

## Литература

1. Закумбаева Г.Д., Закарина Н.А., Бекетаева Л.А., Найдин В.А. Металлические катализаторы. – Алма-Ата: Наука, 1982г. – 288 с.
2. Нечипуренко С.В., Духницкий В.Н., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К. Производство углерод-минеральных сорбентов на основе шунгитовых пород. // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: Материалы II Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной 130-летию Белгородского государственного университета. – г. Белгород, 2006. – С. 170-173.

### РОДИЙ-КОМІРТЕКТІ КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ БЕТКІ ҚАБАТЫН ЗЕРТТЕУ ЖӘНЕ СИНТЕЗДЕУ

**Р.Р. Токпаев, С.В. Нечипуренко, А.С. Аккужиев, С.А. Ефремов, М.К. Наурызбаев**

*Родий-көміртекті катализатор алуға негіз болған, химиялық байыту арқылы шунгит шикізатынан (C=40%) көміртекті концентраты алынды. Көміртектің пайызы жоғары болғандықтан Rh-C арасында күшті байланыс байқалды. Родий-көміртекті катализаторлар электронды микроскопия және рентгено-флуоресцентті зерттеу әдісімен қаралды.*

#### SYNTHESIS AND STUDY OF THE SURFACE RHODIUM-CARBON CATALYSTS

**R.R. Tokpayev, S.V. Nechipurenko, A.S. Akkuzhyev, S.A. Yefremov, M.K. Naurzybayev**

The method of chemical enrichment was obtained carbon concentrate (C = 40% wt.) on the base of shungit breeds, which serves as carrier of rhodium-carbon catalysts. It is established that due to the high carbon content is the best connection affinity Rh-C. Rhodium-carbon catalysts were studied by electron microscopy and X-ray fluorescence analysis.

УДК 542.941.7:547.3,6:547.39

### ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЕЙ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННОГО БИОКАТАЛИЗАТОРА

**Ф.М. Токтабаева, А.И. Джумекеева, Б.С. Селенова, А. Кабиолла\***

**АО «Институт органического катализа и электрохимии  
им. Д.В. Сокольского», г. Алматы, Республика Казахстан, jumekeeva@mail.ru  
\*КазНТУ им К.И. Сатпаева, г. Алматы, Республика Казахстан**

*Катализаторы на основе природного полисахарида – полигалактуронана (ПГУ), закрепленного на поверхности различных неорганических носителей, модифицированные ионами меди, исследованы в реакции разложения пероксида водорода и окислении циклогексана в мягких условиях. Показано влияние природы носителя на выход продуктов реакции. Наибольшую активность проявил катализатор, закрепленный на оксиде алюминия (конверсия составляет 47,7%, селективность по циклогексанону – 71,4%), который, по данным термопрограммированной десорбции аммиака, характеризуется сильноокислыми поверхностными центрами.*

Известно, что характер носителя оказывает влияние как на адсорбцию полимеров, так и на каталитические свойства образующихся систем /1,2/. В связи с этим в настоящей работе исследованы 10%Cu-ПГУ/носитель системы, нанесенные на оксиды цинка, алюминия и алюмосиликаты марки Siral-20, Siral-40 с содержанием SiO<sub>2</sub> 20% и 40%, соответственно, отличающиеся кислотно-основными свойствами.

Для изучения кислотных центров носителей применяли метод термодесорбции аммиака.

