

Полимерге иммобилденген мыс (II) металкомплекті катализаторында сұйық фазада толуолды оксигенирлеу

¹Құрманғажы Г. *, ²Ташмұхамбетова Ж.Х.,
¹Есенғабұлов І.Ж., ²Рахметұллаева Р.Қ.

¹Жансүгіров атындағы Жетісу мемлекеттік университеті, Талдықорған қ., Қазақстан
²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан
*E-mail: gulnarkhan@mail.ru

Ауыспалы металдардың комплекстері негізіндегі иммобилденген катализаторларды тотықтыру үдерісінде қолдану өзекті болып табылды. Сұйық фазада өтетін мұнай химиясы үдерісі үшін полимер металкомплекті катализатор экологиялық жағынан өте тиімді, әрі қауіпсіз. Ұсынылып отырған жұмыс толуолды сұйық фазада тотықтыру үдерісін «жұмсақ» жағдайда катализатор көмегімен жүргізілді. Ең тиімді катализаторлары ретінде полимерлі құрамды (30:70) диметиламиноэтилметакрилат және гидроксидэтилакрилат катион типті термиялық тұрақты гидрогельге иммобилденген мыс (II) металкомплекті катализаторлары қолданылды. Катализатордың белсенділігі анықтау мақсатында осы зерттеулер бір катализаторда бір неше рет қайталанды. Жұмыстың салыстырмалы қателігі 2-3% құрады. Жүргізілген тәжірибе ИҚ және УФ-спектрлері анализдерінің мәліметтері бойынша толуолды оксигенирлеу реакциясының негізгі өнімі толуол асқын тотығы екені анықталды. Толуолдың айналу дәрежесі 90 минутта 95 % құрады.

Түйін сөздер: катализатор; металкомплекс; толуол; гидрогель; иммобилдеу; оксигенирлену үдерісі.

Оксигенирование толуола в жидкой фазе на металлокомплексом катализаторе меди (II), иммобилизованном в полимер

¹Құрманғажы Г. *, ²Ташмұхамбетова Ж.Х.,
¹Есенғабұлов И.Ж., ²Рахметұллаева Р. Қ.

¹Жетысуский государственный университет имени И. Жансугурова, Талдықорған, Казахстан
²Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: gulnarkhan@mail.ru

Применение катализаторов на основе комплексов переходных металлов, иммобилизованных в полимерную матрицу, в процессах окисления является актуальным. Для жидкофазных нефтехимических процессов полимерные металлокомплексные катализаторы являются экологически эффективными и безопасными. В работе представлены результаты процесса жидкофазного каталитического окисления толуола в «мягких» условиях. В качестве оптимального катализатора использован металлокомплекс меди (II), иммобилизованной в гидрогель на основе термостойкого сополимера катионного типа - диметиламиноэтилметакрилата и гидроксидэтилакрилата состава (30:70). С целью определения активности катализатора процесс окисления на исследуемом катализаторе проводили многократно. Ошибка эксперимента составила 3-4%. По результатам анализом ИК- и УФ-спектров установлено, что основным продуктом окисления толуола является пероксид толуола. Степень превращения толуола за 90 мин составила 95%.

Ключевые слова: катализатор; металлокомплекс; толуол; гидрогель; иммобилизация; процесс окисления.

Liquid-phase oxygenation of toluene on a metal-complex catalyst of copper (II) immobilized in a polymer

¹Kurmangazhy G. *,
²Tashmukhambetova Zh.Kh.,
¹Esengabylov I.Zh., ²Rakhmetullaeva R.K.

¹I. Zhansugurov Zhetysu State University, Taldykorgan, Kazakhstan
²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
*E-mail: gulnarkhan@mail.ru

The use of immobilized catalysts based on complexes of transition metals in the oxidation process has great importance nowadays. Polymeric metal complex catalysts for petrochemical processes taking place in the liquid phase are environmentally effective and safe. This paper presents the data on oxidation process of toluene in the liquid phase under mild conditions using a catalyst. A metal complex of copper (II) immobilized in hydrogel based on thermally stable copolymer of dimethylaminoethylmethacrylate and hydroxyethylacrylate (30:70) is used as the most optimal catalyst. Experiment on toluene oxidation was reproduced several times. The relative deviation of the experiment was 3-4%. According to the infrared and ultraviolet spectrum, toluene peroxide is the main product of toluene oxygenation. The conversion of toluene within 90 min was 95%.

Keywords: catalyst; metal complexes; toluene; hydrogel; immobilization; the process of oxidation.



Полимерге иммобилденген мыс (II) металкомплексті катализаторында сұйық фазада толуолды оксигенирлеу

¹Құрманғажы Г. *, ²Ташмұхамбетова Ж.Х., ¹Есенғабылов І.Ж., ²Рахметуллаева Р.Қ.

