

УДК 541.127+661.8

Ж.Х. Ташмухамбетова<sup>1\*</sup>, Л.А. Шокорова<sup>1</sup>, В.В. Соколова<sup>3</sup>, И.В. Наймушина<sup>2</sup>, И.С. Чанышева<sup>3</sup><sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт новых химических технологий и материалов<sup>3</sup>Институт органического катализа и электрохимии им.Д.В. Сокольского

\*E-mail: Geneta.Tashmuhambetova@kaznu.kz

### Новые наноразмерные катализаторы окисления углеводородов кислородом на основе металлокомплексов

**Аннотация.** Представлен обзор научных разработок в области создания новых наноразмерных катализаторов на основе комплексов металлов с переменной валентностью с носителями различной природы. Исследуемые катализаторы на основе металлов, иммобилизованных на носители органической и неорганической природы, были испытаны в реакции жидкофазного окисления алкилароматических и парафиновых углеводородов кислородом. Определены оптимальные параметры проведения процессов. Изучена кинетика и термодинамика реакций окисления углеводородов. Предложены возможные механизмы проявления активности исследуемыми каталитическими системами. Показана возможность повторного использования катализаторов в реакциях жидкофазного окисления углеводородов. Определена селективность исследуемых металлокомплексных катализаторов.

**Ключевые слова:** нанокатализатор, окисление, металлокомплекс, углеводороды.

Коллектив сотрудников научно-исследовательского института новых химических технологий и материалов (НИИ НХТиМ) в течение ряда лет проводит научные исследования в области поиска новых катализаторов для реакции жидкофазного окисления углеводородов кислородом, которые находят все большее значение в развитии технологий нефтехимического органического синтеза, поскольку обеспечивают рынок необходимыми кислородсодержащими продуктами - спиртами, альдегидами, эфирами, жирными кислотами и др. Исследования выполняются в рамках финансируемых государственных программ «Теоретическая и экспериментальная разработка закрепленных нанокатализаторов низкотемпературного жидкофазного процесса окисгенирования», «Разработка технологии синтеза кислородсодержащих соединений с использованием катализаторов на основе металлов переменной валентности, иммобилизованных на полимерный носитель».

Применение в качестве окислителя кислорода требует предварительной активации реагентов, так как он является слабым окислительным агентом, не способным работать в «мягких» условиях (низких температурах и атмосферном

давлении). С целью активации кислорода применяют каталитические системы на основе комплексов переходных металлов, закрепленных на различные матрицы органической и неорганической природы. Известно, что большинство реакций окисления проходят через стадию обратимого изменения валентности координированного иона металла, что приводит к изменению состава и строения координационной сферы комплексов. Образование в ходе окисления высокоактивных свободных (или координированных) радикалов, приводит к изменению, как строения комплекса, так и каталитических свойств центрального металла.

Поиск новых катализаторов для проведения процессов жидкофазного окисления углеводородов ароматического и парафинового рядов кислородом, совершенствование условий проведения, смягчение технологических режимов, поиск природных и синтетических и, в том числе более дешевых и технологичных материалов для нанесения активной фазы, явились одной из важных задач, требующих соответствующего изучения и проработки в ходе проводимых исследований.

Ранее в работах [1-3] представлены резуль-

таты по изучению комплексов металлов с переменной валентностью **Co(II)**, **Cu(II)**, нанесенных на полимерные матрицы (ПЭИ, ПВП, ПАК, П2М5ВП, полимерные гидрогели на основе виниловых эфиров гликолей и др. носители) в реакциях жидкофазного окисления алкилароматических (толуол, о-ксилол, изопропилбензол) и парафиновых углеводородов (н-декан, ундекан).

С целью поиска новых катализаторов потребовался тщательный подбор соответствующих материалов и реактивов. Как известно, координационная химия позволяет применять в качестве эффективных каталитических систем металлокомплексы, нанесенные на такие природные и синтетические носители, как древесина, уголь, полимерные пленки и гидрогели, силикатные и другие материалы. В этом направлении авторами статьи были опубликованы научные результаты, которые получили широкое обсуждение на республиканских и международных конференциях. Некоторые из них представлены в настоящем обзоре.

**Таблица 1** – Активность катализаторов

Количество $C_6H_5CH_3$ , моль/л	Катализатор	$W \cdot 10^{-6}$ моль/(л·сек)
0,94	(Co(II)/ПЭИ-ПАК/стекло)/125°C	$5 \cdot 10^{-6}$
0,94	(Cu(II)/ПЭИ-ПАК/стекло)/125°C	$4,3 \cdot 10^{-6}$
0,94	(Co(II)/ПЭИ-ПАК/стекло)/80°C	$5,4 \cdot 10^{-6}$
0,94	(Cu(II)/ПЭИ-ПАК/стекло)/80°C	$4,8 \cdot 10^{-6}$

Следует отметить, что все изученные каталитические системы после однократного применения теряют свою каталитическую активность, что свидетельствует о слабом связывании поликомплекса со стеклом и вымывании его в процессе реакции в раствор. Анализ продуктов окисления установил наличие перекиси толуола.

