 1,8$ моль/л, $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $\eta_{кат} = 0,03$ г, содержание кобальта – 10%, растворитель – CH_3CN , $P = 1$ атм.

Рисунок 5 - Исследование стабильности кобальтовых катализаторов в окислении циклогексана

Таким образом, 10%Co-ПГМГ/ZnO проявляет высокую активность, селективность и стабильность в реакции окисления циклогексана в циклогексанон и циклогексанол. Катализатор характеризуется равномерным распределением частиц кобальта с размерами 4-6 нм на поверхности оксида цинка, модифицированного полигексаметиленгуанидином.

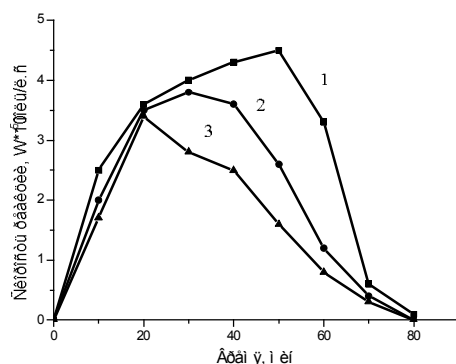
Процессы гидрирования ацетиленовых соединений сложного строения широко используются при получении биологически активных веществ. Так, восстановление 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ола-3 (в дальнейшем C_{20} ацетиленовый спирт) используется для получения полупродуктов витаминов:



Однопроцентные кобальтсодержащие катализаторы наносились на разные неорганические подложки. В качестве полимера-модификатора был использован ПЭГ.

Максимальная активность в реакции гидрирования ацетиленового спирта C_{20} достигается на катализаторе, нанесенном на оксид магния

(Рисунок 6). Катализатор, нанесенный на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проявил наименьшую активность. Прослеживается следующая закономерность: чем большей основностью обладает носитель, тем выше скорость гидрирования 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ола-3 на нем.



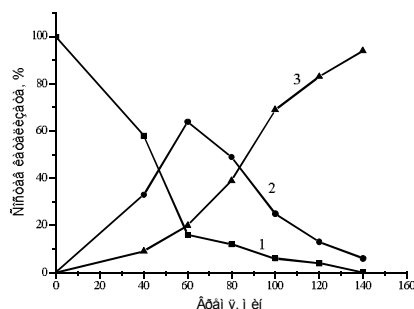
Обозначения кривых: 1-MgO; 2- ZnO; 3- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Условия опыта: $T_{\text{оп}}^0 = 40^\circ\text{C}$, $P=1$ атм, $m_{\text{кат}} = 0,1\text{г}$, растворитель – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Рисунок 6 - Гидрирование 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ола-3 на 1% Со-ПЭГ/оксид катализаторах

По данным хроматографического анализа одновременно с образованием олефинового спирта в катализате происходит накопление конечного продукта реакции 3,7,11,15-тетраметилгексадеканола-3 (Рисунок 7). Это, вероятно, связано с тем, что в присутствии полимерсодержащих катализаторов процесс протекает не только на поверхности, но и внутри макромолекулярных клубков, что затрудняет десорбцию продуктов реакции с активных центров и вывод из зоны действия катализатора.

Таким образом, полимерсодержащие кобальтовые катализаторы, при низком содержании металла (1% вес.Со), проявляют каталитическую активность в реакции гидрирования C_{20} ацетиленового спирта в мягких условиях (атмосферное давление водорода, 40°C). Вероятнее всего, полученные результаты объясняются формированием закрепленных на поверхности носителей полимерметаллических комплексов, которые, являясь по сути гетерогенными, работают как гомогенные системы.



Обозначения кривых: 1- C_{20} -ин; 2- C_{20} -ен; 3- C_{20} -ан;
 Условия опыта: $T_{оп}^0 = 40^{\circ}C$, $P=1$ атм, $m_{кат} = 0,1g$, растворитель – C_2H_5OH

Рисунок 7 Диаграмма состава катализатора гидрировании 3, 7, 11, 15-тетраметилгексадецин-1-ола-3 на 1%Co-ПЭГ/MgO

Показано, что введение полимеров в состав кобальтовых катализаторов гидрирования и окисления способствует формированию наноразмерных частиц активной фазы, равномерно распределенной по поверхности носителя. Наличие макромолекулярных цепей препятствует агрегации и дезактивации каталитических систем, повышая их стабильность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А.Д. Полимер-иммобилизованные наноразмерные и кластерные частицы металлов //Успехи химии. -1997. -Т.66. -№8. -С. 750-791.
2. Sherrington David C. Polymer-supported metal complex oxidation catalysts /Pure&Appl. Chem. -1988. -Vol. 60. -P. 401-414.
3. Сафаров Р.З., Картоножкина О.И., Жармагамбетова А.К. Окисление циклогексана на полимермодифицированном ферроцианидном комплексе Mn, закрепленном на алумосиликате // Известия НАН РК. Серия хим. -2005. -№3. -С. 3-10.
4. Патент РК №11176. Способ приготовления катализатора с активной фазой в виде наночастиц для гидрирования непредельных соединений. /Жармагамбетова А.К., Курманбаева И.А., Селенова Б.С., Мухамеджанова С.Г., Комашко Л.В. -2005.
5. Жармагамбетова А.К., Алтынбекова К.А., Акимбекова К.Ж., Аuezханова А.С. Формирование медь-полимерных нанесенных катализаторов разложения пероксида водорода // Известия НАН РК. Серия хим. -2009. -№6. -С. 3-10.

6. Карасевич Е.И., Карасевич Ю.К. Окисление циклоалканов пероксидом водорода в биомиметической железопорфириновой системе // Кинетика и Катализ. 2002. Т.43, №1. С. 23-33.

7. Е.И. Карасевич, В.С. Куликова, А.Е. Шилов, А.А. Штейнман. Биомиметическое окисление алканов с участием комплексов // Успехи химии. -1998. -Т. 67. -№4. -С. 376-398.

Түйіндеме

Активті фазасы наноөлшемді бөлшектері (НГБ) бар бекітілген кобальт-полимерлі катализаторларды алу әдістері жасалынды. Тасымалдаушының бетінде металдың активті фазасы біртекті таралады екенін жарық өткізетін және сканерлетін электрондық микроскопия әдістері дәлелдеді. Металдар бөлшектерінің өлшемдері 6-8 нм аралығында жатады.

Синтезделген катализаторлар төмен температурада сутектің асқын тотығымен циклогександы тотықтыру және қанықпаған көмірсутектердің гидрлену процесерінде зерттелінген. Полигексаметиленгуанидинмен модифицирленген кобальт катализаторлары сутектің асқын тотығымен циклогександы тотықтыру процесінде активтілік көрсетеді екені анықталды. Полиэтиленгликольдің қатысында дайындалған катализатор жұмсақ жағдайда күрделі ацетилен спирттің гидрогендеу процесін іске асырады.

Resume

The methods of preparation of cobalt supported metal-polymer catalysts with nanosized particles of active phase has been developed. . Even distribution of the metal active phase on the support surface was confirmed by transmission and scanning electron microscopy methods. The size of the metal particles was in the range of 6-8 nm.

The synthesized catalysts were studied in low-temperature oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide and hydrogenation of unsaturated alcohols. It was shown that the cobalt catalyst, modified with polyhexamethylene guanidine is active in the oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide. The catalyst prepared in the presence of polyethylene glycol is active for the process of acetylene alcohol hydrogenation under mild conditions.