

УДК 542.943.7;54721;546.712

ПОЛИМЕРМОДИФИЦИРОВАННЫЕ МЕДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЮЩЕМ НОСИТЕЛЕ В РЕАКЦИЯХ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

А.С. Аuezханова, К.А. Алтынбекова, С.В. Ефремова*, Ж.Кадышева, А.К. Жармагамбетова**

**Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского
*Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья
Республики Казахстан**

****КазНТУ им К.И. Сатпаева, г. Алматы, Республика Казахстан, a.assemgul@mail.ru**

Изучены медные катализаторы, нанесенные на углеродсодержащий носитель, полученный пиролизом из рисовой шелухи, в реакциях разложения пероксида водорода и окисления циклогексана и пероксидом водорода при 40°C и атмосферном давлении. Показано влияние природы полимера на активность разработанных систем. Оптимальным макролигандом для синтеза медных каталитических систем является полигексаметиленгуанидин (ПГМГ). Рассчитанное количество каталитических циклов (TON) на 7%Cu-ПГМГ/УН составляет 450.

Введение полимеров в состав нанесенных катализаторов способствует формированию на поверхности носителя наночастиц металлов активной фазы. В качестве носителей используются как синтетические, так и природные сорбенты. В настоящей работе в качестве носителя исследован углеродсодержащий носитель (УН) с высокоразвитой поверхностью, полученный пиролизом рисовой шелухи. Катализаторы готовили последовательным закреплением полимера, а затем ионов меди на поверхности УН. Содержание металла в катализаторе составляло 7%. Для сравнения была приготовлена система без модифицирования поверхности полимером – 7%Cu/УН.

В качестве полимеров модификаторов использовались водорастворимые неионные полимеры (поливинилпирролидон - ПВПД, полиэтиленгликоль - ПЭГ) и полиэлектролиты (полиакриловая кислота - ПАК, полигексаметиленгуанидин - ПГМГ). Предполагаемая схема получения таких катализаторов представлена на рисунке 1:

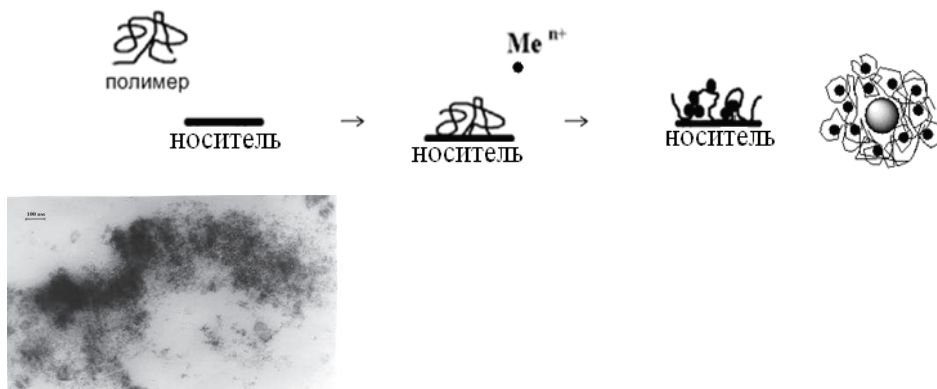
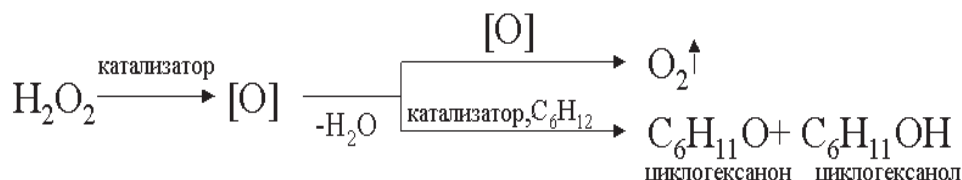