Таким образом, попытка создания новых катализаторов, иммобилизованных в сшитую и закрепленную на стеклянном носителе полимерную матрицу, показала, что они способны проявлять активность в реакции окисления толуола, но по причине слабого связывания с неорганическим носителем теряют свою активность уже после первого применения. Однако возможность использования сополимеров на основе ПЭИ-ПАК в качестве матрицы для связывания активного металла дает основание для продолжения изучения подобных систем, путем варьирования, как способов иммобилизации, так и природы носителя.

В работе [4] представлены эксперименты по окислению толуола кислородом на модифицированных **Co(II)**, **Cu(II)**, сшитых сополимерах полиэтиленмин-полиакриловая кислота (ПЭИ-ПАК), нанесенных слоями на измельченное силикатное стекло. Опыты проводили в относительно мягком температурном режиме 348K и при атмосферном давлении. В качестве катализаторов изучены системы (Co(II)/ПЭИ-ПАК/стекло), (Cu(II)/ПЭИ-ПАК/стекло), и одновременно сшитые при разных температурах (80-125°C) с включением металла системы (Co(II)-ПЭИ-ПАК)<sub>сшит.</sub>/стекло), (Cu(II)-ПЭИ-ПАК)<sub>сшит.</sub>/стекло). Способы нанесения активной фазы на носитель варьировали. Как показали результаты изучения, наибольшую активность в реакции окисления толуола проявили катализаторы с многократно нанесенным слоем сшитого сополимера ПЭИ-ПАК и комплексно связанным с ними металлом. Активность по исследуемым катализаторам приведена в таблице 1.

Разработаны каталитические системы на основе нанесенных на пластины из стекла методом многослойного покрытия и сшивания комплексов кобальта и сополимера полиэтиленмин-полиакриловая кислота (Co(II)/ПЭИ-ПАК)/стекло) с различным количеством полислоев. Катализаторы на основе иммобилизованных на стекло сшитых полимерметаллических комплексов кобальта были испытаны в реакции окисления толуола кислородом, взятого в качестве модельного соединения [5]. Процесс проводили в среде ацетонитрила при температурах 333 - 348 K и атмосферном давлении. Согласно данным ИК-спектрального и хроматографического анализов катализата продуктами реакции окисления являются бенальдегид и гидропероксид толуола. Экспериментальные данные показали, что с увеличением толщины слоев сополимера ПЭИ-ПАК скорость реакции, и количество поглощенного кислорода увеличиваются. При нанесении

сорока слоев сшитого сополимера степень превращения, рассчитанная по поглощению кислорода, в течение 1 часа составила 3,5 об.%. Наблюдаемые зависимости, по-видимому, обусловлены тем, что с увеличением количества слоев сшитого сополимера возрастает число функциональных групп и в соответствии с этим дополнительных донорных центров, способных координировать с активным металлом. Следовательно, увеличивается число активных центров в составе полимерметаллического ком-

плекса, способных более эффективно катализировать процесс окисления толуола. Установлено, что при повторном использовании катализатора в реакции окисления толуола максимальная скорость поглощения кислорода и степень превращения в течение 1 часа значительно уменьшаются (таблица 2). Как показали результаты ИК-спектрального анализа катализатора при многократном использовании катализатора сополимер (ПЭИ-ПАК) не окисляется и не подвергается деструкции.

**Таблица 2** – Вероятность повторного использования катализатора  $\text{Co}^{2+}/(\text{ПЭИ-ПАК})_{40}$  в реакции окисгенирования толуола

Катализатор	№ опыта	время, час	$W_{O_2} \cdot 10^5$ , моль/(л·с)	$\alpha$ , %
$\text{Co}^{2+}/(\text{ПЭИ-ПАК})_{40}$	1	1	1,76	3,5
$\text{Co}^{2+}/(\text{ПЭИ-ПАК})_{40}$	2	1	1,43	2,4
$\text{Co}^{2+}/(\text{ПЭИ-ПАК})_{40}$	3	1	1,10	2,1