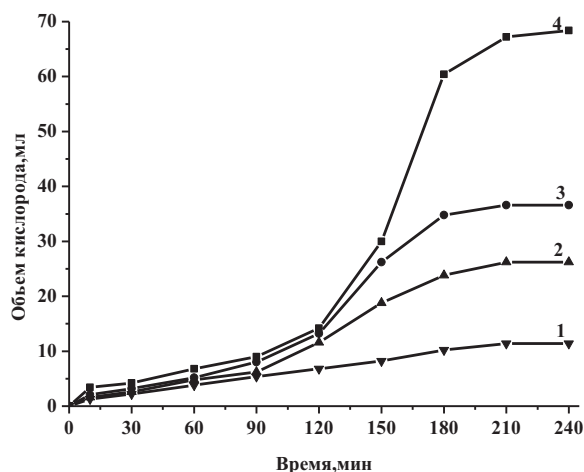
По данным термопрограммированной десорбции аммиака установлено, что с поверхности алюмосиликатов аммиак десорбируется при ~200°C и ~550°C, что свидетельствует о наличии слабых и средних кислотных центров в количественном соотношении ~ 1:1,5 (таблица 1). На  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> около 80% от общего количества адсорбированного NH<sub>3</sub> десорбируется при температуре ~640°C, что указывает на наличие преимущественно сильноокислых поверхностных центров. С поверхности ZnO десорбция аммиака незначительна и протекает при низкой температуре – 85°C. Это говорит о том, что на поверхности ZnO находятся лишь слабоокислые центры и в небольшом количестве.

Таблица 1 - Характеристика кислотно-основных свойств используемых носителей.  
(Навеска носителя =  $0,2500 \pm 0,0003$  г,  $T_{\text{кол}} = 50^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{дет}} = 50^\circ\text{C}$ ,  $I_{\text{дет}} = 70,0\text{mA}$ , Чувствительность детектора 1:4, скорость изменения температуры ячейки =  $15^\circ/\text{мин}$ )

| № | Носитель                       | $T_{\text{max}}^1$ |      | $T_{\text{max}}^2$ |      | $T_{\text{max}}^3$ |      | S поверхности, $\text{M}^2/\text{Г}$ |
|---|--------------------------------|--------------------|------|--------------------|------|--------------------|------|--------------------------------------|
|   |                                | $^\circ\text{C}$   | %    | $^\circ\text{C}$   | %    | $^\circ\text{C}$   | %    |                                      |
| 1 | Siral-40                       | 240                | 45,1 | 555                | 54,9 | -                  | -    | 470,0                                |
| 2 | Siral-20                       | 185                | 33,6 | 540                | 66,4 | -                  | -    | 446,0                                |
| 3 | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 135                | 20,9 | -                  | -    | 620                | 79,1 | 96,0                                 |
| 4 | ZnO                            | 85                 | 100  | -                  | -    | -                  | -    | 7,5                                  |

Исследование катализаторов, нанесенных на различные носители в реакции разложения пероксида водорода показало, что с уменьшением кислотных свойств носителей скорость разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  падает.

Скорость разложения пероксида водорода на образцах, нанесенных на алюмосиликаты Siral-20, Siral-40 и оксид цинка, значительно ниже, чем на катализаторе, стабилизированном оксидом алюминия (рисунок 1). Наибольшее выделение кислорода наблюдается на полимерметаллическом биокомплексе, нанесенном на оксид алюминия.



1- ZnO, 2- Siral-20, 3- Siral-40, 4- $\text{Al}_2\text{O}_3$

Условия опыта :  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,31 \cdot 10^2$  моль/л,  $\text{CH}_3\text{CN}$ –1,2 мл,  $m_{\text{кат}} = 0,03\text{г}$ ,  $T = 313\text{ К}$ ,  $P = 1\text{ атм}$

Рисунок 1 - Влияние природы носителя в катализаторе Cu-ПГУ/носитель на разложение пероксида водорода

Предполагается, что связь биополимера с неорганическим носителем осуществляется посредством кислотно-основных взаимодействий. Наиболее прочное связывание макромолекулы полигалактуронана с носителем, по-видимому, происходит при взаимодействии OH-групп полимера в положении  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$  с сильными кислотными центрами оксида алюминия.

Аналогичная зависимость по влиянию носителя на активность катализатора Cu-ПГУ наблюдается при исследовании окисления циклогексана (таблица 2).

Таблица 2 - Влияние природы носителя на конверсию и селективность 10% Cu-ПГУ/носитель катализатора окисления циклогексана.