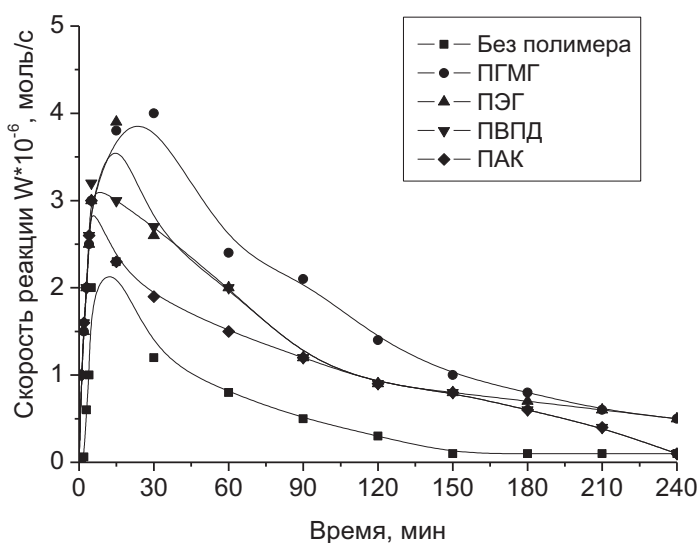
Рисунок 1 - Схема формирования нанесенного полимермодифицированного металлокомплексного катализатора

Окисление циклогексана 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 выходит из системы в виде газа.

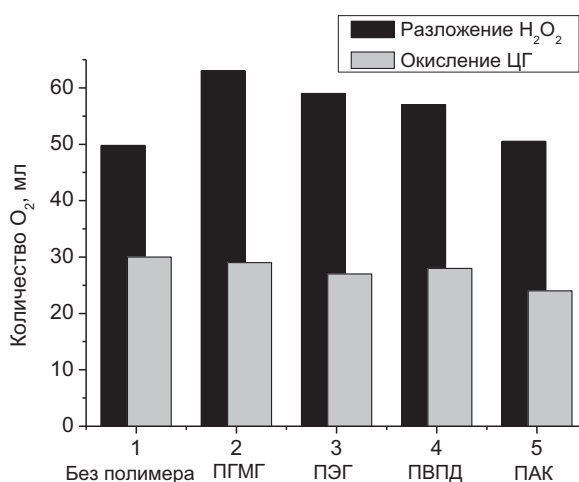


Таким образом, основными условиями осуществления процесса окисления циклогексана пероксидом водорода является скорость и полнота его разложения, поэтому была изучена каталазная активность синтезированных катализаторов.

По уменьшению активности в данной реакции, а также по объему образовавшегося кислорода катализаторы, в зависимости от природы полимера, располагаются в ряд: 7%Cu-ПГМГ/УН > 7%Cu-ПЭГ/УН > 7%Cu-ПВПД/УН > 7%Cu-ПАК/УН. Каталитическая система, приготовленная без полимерной обработки, обладает наименьшей активностью (рисунок 2). Максимальное количество кислорода как при разложении пероксида водорода, так и при окислении циклогексана выдвинулось на 7% Cu-ПГМГ/УН катализатора и составляет 63 и 29 мл, соответственно (рисунок 3). При окислении углеводорода в сравнении с разложением H_2O_2 выделяется меньше кислорода, что свидетельствует об его участии в образовании кислородсодержащих соединений.



Условия опыта: $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $CH_3CN - 5$ мл, $m_{кат} = 0,03$ г, $T = 40$ °С, $P = 1$ атм, 240 мин.
Рисунок 2 – Скорость разложение пероксида водорода на 7%Cu-полимер/УН катализаторах, модифицированных различными полимерными лигандами



Условия опыта: $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $CH_3CN - 5$ мл, $m_{кат} = 0,03$ г, $T = 40$ °С, $P = 1$ атм, 240 мин.
Рисунок 3 – Количество выделившегося кислорода при разложении H_2O_2 и окислении циклогексана на 7%Cu-полимер/УН катализаторах