На основании экспериментальных данных установлено, что при избытке в сополимере иминных групп ПЭИ скорость реакции выше, чем при избытке карбоксильных групп ПАК. При избыточном содержании иминных групп существенно уменьшается индукционный период и увеличивается степень превращения толуола по кислороду от 1,7 об.% до 3,5 об.% за час. Сополимер, полученный в щелочной среде, обогащен преимущественно цепями ПЭИ, функциональные группы которого легко входят в координационную сферу  $\text{Co}(\text{II})$ , и являясь донором электронов, способствуют образованию полимерметаллического комплекса. Из диаграмм накопления комплексов кобальта с толуолом видно, что с увеличением  $C_{\text{РН}}$  доля комплекса  $[\text{Co}_x/(\text{ПЭИ-ПАК})_{40}/\text{стекло}]^{2+}$  ( $\chi_0$ ) падает, доля комплекса  $[\text{Co}_x(\text{РН})/(\text{ПЭИ-ПАК})_{40}/\text{стекло}]^{2+}$  ( $\chi_1$ ) проходит через максимум, доля комплекса  $[\text{Co}_x(\text{РН})_2/(\text{ПЭИ-ПАК})_{40}/\text{стекло}]^{2+}$  ( $\chi_2$ ) возрастает. Наблюдается симбатность между функциями  $W_{O_2}=f(C_{\text{РН}})$  и  $\chi_1=f(C_{\text{РН}})$ . Было сделано предположение о том, что ответственным за процесс окисления толуола кислородом является комплекс  $[\text{Co}_x(\text{РН})/(\text{ПЭИ-ПАК})_{40}/\text{стекло}]^{2+}$ .

Получены и исследованы новые нанесенные на пластины из кремния методом многослойно-

го покрытия и сшивания катализаторы на основе комплексов кобальта, меди, и сополимера полиэтиленимин-полиакриловая кислота ( $\text{Co}(\text{II})/\text{ПЭИ-ПАК}/\text{Si}$ ), ( $\text{Cu}(\text{II})/\text{ПЭИ-ПАК}/\text{Si}$ ). Варьировалась технология нанесения компонентов на носитель [6].

Катализаторы на основе иммобилизованных на кремний сшитых полимерметаллических комплексов были испытаны в реакции окисления толуола, в среде растворителя ацетонитрила при температуре 348К и атмосферном давлении. Как показали результаты, наиболее активным из исследуемых систем оказался кобальтсодержащий катализатор, который проявил активность по окислению толуола в интервале значений скоростей  $1,1 \cdot 10^{-5}$  -  $0,6 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·сек). Кроме того, повторное четырехкратное использование катализатора, после его промывки растворителем, для окисления последующих партий толуола показало лишь частичную потерю активности, что свидетельствовало о прочном связывании активного металла с поверхностью сополимер-носитель. Установлено, что основным продуктом окисления толуола является бензальдегид. Результаты многократного окисления толуола на  $\text{Co}(\text{II})/\text{ПЭИ-ПАК}/\text{Si}$  катализаторе приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты многократного окисления толуола на Co(II)/ПЭИ-ПАК/Si катализаторе

Опыт №	количество $C_6H_5CH_3$ моль/л	катализатор	$W_{max}$ моль/(л·сек)
1	0,94	Co(II)/ПЭИ-ПАК/Si	$0,6 \cdot 10^{-5}$
2	0,94	Co(II)/ПЭИ-ПАК/Si	$1,1 \cdot 10^{-5}$
3	0,94	Co(II)/ПЭИ-ПАК/Si	$0,95 \cdot 10^{-5}$
4	0,94	Co(II)/ПЭИ-ПАК/Si	$0,9 \cdot 10^{-5}$

В качестве модельной системы исследованы катализаторы на основе Pt(II), нанесенной на сшитый катионообменник КУ-1, в реакции окисления толуола кислородом. [7-9]

Известно, что КУ-1, благодаря способности обмениваться катионами, представляет интерес в качестве матрицы для связывания металлов с переменной валентностью, являющихся эффективными катализаторами окисления углеводородов алкилароматического, циклоалканового и нормального парафинового рядов. Кроме того, он не подвержен окислению в условиях реакции в отличие от других полимерных матриц.

Процесс окисления толуола изучали на модифицированных разными концентрациями Pt(II) катализаторах на основе КУ-1 при температуре 348 К и атмосферном давлении. Как показали результаты эксперимента, исследуемые каталитические системы проявляют высокую активность по окислению толуола и с повышением содержания металла в ионообменнике, реакция проходит через максимум, что связано, по-видимому, с оптимальной для исходного количества толуола концентрацией. В катализате обнаружено преимущественное содержание гидроперекиси толуола. Опытным путем установлена способность катализатора к повторному применению для окисления последующих партий толуола.

В работах [10-12] была предпринята попытка исследования катализаторов на основе платины, нанесенной на поли-2-метил-5-винилпиридин в реакции жидкофазного окисления алкилароматических и парафиновых углеводородов кислородом. По результатам варьирования концентрации поли-2-метил-5-винилпиридина в системе  $H_2PtCl_6 - P2M5BP - O_2 - H_2O - CH_3CN$  – толуол в интервале СП2М5ВР от 0,3 до  $1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л было установлено, что она не влияет на стехиометрию реакции окисления толуола, но повышает каталитическую активность комплексов платины.

