

УДК 547.36:547.39

КАТАЛАЗНАЯ И ОКСИДАЗНАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЛИМЕРМЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ В РЕАКЦИИ ОКСИГЕНИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

С.В. Ефремова *, А.К. Жармагамбетова, А.Ж. Терликбаева

*Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан
ул. Жандосова, 67, Алматы, 050036, Казахстан*

Синтезированы полимермедные каталитические системы на основе углеродного носителя из рисовой шелухи. Установлено, что каталазная и оксидазная активность изучаемых катализаторов в реакциях разложения пероксида водорода и оксигенирования циклогексана изменяется в зависимости от природы полимерного лиганда. Показана перспективность использования таких катализаторов в реакциях оксигенирования насыщенных углеводородов пероксидом водорода.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интерес ученых вызывает поиск каталитических систем, способных селективно с высокой скоростью окислять алканы и алкилароматические соединения в мягких условиях. Использование пероксида водорода в качестве окислителя в данном процессе рассматривается как альтернатива существующим способам оксигенирования алканов, в частности, окисления циклогексана.

Окисление алканов пероксидом водорода включает две параллельные конкурирующие реакции: а) каталитическое окисление углеводорода активированным кислородом с образованием целевых продуктов; б) стехиометрическое разложение H_2O_2 на воду и неактивный молекулярный кислород, который удаляется из системы в виде газа. Следовательно, катализатор для данной реакции должен проявлять как "каталазную" (в природе фермент каталаза промотирует разложение пероксида водорода на воду и кислород), так и "оксидазную" (группа ферментов оксидаз позволяет проводить оксигенирование алканов) активность.

Получение катализатора, удовлетворяющего указанным требованиям, осуществлялось путем формирования биметаллических систем на основе полимер-ферроцианидных комплексов меди и марганца, нанесенных на алюмосиликат марки Sigal-40, проявляющих в реакции окисления циклогексана значительную каталитическую активность [1, 2].

Представляется перспективным использование гидрофобного материала в качестве носителя для закрепления активных фаз каталитических систем, работающих по принципу ферментов, поскольку первой стадией реакции оксигенирования углеводородов на таких системах является гидрофобное взаимодействие окисляемых алканов с гидрофобной частью энзимов. Медьсодержащие ферменты являются переносчиками кислорода в живых организмах. В связи с этим целью исследования было приготовление медьсодержащих катализаторов, нанесенных на модифицированный полимерами углеродный носитель из рисовой шелухи, и изучение их каталазной и оксидазной активности в реакции оксигенирования циклогексана пероксидом водорода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являлась рисовая шелуха Кызылординской области, которую подвергали пиролизу при $650\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере отходящих газов с получением твердого продукта – кремнеуглерода, как описано в [3].

Для приготовления углеродного носителя (УН) полученный кремнеуглерод обрабатывали раствором гидроксида натрия (70 г/дм^3) в соотношении Т:Ж (г/см^3) = 1:15 при кипячении в течение 2 ч. Остаток промывали дистиллированной водой, раствором соляной кислоты и снова дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, высу-

* контактный автор s_yefremova@cmrp.kz

шивали и активировали острым водяным паром в течение 30 мин при температуре 850 ± 900 °С.

Изучение структурно-сорбционных характеристик УН проводили на приборе Accu Sorb (Micromeritics, USA). Для определения удельной поверхности применяли метод БЭТ по N_2 , расчет суммарного объема пор и распределения пор по размерам проводили по адсорбции азота. Основные адсорбционные свойства определяли по известным методикам анализов активных углей [4, 5].

Электронно-микроскопическое исследование на просвет (ПЭМ) с применением микродифракции выполняли на приборе ЭМ-125К (образцы готовили методом сухого препарирования, т.е. сухим нанесением препарата на коллодиевую пленку-подложку и методом одноступенчатых угольных реплик с экстракцией; при микродифракционных исследованиях осуществлялась фотосъемка дифракционных картин), а также на просвечивающем электронном микроскопе Philips EM 301 (Голландия) при ускоряющем напряжении 80 кВ, в диапазоне электронно-микроскопических увеличений 13–80 тыс. раз (для съемки образцы, измельченные в агатовой ступке, наносили на закрепленную в объектодержателе микроскопа объектную медную сетку, предварительно покрытую пленкой-подложкой из аморфного углерода) [6].