Условия опыта:  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,31 \cdot 10^2$  моль/л,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  – 0,3мл,  $m_{\text{кат}} = 0,03\text{г}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  – 1,2мл,  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $P = 1\text{ атм}$

| Носитель                       | Конверсия, % | Выход продуктов, % |       | Селективность по кетону, % |
|--------------------------------|--------------|--------------------|-------|----------------------------|
|                                |              | кетон              | спирт |                            |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 47,7         | 34,1               | 13,6  | 71,4                       |

|          |      |      |     |      |
|----------|------|------|-----|------|
| Siral-40 | 25,2 | 16,4 | 8,8 | 65,0 |
| Siral-20 | 21,4 | 13,2 | 8,2 | 61,6 |
| ZnO      | 9,2  | 5,2  | 4,0 | 56,5 |

Наибольшую активность в реакции окисления циклогексана проявляет биокатализатор, закрепленный на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, конверсия углеводорода на нем в 2 раза выше, чем на алюмосиликатах и в 5 раз выше, чем на ZnO. Суммарный выход кислородсодержащих продуктов на полимерметаллическом комплексе меди, нанесенном на алюмосиликаты, составляет 21,4-25,2%. На Cu-ПГУ/ ZnO конверсия субстрата довольно низкая и равна 9,2%. В присутствии биокомплекса меди, иммобилизованном на оксиде алюминия, достигается большая избирательность по кетону, количество циклогексанона в 2,5 раза превышает образование циклогексанола.

Таким образом, разработана биокаталитическая система состава 10% Cu-ПГУ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, на которой активно и селективно протекает реакция парциального окисления циклогексана пероксидом водорода в мягких условиях. Конверсия циклогексана после 4-х часов опыта составляет 47,7%, селективность по циклогексанону – 71,4%. Активной фазой катализатора является ионы меди (II), входящие в состав биокомплекса, формирующегося на поверхности оксида алюминия, модифицированного полигалактуронатом.

### Литература

- 1 Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
- 2 Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
- 3 Garbassi F., Morra M., Occhiello E. Polymer surfaces. From Physics to Technology. - Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons. - 1995. – 351с.
- 4 Омаров Д.Т., Алтынбекова К.А., Жармагамбетова А.К. Влияние свойств носителя и способа приготовления на активность полимерметаллического катализатора в окислении циклогексана // Известия НАН РК, Сер. хим. - 2006. -№5. - С.41-44.

### СИНТЕЗДЕЛГЕН БИОКАТАЛИЗАТОРДЫҢ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ТАСЫМАЛДАҒЫШ ТАБИҒАТЫНЫҢ ӘСЕРІ

**Ф.М. Токтабаева, А.И. Джумекеева, Б.С. Селенова, А. Кабиолла\***

*Әртүрлі бейорганикалық тасымалдағыштарға бекітілген, мыс иондарымен модифицирленген, табиғи полисахарид – полигалактуронат негізіндегі катализаторлар жұмсақ жағдайда сутек асқын тотығын ыдырату және циклогександы тотықтыру реакцияларында зерттелді. Реакция өнімдерінің шығымына тасымалдағыш табиғатының әсері көрсетілді. Аммиакты десорбциялаудың термобағдарламаланған әдісінің мәліметтері бойынша беттік қабаты күшті қышқылдық орталықтарымен сипатталатын ең жоғары белсенділікті алюминий оксидіне бекітілген катализатор танытты (конверсия - 47,7%, циклогексанон бойынша талғампаздық – 71,4% құрайды).*

### EFFECT OF SUPPORT NATURE ON CATALYTIC PROPERTIES OF SYNTHESIZED BIOCATALYST

**F.M. Toktabaeva, A.I. Dzhumekeyeva, B.S. Selenova, A. Kabiolla \***

*Catalysts based on natural polysaccharides - poligalakturonana (PSU) fixed on the surface of various inorganic supports and modified with copper ions were studied in the reaction of hydrogen peroxide decomposition and cyclohexane oxidation under mild conditions. The effect of support nature on the yield of the reaction products was observed. The highest activity showed the catalyst supported on alumina ( cyclohexane conversion was 47.7% and selectivity to cyclohexanone - 71.4%). This support, according to the temperature-programmed ammonia desorption, is characterized by strong surface acidic centers.*