Были предложены возможные механизмы окисления толуола, о-ксилола, н-декана в ката-

литической системе  $RH - O_2 - H_2PdCl_6 - (C_6H_5)_3P - P2M5BP - CH_3CN$ . Определена реакционная способность полученных комплексов, установлены критерии подбора катализаторов, растворителей и лигандов для окисления углеводородов кислородом. С помощью методов потенциометрии, кинетики, волнометрии, ИК и УФ-спектроскопии определены состав продуктов реакции (в основном, неселективное образование бензилового спирта) и основные кинетические и термодинамические параметры проведения процесса. [13]

В последнее время большой интерес в качестве носителя активной фазы катализатора представляют природные комплексообразующие полимеры, например, гуминовые кислоты (ГК), выделенные из углей. Интерес представляют устойчивые к воздействию высоких температур и истиранию полиимидные пленки (ПИП), обладающие хорошими комплексообразующими свойствами [14-15]. Одним из направлений работы было изучение реакционной способности комплексных соединений Pd(II) и Cu(II), иммобилизованных на гуминовую кислоту и полиимидную пленку в реакции жидкофазного окисления толуола кислородом. Установлена высокая активность по окислению толуола кислородом в каталитической системе  $Pd(II) - ГК - CH_3CN - CCl_4$ . Скорость поглощения кислорода зависит от исходной концентрации Pd(II) в системе. При изменении концентрации Pd(II) в системе от  $0,3 \cdot 10^{-3}$  до  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л скорость поглощения кислорода возрастает от  $0,8 \cdot 10^{-5}$  до  $3,5 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с). Основным продуктом реакции является бензальдегид. Катализат также содержит незначительное количество перекиси толуола.

В работе [16] был исследован наноразмерный катализатор на основе комплекса Pd(II) и гуминовой кислоты (ГК), выделенной из углей месторождения Каражыра ( $M_m \approx 1600-1700$ ), в реакции окисления толуола кислородом. Как известно из литературы Pd(II) является одним из наиболее изученных катализаторов процесса жидкофаз-



ного окисления алкилароматических и парафиновых углеводородов. Однако в промышленном производстве его использование ограничено, вследствие дороговизны и низкой селективности для ряда процессов, а также трудностью отделения от продуктов реакции. Нанесение Pd (II) на полимерную матрицу - гуминовую кислоту преследовало цель получения катализатора, прочно связанного с полимером - носителем активной фазы, способного селективно окислять и не терять первоначальную активность, а также легко отделяться от продуктов реакции. При этом полимерная матрица на основе гуминовой кислоты (ГК) выступала в качестве носителя атомов и ионов активного металла - Pd (II). Как известно из ряда исследований гуминовая кислота вследствие наличия активных функциональных групп (фенольные, карбоксильные, гидроксильные и простые эфирные группы) способна прочно координационно связывать активный металл, проявляя донорные свойства. Впервые исследована реакция жидкофазного окисления толуола в системе  $\text{PdCl}_2 - \text{CH}_3\text{CN} - \text{CCl}_4 - \text{ГК}$  в интервале температур 338 - 358K при атмосферном давлении. Процесс жидкофазного окисления толуола в присутствии комплексов палладия (II), иммобилизованных на гуминовую кислоту протекал с образованием в качестве основного продукта реакции бензальдегида. Было установлено, что изменение концентрации гуминовой кислоты от  $0,3$  до  $1,5 \cdot 10^{-3}$  г/л не влияет на стехиометрию реакции окисления толуола, но повышает каталитическую активность комплексов палладия. Повышение концентрации палладия в растворе выше  $1,0 \cdot 10^2$  моль/л приводит к уменьшению скорости реакции, что по-видимому, обусловлено образованием моно-, би- и полиядерных комплексов палладия. В изученном интервале концентраций  $\text{PdCl}_2$  представлен тремя комплексами:  $\text{PdCl}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl} - \text{Pd} - \text{Cl} - \text{Pd} - \text{Cl}$ ,  $\text{Pd} - \text{Cl}_2 - \text{Pd} - \text{Cl}_2 - \text{Pd}$ . С повышением  $C_{\text{PdCl}_2}$  доля комплекса  $\text{PdCl}_4^{2-}$  падает, доля комплекса  $\text{Cl} - \text{Pd} - \text{Cl} - \text{Pd} - \text{Cl}$  проходит через максимум, а доля  $\text{Pd} - \text{Cl}_2 - \text{Pd} - \text{Cl}_2 - \text{Pd}$  нарастает. Таким образом в системе работают моноядерные ( $\text{PdCl}_4^{2-}$ ) и биядерные ( $\text{Cl} - \text{Pd} - \text{Cl} - \text{Pd} - \text{Cl}$ ) **комплексы палладия, закрепленные на гуминовую кислоту**.