Каталитические системы готовили аналогично описанному в [7]: в водную суспензию углеродного носителя при постоянном перемешивании добавляли водный раствор полимера, а затем (через 2 ч) путем прикапывания вводили раствор соли металла. Перемешивание продолжали в течение 4 ч, после чего полученный катализатор оставляли в маточном растворе для полного связывания металла с носителем, промывали водой и высушивали на воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Углеродный носитель, полученный на основе кремнеуглерода – продукта пиролиза рисовой шелухи, характеризовался следующими показателями: зольность – 2,9 %; удельная поверхность – $854 \text{ м}^2/\text{г}$; суммарный объем пор по азоту – $0,45 \text{ см}^3/\text{г}$ и воде – $1,1 \text{ см}^3/\text{г}$; адсорбционная активность по йоду – 98,8 %.

Как показало изучение пористой структуры, в УН присутствуют поры радиусом от 11

до 74 \AA . Среди прочих преобладают поры радиусом $17,4 \text{ \AA}$, количество которых в два и более раз превышает число пор любого другого размера. Около 60 % от общего числа составляют поры с радиусом $\leq 20 \text{ \AA}$. По данным просвечивающей электронной микроскопии, УН сформирован пластинчатыми и полупрозрачными частицами разной морфологии, среди которых преобладают пленочные частицы толщиной до 500 \AA , в длину достигающие 4000 \AA и более, а также объединенные в агрегаты дисперсные частицы размером до 500 \AA .

При синтезе катализаторов для формирования активной фазы использовали раствор хлорида меди, в качестве модификаторов апробировали водорастворимые неионогенные полимеры (поливинилпирролидон (ПВПД), полиэтиленгликоль (ПЭГ)) и полиэлектролиты (полиакриловую кислоту (ПАК), полигексаметиленгуанидин (ПГМГ)), различающиеся по кислотно-основным свойствам.

Как показано на рисунках 1 и 2, по активности в реакции разложения пероксида водорода и по объему образовавшегося кислорода в зависимости от природы макромолекул изученные катализаторы расположились в ряд: $\text{Cu-ПГМГ/УН} > \text{Cu-ПЭГ/УН} > \text{Cu-ПВПД/УН} > \text{Cu-ПАК/УН}$. Каталитическая система, приготовленная без обработки полимером, обладала наименьшей активностью.

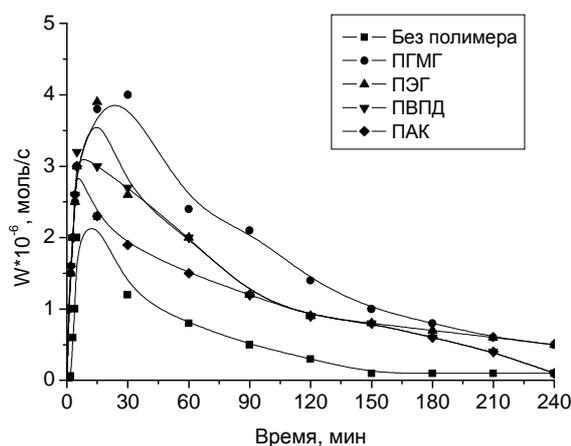


Рис. 1. Скорость разложения пероксида водорода на Cu-полимер/УН катализаторах, модифицированных различными полимерными лигандами. Условия опыта: $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2 \text{ моль/дм}^3$; $CH_3CN = 5 \text{ см}^3$; $m_{\text{кат}} = 0,03 \text{ г}$; $T = 40 \text{ °C}$; $P = 1 \text{ атм}$; $t = 240 \text{ мин}$