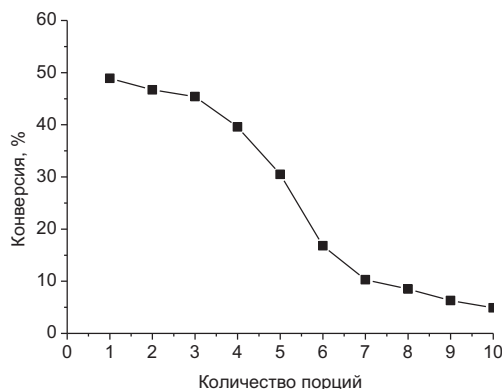
По данным хроматографического анализа, в процессе окисления циклогексана образуется смесь циклогексанона и циклогексанола. Следует отметить, что конверсия на модифицированных полимерами медных катализаторах более чем в 2 раза выше, чем на обычном 7%Cu/УН (таблица 1), однако по селективности образования кетона различия не столь ярко выражены, что косвенно свидетельствует о том, что именно медь ответственна за направления каталитических превращений.

Таблица 1 - Окисление циклогексана на 7%Cu-полимер/УН катализаторе модифицированного различными полимерными лигандами

Условия опыта: $[H_2O_2]=0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $C_6H_{12}-0,3$ мл, $m_{кат}=0,03$ г, CH_3CN-5 мл, $T=40^\circ C$, $P=1$ атм, 240 мин.

Полимеры	ПГМГ	ПЭГ	ПВПД	ПАК	Без полимера
Конверсия, %	48,9	44,2	41,0	38,8	19,5
$S_{кетон}, \%$	80,0	79,6	78,4	78,1	66,0

При изучении стабильности синтезированного катализатора наблюдается высокая активность при окислении первых трех порций субстрата, при окислении последующих доз циклогексана конверсия постепенно снижается и падает до 6,5% при окислении 8-й порции (рисунок 4). Селективность по кетону изменяется незначительно, её значение лежит в пределах 77-80,5%. Рассчитанное количество каталитических циклов (TON) достигает 450.



Условия опыта: $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $C_6H_{12} - 0,3$ мл, $m_{кат} (7\%Cu-ПГМГ/УН) = 0,03$ г, $CH_3CN - 5$ мл, $P = 1$ атм, 240 мин.

Рисунок 4 - Исследование стабильности 7%Cu-ПГМГ/УН катализатора в реакции окисления циклогексана

Таким образом, обнаружено, что значительное влияние на свойства катализатора и характер протекания процесса оказывает природа макролиганда (функциональные группы) и оптимальным из всех изученных среди нанесенных медных катализаторов является 7%Cu-ПГМГ/УН, в присутствии которого конверсия составила 48,9%, при селективности 80,0%. Система 7%Cu/УН показала низкую каталитическую активность, что свидетельствует о том, что полимер способствует улучшению каталитических свойств синтезированных полимерметаллических комплексов Cu(II), нанесенных на углеродсодержащий носитель.

ЦИКЛОГЕКСАНДЫ ТОТЫҚТЫРУ ЖӘНЕ СУТЕКТИҢ АСҚЫН ТОТЫҒЫН ЫДЫРАУ РЕАКЦИЯЛАРЫНДА ҚАТЫСАТЫН КӨМІРТЕГІ БАР ТАСЫМАЛДАҒЫШТАҒЫ ПОЛИМЕРМЕН МОДИФИЦИРЛЕНГЕН МЫС КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ

А. С. Аuezханова, К.А. Алтынбекова, С.В. Ефремова*, Ж. Кадышева, А.К. Жармағамбетова**

Күріш қабығынан пиролиз арқылы алынған, құрамында көміртегі бар тасымалдағышқа отырғызылған мыс катализаторлары сутектің асқын тотығын ыдырау және циклогександы $40^\circ C$ және атмосфералық қысымда тотықтыру реакцияларында зерттелінді. Жасалған жүйелердің белсенділігіне полимер табиғатының әсері көрсетілген. Мыс каталитикалық жүйелердің синтезі үшін оптималды макролиганд поливинилпирролидон (ПВПД) болып саналады. 7%Cu-ПГМГ/УН катализаторда есептелген каталитикалық циклдер саны 450 құрайды.