Установлена и количественно описана кинетика каталитического окисления углеводородов (н-алканов и аренов) в присутствии закрепленных на гуминовую кислоту комплексов кобальта

(II) и меди (II). Рассчитаны кинетические и термодинамические характеристики процесса окисления углеводородов.[17] Представлены экспериментальные результаты по каталитическому окислению толуола в жидкой фазе. В качестве катализаторов были использованы комплексы Co(II), иммобилизованные на гуминовую кислоту (ГК). Процесс окисления проводили в среде ацетонитрила при атмосферном давлении и температуре 348 К. По результатам исследований установлено, что наибольшую каталитическую активность в процессе окисления толуола кислородом проявляют комплексные соединения Co(II), иммобилизованные на ГК в присутствии нитрита натрия. Установлено, что основным продуктом реакции окисления толуола является бензальдегид. Показано влияние лигандного окружения на каталитическую активность катализатора процесса. По каталитической активности изученные комплексы кобальта (II) **можно расположить** в следующий ряд:  $[\text{Co} - \text{Cl} - \text{Co}]^{3+} > \text{CoCl}^+ > \text{CoCl}_2$ . Наблюдаемая зависимость, указывает на то, что определяющим в лимитирующей стадии является перенос электронной плотности заместителя на центральный атом и на кислород, что приводит к ослаблению и, как следствие, активации окисленного комплекса кобальта. Обнаружено, что структура и состав закрепленных на полимер комплексов кобальта и меди влияют на направление реакции. В присутствии закрепленных комплексов кобальта образуются карбонильные соединения, а в присутствии комплексов меди - гидроксильные. Конверсия толуола, о-ксилола в зависимости от состава каталитической системы колеблется от 2,5% до 16%, селективность процесса составляет 70-85%. Конверсия алканов в зависимости от состава каталитической системы колеблется от 2,5% до 35%, селективность процесса составляет 60-70%.

Особое развитие в последнее время в качестве катализаторов органического синтеза получили металлополимерные наноккомпозиты. Достижения в этой области катализа тесно связаны с разработкой новых, высокоселективных микрогетерогенных катализаторов. Для синтеза катализаторов использовали растворы модифицированного полиимида и соединений меди (II) с последующим добавлением восстановителя. Далее закрепляли композит на медной фольге. Проведены кинетические исследования окисления толуола, установлена активность катализа-

тора в процессе окисления толуола кислородом в мягких условиях, изучено влияние растворителей на процесс окисления. Показано, что в растворе толуола в основном образуется перекись толуола, в растворе ацетонитрила – бензиловый спирт и незначительное количество перекиси толуола, в растворе тетрахлорметана – бензальдегид и бензиловый спирт. Хлоропроизводных толуола в катализате раствора  $\text{CCl}_4$  не обнаружено. Скорость процесса окисления толуола возрастает при переходе от ацетонитрила к толуолу и тетрахлорметану. Синтезированный катализатор при многократном повторном проведении процесса не теряет каталитических свойств.

Таким образом, разработан нанокатализатор для технологии одностадийного низкотемпературного нефтехимического синтеза кислородсодержащих соединений из углеводородов. При этом селективность процесса возрастает до 80%. [18]

Впервые исследовано окисление толуола на иммобилизованных в полимерную матрицу (ПВП) биядерных комплексах  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Cu(II)}$ . Определены оптимальные параметры поведения процесса  $T=343\text{K}$ ,  $C_{\text{CuCl}_2}=1,0$  моль/л,  $C_{\text{FeCl}_3}=0,75$  моль/л,  $C_{\text{ПВП}}=1,0$  моль/л,  $C_{\text{RH}}=0,94$  моль/л,  $P_{\text{O}_2}=100\%$ . Методами ИКС и газожидкостной хроматографии установлено, что основным продуктом окисления толуола является бензиловый спирт. В каталитической системе  $\text{Cu(II)} - \text{Fe(III)} - \text{ПВП} - \text{H}_2\text{O}$  степень превращения толуола за 1 час достигла от 9 до 21 %; селективность по бензиловому спирту составила 89%. [19]

В работе [20] впервые исследовано окисление н-декана в каталитической системе  $\text{FeCl}_3 - \text{CuCl}_2$