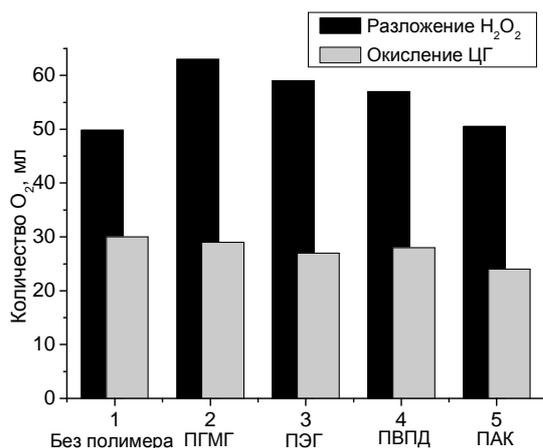


Рис. 2. Количество выделившегося кислорода при разложении H_2O_2 и окислении циклогексана на Cu-полимер/УН катализаторах. Условия опыта: $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/дм³, $CH_3CN - 5$ см³, $m_{кат} = 0,03$ г, $T = 40$ °С, $P = 1$ атм, $t = 240$ мин

При изучении оксидазной активности полимермодифицированных нанесенных медных систем в процессе окисления циклогексана пероксидом водорода было установлено, что скорость образования молекулярного кислорода и его количественный выход имеют характер, практически аналогичный полученному при исследовании реакции разложения пероксида водорода, однако данная реакция протекает медленнее. Активность изученных катализаторов в процессе окисления циклогексана, судя по количеству прореагировавшего кислорода (разности между объемами O_2 , выделившегося в процессах разложения пероксида водорода и окисления углеводорода), убывает в ряду: Cu-ПГМГ/УН > Cu-ПЭГ/УН > Cu-ПВПД/УН > Cu-ПАК/УН > Cu/УН (рис. 2).

В процессе окисления циклогексана образуется смесь циклогексанона и циклогексанола. Как следует из данных таблицы, конверсия на модифицированных полимерами медных катализаторах более чем в 2 раза выше, чем на обычной нанесенной каталитической системе. Однако по селективности образования кетона различия не столь ярко выражены, что косвенно свидетельствует о том, что именно медь ответственна за направление каталитических превращений. Наблюдаются одинаковые зависимости конверсии, селективности и количества кислорода, вступившего в реакцию образования кислородсодержащих соединений от природы полимера-модификатора. Значения данных параметров убывают с уменьшением основно-

сти макромолекул: ПГМГ > ПЭГ > ПВПД > ПАК.

Таблица. Окисление циклогексана на Cu-полимер/УН катализаторах с различными полимерными лигандами; условия опыта: $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/дм³, $C_6H_{12} - 0,3$ см³, $m_{кат} = 0,03$ г, $CH_3CN - 5$ см³, $T = 40$ °С, $P = 1$ атм, $t = 360$ мин

| Полимеры | Конверсия, % | Селективность по кетону, % | Количество прореагировавшего O_2 , см ³ |
|--------------|--------------|----------------------------|--|
| ПГМГ | 48,9 | 80,0 | 34,0 |
| ПЭГ | 44,2 | 79,6 | 32,0 |
| ПВПД | 41,0 | 78,4 | 29,0 |
| ПАК | 38,8 | 78,1 | 26,5 |
| без полимера | 19,5 | 66,0 | 19,9 |

Наблюдаемые расхождения в конверсии и количестве прореагировавшего кислорода (например, для Cu-ПГМГ/УН катализатора конверсия, по данным хроматографического анализа, составляет 48,9 %, а количество прореагировавшего кислорода – 34,0 см³) объясняются тем, что в ходе изучаемого процесса происходит образование промежуточных пероксидных соединений. Данные соединения не фиксируются хроматографически и только после обработки катализата трифенилфосфин выделяются в виде спирта [8]. Так, в исследованной нами системе было обнаружено накопление промежуточного гидропероксида циклогексанола $C_6H_{12}OOH$, который после обработки избытком трифенилфосфина восстанавливался до циклогексанола. Отмеченное влияние трифенилфосфина было установлено и в отношении других исследованных субстратов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе углеродного носителя из рисовой шелухи получены полимерметаллические каталитические системы. Активным компонентом синтезированных катализаторов является медь, частицы которой связываются химически с макромолекулами полимеров-модификаторов, прочно адсорбированных на носителе. Закрепление полимера на углеродной матрице приводит к снижению степени его набухания и способствует формированию и равномерному распределению на его поверхности наночастиц активной фазы. Образование такой своеобразной структуры способствует улучшению

каталитических свойств (активности и селективности) системы.