POLYMER-MODIFIED COPPER CATALYSTS ON CARBON-CONTAINING SUPPORT FOR REACTIONS OF H₂O₂ DECOMPOSITION AND CYCLOHEXANE OXIDATION

S. Auezkhanova, K.A. Altynbekova, S. Efremova *, J. Kadysheva **, A.K. Zharmagambetova

Polymer-copper catalysts supported on a carbon-containing sorbent (CS), obtained by rice husk pyrolysis have been studied in the reactions of hydrogen peroxide decomposition and cyclohexane oxidation by hydrogen peroxide at 40°C and atmospheric pressure. The effect of the polymer nature on the activity of the developed catalysts have been shown. Polyhexamethyleneguanidine (PHMG) was an optimal modifier for the developed catalysts. The calculated number of catalytic cycles (TON) for 7% Cu-PGMG/CS was 450.

УДК 541.13

ПРИМЕНЕНИЕ КУСКОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Башов, А.Е. Конурбаев, Н.С. Иванов, Т. Гаипов

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г.Алматы, Республика Казахстан, E-mail: ioce.kz@gmail.com.

В данной статье приводятся результаты исследований, посвященных разработке электрохимических способов обезвреживания фенолсодержащих сточных вод в стационарном и проточном режиме. Показано, что применение кусковых электродов позволяет провести деструкцию органических примесей, содержащихся в сточных водах. Установлены параметры процесса электрохимического окисления фенола.

Органические соединения ароматического ряда (фенол, анилин, азокрасители) являются одними из наиболее токсичных и биологически устойчивых загрязнителей сточных вод, оказывающих на окружающую среду комплексное негативное воздействие и имеющих низкие значения предельно-допустимых концентраций для сброса. Присутствие их в сточных водах характерно для большинства таких отраслей промышленности, как химическая, коксо- и нефтехимическая, текстильная.

В настоящее время для удаления фенола из сточных и природных вод применяют экстракцию, адсорбцию, электрохимические способы, химическое и радиационное окисление, биологическую очистку.

Электрохимические способы наиболее перспективны для очистки от органических примесей различного состава, так как при этом, как правило, не изменяется солевой состав очищенной воды, осадок не образуется или образуется в небольшом количестве. Установки характеризуются высокой производительностью, достаточно компактны, процессы управления автоматизированы.

Известные электрохимические методы можно разделить на метод прямого окисления (окисление на аноде) [1, 2], метод непрямого окисления (окисление перекисью водорода и активными формами кислорода (АФК) – OH^\cdot , HO_2^\cdot , HO_2^- , синтезируемыми на катоде в результате восстановления кислорода) и комбинированный метод [3-9].

Применение электрохимических методов для обезвреживания сточных вод, содержащих органические соединения, известно давно. Недостатком их пока остается относительно высокий расход электроэнергии. Кроме этого, полезное применение, в основном, нашел только анодный процесс.

В последние годы возник существенный интерес к развитию эффективных деструктивных электрохимических технологий, позволяющих полезно использовать оба электродных процесса за счет одновременного использования анодного окисления органических соединений и их непрямого окисления продуктами катодного восстановления кислорода (OH^\cdot , HO_2^\cdot , HO_2^- , и др.), обладающих высокой окислительной активностью. Поскольку при атмосферном давлении катодное восстановление кислорода протекает с низким выходом по току, перспективным является проведение процесса при повышенном давлении. Преимущества электролиза под давлением перед процессом при атмосферном давлении известны. В этом случае снижаются потери электроэнергии за счет уменьшения газонаполнения и открываются новые возможности для проведения процесса с участием газообразного кислорода, растворимость которого при повышенных давлениях возрастает.