–  $\text{CCl}_4 - \text{ПВП} - \text{H}_2\text{O}$  в интервале температур 338 – 358K и атмосферном давлении. Иммобилизованные в полимерную матрицу (ПВП) биядерные комплексы  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Cu(II)}$  направляют процесс в сторону преимущественного образования н-деканол-2, что подтверждено данными ИКС и газожидкостной хроматографии. Оптимальная концентрация поливинилпирролидона составила  $0,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Изучены закономерности кинетики жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов кислородом на примере толуола в присутствии комплексных соединений платины (IV), иммобилизованных на полимерную матрицу поли-4-винилпиридин (П4ВП), при атмосферном давлении в температурном интервале 333 – 348 K. ИК-спектральным и химическим анализами катализата установлено, что основным продуктом реакции окисления толуола в жидкой фазе в системе  $[\text{PtCl}_6]^{2-} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{CN} - \text{П4ВП}$  является бензальдегид. С увеличением концентрации платины от 0 до  $8,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л при постоянных концентрациях остальных компонентов системы  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 - [\text{PtCl}_6]^{2-} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{CN} - \text{П4ВП}$ , скорость поглощения кислорода имеет максимум, соответствующий  $C_{\text{Pt(IV)}} = 5,9 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Наблюдаемая зависимость  $W_{\text{O}_2} = f(C_{\text{Pt(IV)}})$  свидетельствует о возможности формирования поликомплексов с разным числом активного металла, что обуславливает их реакционную активность в ходе процесса окисления. На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны доли комплексов платины (IV), которые представлены в таблице 4.

**Таблица 4** – Влияние концентрации  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  на строение металлокомплекса в процессе окисления толуола в системе  $[\text{PtCl}_6]^{2-} - \text{П4ВП} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{CN}$

$C_{\text{Pt(IV)}} \cdot 10^4$ , моль·л <sup>-1</sup>	Активный металлокомплекс	$W_{\text{O}_2} \cdot 10^5$ , моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$k$ , моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$K$ , л·моль <sup>-1</sup>
0 – 2,5	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	1,1	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^4$
2,5 – 5,9	$[\text{Pt}_2\text{Cl}_6]^{2-}$	2,6	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^3$
5,9 – 8,4	$[\text{Pt}_3\text{Cl}_8]^{2-}$	1,1	-	$3,3 \cdot 10^3$

При низкой концентрации платины в растворе преобладают моноядерные комплексы  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  и  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ . При  $C_{\text{Pt(IV)}}$  в пределах от  $2,5 \cdot 10^{-4}$  до  $5,9 \cdot 10^{-4}$  моль/л – биядерные комплексы  $[\text{Pt}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  и в незначительном количестве моноядерные комплексы  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ . При  $C_{\text{Pt(IV)}}$  в пределах  $5,9 \cdot 10^{-4}$ – $8,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л доля триядерных комплексов

$[\text{Pt}_3\text{Cl}_8]^{2-}$  достаточно высока по сравнению с биядерными, что приводит к последующему снижению активности каталитической системы. Образование биядерных комплексов платины (IV) позволяет снизить индукционный период реакции, обусловленный активацией и последующей координацией кислорода и субстрата, входящих

в координационную сферу металла. Это согласуется с характером изменения кривой зависимости  $Wo_2 = f(C_{Pt(IV)})$ .

Для установления влияния строения алкилароматического соединения на скорость его окисления кислородом было проведено окисление *o*-ксилола в каталитической системе  $[PtCl_6]^{2-}$ –

$PtCl_6^{2-}$ – $H_2O$ – $CH_3CN$  при оптимальных концентрациях остальных компонентов системы:  $C_{Pt(IV)} = 4,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{PtCl_6^{2-}} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $CH_3O = 5,6$  моль/л,  $C_{H_2O} = 14,3$  моль/л в аналогичных условиях ( $T=348$  К;  $P_{атм} = 92,8$  кПа). Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 5.

**Таблица 5** – Кинетические характеристики окисгенирования алкилароматических углеводородов в системе  $[PtCl_6]^{2-}$ – $PtCl_6^{2-}$ – $H_2O$ – $CH_3CN$

Углеводород	Индукционный период ( $\tau_{инд}$ ), мин	$Wo_2 \cdot 10^5$ , моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	Степень превращения ( $\alpha$ ), об. %
$C_6H_5CH_3$	3	2,2	5,2
$C_6H_4(CH_3)_2$	10	1,1	2,9

При сравнении скоростей было установлено, что скорость окисления *o*-ксилола кислородом намного ниже скорости окисления толуола, что, видимо, можно объяснить влиянием стерических факторов, обусловленных строением молекулы *o*-ксилола.[20]

Таким образом, на основании приведенного обзора следует вывод о том, что способы нанесения наноразмерных частиц металлов с переменной валентностью на носители органической и неорганической природы позволяют значительно расширить ассортимент катализаторов для процессов жидкофазного окисления углеводородов алкилароматического и парафинового рядов. Поиск катализаторов, обладающих высокой активностью и селективностью, изготовленных из более дешевых и технологичных материалов и позволяющих проводить процесс в «мягких» условиях, является на сегодня одним из наиболее востребованных направлений научных исследований в области технологий нефтехимического синтеза и требует дальнейшего тщательного изучения.