Результаты тестовых испытаний полимермедных комплексов, нанесенных на углеродный носитель, в реакциях разложения пероксида водорода и оксигенирования циклогексана показали, что их каталазная и оксидазная активность изменяется в зависимости от природы полимерного лиганда. Наиболее перспективным из изученных полимеромодификаторов представляется использование полигексаметиленгуанидина, проявляющего выраженные основные свойства.

В целом, Cu-ПГМГ/УН катализатор может быть рекомендован к испытаниям в реакциях оксигенирования насыщенных углеводородов пероксидом водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жармагамбетова А.К., Сафаров Р.З., Селенов Б.С. Окисление алканов ряда C₆-C₁₁ пероксидом водорода в присутствии гетерогенизированных полимер-ферроцианидных комплексов Mn // Известия НАН РК. Сер. Хим. – 2006. – № 3. – С. 64–67.
2. Жармагамбетова А.К., Сафаров Р.З., Тумабаев Н.Ж., Селенова Б.С. Влияние валентного состояния Fe на каталитическую активность полимермодифицированных нанесенных ферроцианидных комплексов Mn(II) и Cu(II) // Доклады НАН РК. – 2007. – № 3. – С. 89–94.
3. Yefremova S.V., Sukharnikov Yu.I., Anderson C.G. Integrated processing of rice hulls with production of materials with a polyfunctional purpose // Solid Waste Techn. Management. – 2009. – P. 749–756.
4. ГОСТ 6217-1974. Уголь активный древесный дробленный. 1976-01-01. – Москва: Изд-во стандартов, 1993. – 10 с.
5. ГОСТ 4453-1974. Уголь активный осветляющий порошкообразный. 1976-01-01. – Москва: Изд-во стандартов, 1993. – 21 с.
6. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. – Москва: Мир, 1972. – 300 с.
7. Zharmenov A., Yefremova S., Sukharnikov Y., Korabayev A. The preparing of carbon- and siliceous materials from vegetable wastes and using of new materials in sorptive and catalytic processes // The 14th Conference on Environment and Mineral Processing II: (3–5 June, 2010, Ostrava, Czech Republic) – P. 191–195.
8. Shul'pin G.B. Metal-catalyzed hydrocarbon oxidations // С. R. Chim. – 2003. – V. 6, N 2. – P. 163–178.

Поступила 28.03.2011, принята 06.06.2011

Каталазна та оксидазна активність полімермедних катализаторів на основі вуглецевого носія з рисового лушпиння в реакції оксигенування циклогексану пероксидом водню

С.В. Єфремова, А.К. Жармагамбетова, А.Ж. Терлікбаєва

Національний центр із комплексної переробки мінеральної сировини Республіки Казахстан
вул. Жандосова, 67, Алмати, 050036, Казахстан, s_yefremova@cmrp.kz

Синтезовано полімермедні каталітичні системи на основі вуглецевого носія з рисового лушпиння. Встановлено, що каталазна та оксидазна активність досліджуваних катализаторів в реакціях розкладу пероксиду водню та оксигенування циклогексану змінюється в залежності від природи полімерного ліганду. Показана перспективність використання таких катализаторів в реакціях оксигенування насичених вуглеводнів пероксидом водню.

Catalase and oxidase activity of polymer-copper catalysts supported on carbon produced from rice hulls in reaction of cyclohexane oxygenation by hydrogen peroxide

S.V. Yefremova, A.K. Zharmagambetova, A.Zh. Terlikbayeva

National Center on Complex Processing of Mineral Raw Material of the Republic of Kazakhstan
67 Zhandosov Str., Almaty, 050036, Kazakhstan, s_yefremova@cmrp.kz

Polymer-copper catalytic systems have been synthesized on the base of carbon support produced from rice hulls. The catalase and oxidase activities of prepared catalysts in the reactions of hydrogen peroxide decomposition and

cyclohexane oxygenation have been found to change as dependent on the nature of polymer ligand. A perspective has been shown of use of such catalysts in the reactions of saturated hydrocarbons oxygenation by hydrogen peroxide.