## Литература

- 1 Шлыгина И.А., Шокорова Л.А., Ташмухамбетова Ж.Х., Жубанов К.А. Исследование активации C–H связи в алканах на иммобилизованных металлкомплексных катализаторах кинетическим и квантовохимическим методами // Вестник КазНУ. Сер. хим. – 2011 – № 2. – С.45.
- 2 Ташмухамбетова Ж.Х., Шокорова Л.А., Каирбеков Ж.К. Хасенова А.Б., Катализаторы окисления углеводородов на основе металло-

комплексов с природными полимерами // Межд. Конфер. «Наука и образование». – Пшемысль: Польша, 2010.–С. 6-7.

3 Шокорова Л.А., Ташмухамбетова Ж.Х., Бескемпирова Ж.Б. Окислительная переработка *n*-алканов. // Сб док. 8-х.межд.науч. Надировских чтений «Научно-технологическое развитие нефтегазового комплекса». – Алматы, 2010. – С. 390-397.

4 Курмангажи Г., Галиева Д.Д., Ментбаева А., Ташмухамбетова Ж.Х., Шокорова Л.А. Роль носителя в процессах жидкофазного окисгенирования толуола. // Тезисы докл. Межд. конф. студ. и молодых ученых «Мир науки». – Алматы, 2011. – С. 87.

5 Соколова В.В., Наймушина И.В., Садыкова А.Н., Ментбаева А.А., Ташмухамбетова Ж.Х., Каирбеков Ж.К. Нанесенные на стекло полимер-иммобилизованные комплексы кобальта (II) как катализаторы процесса окисгенирования толуола // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2012. – №7(42). – С.18-23.

6 Галиева Д.Д., Ментбаева А., Ташмухамбетова Ж.Х., Шокорова Л.А. Способы получения эффективных катализаторов для процессов жидкофазного окисления углеводородов // Тезисы докл. межд. конф. студ. и молодых ученых «Мир науки». – Алматы, 2011. – С. 60.

7 Соколова В.В., Курбатов А.П., Николаева Е.В., Ташмухамбетова Ж.Х., Курмангажи Г., Шокорова Л.А., Чанышева И.С. Катализаторы процесса окисления углеводородов кислородом в жидкой фазе // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Волгоград, 2011. – Т.3. – С.185.

8 Ташмухамбетова Ж.Х., Шокорова Л.А., Курмангажи Г. Каталитический синтез кислородсодержащих органических соединений на основе толуола. // Сб. трудов III международной научно-практ. конф. молодых ученых, посвященной году химии «Актуальные проблемы науки и техники». Уфа: Нефтегазовое дело (УГНТУ), – 2011. – Т. 1. – С. 165-167.

9 Соколова В.В., Курмангажи Г., Ташмухамбетова Ж.Х., Шокорова Л.А., Чанышева И.С. Имобилизованные комплексы меди(2)-катализаторы процессы получения кислородсодержащих соединений // 25-я Межд. Чугаевская конф. по координационной химии. – Суздаль, Россия. – С. 385-386.

10 Ташмухамбетова Ж.Х., Шокорова Л.А., Галиева Д.Д., Соколова В.В., Чанышева И.С. Особенности кинетики жидкофазного каталитического окисления толуола. // сб. III Межд. Научной конф., посвящ. проф. Юсупову З.Н. «Координационная химия и ее значение в развитии народного хозяйства», Душанбе: ТНУ, 2011. – С. 240-244.

11 Ташмухамбетова Ж.Х., Шокорова Л.А., Галиева Д.Д., Соколова В.В. Особенности окисления углеводородов в системе  $H_2PtCl_6-(C_6H_5)_3P-P2M5BP-CN_3$  // Сб. III Межд. Научной конф., посвящ. проф. Юсупову З.Н. «Координационная химия и ее значение в развитии народного хозяйства». – Душанбе: ТНУ, 2011. – С. 245-248

12 Кожалакова Н.А., Бескемпирова Ж.Б., Рахманбергенова Н.С. Катализ комплексами металлов переменной валентности, иммобилизованными на полимерную матрицу, процесса окисгенирования углеводородов. // Сб. материалов X Юбилейной Всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в 21 веке». – Томск: ТПУ, 2009. – С. 108-109.

13 Хасенова А.Б. Катализаторы процесса окисгенирования толуола // Электр. сб. тез. докл. конфер. «Ломоносов-2010» секц. «Химия».

14 Шокорова Л.А., Ташмухамбетова Ж.Х., Каирбеков Ж.К., Хасенова А.Б., Чанышева И.С., Жубанов К.А. Окисление толуола кислородом, катализируемое комплексами кобальта, иммоби-

лизованными на гуминовую кислоту. // Тез. докл. Евразийского симпозиума по инновациям в катализе и электрохимии. – Алматы, 2010. – С. 142.

15 Ташмухамбетова Ж.Х., Кабиева Ж.Н., Шокорова Л.А., Аубакиров Е.А., Чанышева И.С. Гуминовые кислоты в качестве носителей активной фазы катализатора в реакции окисления толуола // Одесса. Межд. научно-практическая конф. «Современные проблемы и пути решения в науке. Transporte. Производстве и образовании». – Одесса, 2011. – Т. 38. – С. 53-58.

16 Мухамбетова Г.Е., Ташмухамбетова Ж.Х., Шокорова Л.А. Жидкофазное окисление углеводородов на металлокомплексных катализаторах. // Тезисы докл. межд. конф. студ. и молодых ученых «Мир науки». – Алматы, 2011. – С. 100.

17 Ташмухамбетова Ж.Х., Кабиева Ж.Н., Шокорова Л.А., Аубакиров Е.А., Чанышева И.С. Гуминовые кислоты в качестве носителей активной фазы катализатора в реакции окисления толуола // Межд. научно-практическая конф. «Современные проблемы и пути решения в науке, транспорте, производстве и образовании». – Одесса, 2011. – Т. 38. – С. 53-58

18 Караходжаев А.А., Ташмухамбетова Ж.Х., Шокорова Л.А. Синтез кислородсодержащих соединений из алканов в жидкой фазе в присутствии иммобилизованных комплексов меди (II) и железа (III) // Тезисы докл. межд. конф. «Мир науки». – Алматы, 2010. – С. 114.

19 Каласова Н.М., Ташмухамбетова Ж.Х., Шокорова Л.А. Окисление толуола кислородом, катализируемое комплексами меди и железа, иммобилизованными на поливинилпирролидон // Тезисы докл. межд. конф. «Мир науки». – Алматы, 2010. – С. 206.

20 Соколова В.В., Садирова Г.А., Наймушина И.В., Ташмухамбетова Ж.Х., Каирбеков Ж.К., Чанышева И.С. Научные разработки каталитических систем на основе полимериммобилизованных комплексов платины (IV) для процесса окисления толуола кислородом. VIII Международная научно-практическая конференция «Прикладные научные разработки – 2012» (Прага – Чехия). – 2012. – С. 81-84.



Ж.Х.Ташмұхамбетова, Л.А. Шокорова, В.В. Соколова, И.В. Наймушина, И.С. Чанышева <sup>1</sup>  
**Көмірсутектерді оттеппен тотықтыру процесінің металлкомплексері негізіндегі жаңа наноөлшемді катализаторлары**

Өртүрлі табиғи тасымалдағыштарға қондырылған ауыспалы валентті металдар комплексі негізіндегі жаңа наноөлшемді катализаторларды жасау аймағындағы ғылыми негіздемелерге шолу келтірілген. Органикалық және бейорганикалық тасымалдағыштарға иммобилизацияланған металдар негізіндегі зерттелетін катализаторлар сұйық фазада алкилароматты және парафинді көмірсутектерді оттеппен тотықтыру реакциясында сыналған. Көмірсутектерді тотықтыру реакциясының кинетикасы және термодинамикасы зерттелген. Зерттелетін катализдік жүйенің активтілік көрсетудің мүмкін болатын механизмі ұсынылған. Көмірсутектерді сұйық фазада тотықтыру реакциясына катализаторды қайталап қолдану мүмкіндігі көрсетілген. Зерттелетін металлкомплексі катализатордың селективтілігі анықталған.

**Түйін сөздер:** нанокатализатор, тотығу, металлкомплекс, көмірсутек.

Zh.Kh.Tashmukhambetova, L.A.Shokorova, V.V.Sokolova, I.V.Naymushina, I.S.Chanysheva  
**New nanodimensional catalysts of oxidation of hydrocarbons oxygen on the basis of metalcomplexes**

The review of scientific development in the field of creation of new nanodimensional catalysts on the basis of complexes of metals with variable valency with carriers of the various nature is presented. Studied catalysts on the basis of the metals immobilized on carriers of the organic and inorganic nature, were tested in reaction of liquid phase oxidation of alkylaromatics and paraffin hydrocarbons by oxygen. The optimum parameters of carrying out processes were defined. The kinetics and thermodynamics of reactions of oxidation of hydrocarbons were studied. The mechanisms of activity of the catalytic systems were offered. Possibility of a reuse of catalysts in reactions of liquid phase oxidation of hydrocarbons has been shown. The selectivity of studied metal complex catalysts was defined.

**Keywords:** nanocatalyst, oxidation, metallokompleks, hydrocarbons.