¹Жансүгіров атындағы Жетісу мемлекеттік университеті, Талдықорған қ., Қазақстан

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

*E-mail: gulnarkhan@mail.ru

1. Кіріспе

Соңғы жылдары оттекті қосылыстарды алу тәсілдерін жүргізуде катализатор ретінде полимерлі матрицаға бекітілген металкомплексті қосылыстар қолданылады. Алкилароматты қосылыстарды сұйық фазада оттегімен тотықтыру үшін ауыспалы металдардың комплекстері негізіндегі иммобилизацияланған катализаторларды қолдану перспективті болып табылады. Берілген катализаторлардың артықшылығы көмірсутектерді өндірісте, оның ішінде негізінен органикалық синтездерде кең қолданылатын бағалы оттекті өнімдерге айналдыру үдерісін «жұмсақ» жағдайда ($T < 150^{\circ}\text{C}$) жүргізуге мүмкіндік береді. Сондықтан да химия өнеркәсібінде кеңінен қолданылатын толуолды катализдік оксигенирлеудің жаңа әдістерін дамыту, сұйық фазада полимерлі тасмалдағышта ауыспалы металдардың кешендері қатысында тотықтыру үдерісінің кинетикасын зерттеу, әсіресе мұнай қорына бай Қазақстан үшін өте маңызды болып табылады.

Органикалық заттарды оттегімен тотықтыру – бір ғана сатыда оттекті функцияны кез-келген қосылысқа енгізуге болатын және бағалы химиялық өнім алуға мүмкіндік беретін органикалық синтезде кең таралған маңызды реакциялардың бірі. Экологиялық таза, әрі арзан тотықтырғыштардың бірі – оттегі қолданылатын органикалық шикізаттарды тотықтыру үдерісі гидрлеу, полимерлеу сияқты процестер қатарында экономикалық тиімді болып табылады және химия өндірісінде маңызды орынға ие.

Сонымен қатар экологиялық таза тотықтырғыш – оттегі «жұмсақ» жағдайда (температура 150°C -ден төмен) әлсіз тотықтырғыш болып табылады және синглетті жағдайда болатын органикалық қосылыстардың молекулаларымен әрекеттесе алмайтын триплетті жағдайда болады. Осыған байланысты газ тәріздес оттегімен сұйықфазада тотықтыру, реагенттерді (субстрат және оттегі) алдын-ала белсендіру қажет етеді.

Соңғы жылдары оттекті қосылыстарды алу тәсілдерін жүргізуде катализатор ретінде полимерлі матрицаға бекітілген металкомплексті қосылыстар

қолданылады. Мұндай катализаторлар гомогенді және гетерогенді катализаторлардың жақсы қасиеттеріне ие. Алкилароматты қосылыстарды сулы фазада оттегімен тотықтыру үшін ауыспалы металдардың комплекстері негізіндегі иммобилизацияланған катализаторларды қолдану перспективті болып табылады. Берілген катализаторлардың артықшылығы көмірсутектерді өндірісте, оның ішінде негізінен органикалық синтездерде кең қолданылатын бағалы оттекті өнімдерге айналдыру үдерісін «жұмсақ» жағдайда ($T < 150^{\circ}\text{C}$) жүргізуге мүмкіндік береді. Сондықтан да химия өнеркәсібінде кеңінен қолданылатын толуолды катализдік оксигенирлеудің жаңа әдістерін дамыту, сұйық фазада полимерлі тасмалдағышта ауыспалы металдардың кешендері қатысында тотықтыру үдерісінің кинетикасын зерттеу, әсіресе мұнай қорына бай Қазақстан үшін өте маңызды болып табылады.

Нәтиже жаңалығы алғаш рет полимерлі термиялық тұрақты гидрогельге иммобилденген Cu(II) кешені қатысында толуолды сұйықфазада тотықтыру үдерісінің кинетикалық заңдылықтары зерттелді.

Бірінші рет алкилароматты көмірсутектерді, яғни толуолды «жұмсақ» жағдайда ауыспалы валентті металдар кешендері Cu(II) қатысында сұйықфазада тотықтырғанда негізгі өнім толуол асқын тотығы болып табылды.

Тәжірибелік маңыздылығы алынған тәжірибе мәліметтері полимерлі термиялық тұрақты гидрогельге (ПГ) иммобилденген Cu(II) кешені негізінде төмен температуралы, сұйық фазада катализаторда жасалынды ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 - \text{O}_2 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{ПГ} - \text{H}_2\text{O} - \text{CCl}_4$)

катализдық жүйеде толуолды «жұмсақ» жағдайда тотықтырудың кинетикалық заңдылықтарын зерттеу негізінде алкилароматты көмірсутектерді тотықтыру үдерісінің механизмі ұсынылды.

2. Тәжірибелік бөлім

Көмірсутектерді оттеппен металкомплексті катализаторлар қатысында тотықтыру үдерісі потенциометрлік қондырғымен және оттеппен толтырылған газометрлік бюреткамен жабдықталған изотермиялық қондырғыда жүргізіледі.

Кинетикалық режим реакторды интенсивті шайқаумен (400-500 шайқау/мин) қамтамасыз етіледі. Реакция жылдамдығы бюреткадағы оттектің жұтылуы бойынша қадағаланды.

Көмірсутектерді оттеппен металкомплексті катализаторлар қатысында тотықтыру реакциясын жүргізу үшін потенциометриялық қондырғымен жабдықталған, көлемі 150 см³ шыны градиентсіз термостатты «утка» типті реактор қолданылады. Реакторға қажетті атмосфера (оттек) белгілі температурада жіберіледі. Жүйенің басқа компоненттерін реакторға шыны кран арқылы жылдам енгізеді. Реакцияның жылдамдығы реактормен жалғанған термостатты бюретка арқылы оттектің жұтылу көлемімен сипатталады.

Жұмыста полимерлі құрамды (30:70) диметиламиноэтилметакрилат және гидроксиэтилакрилат катион типті термиялық тұрақты гидрогельге иммобилизацияланған мыс (II) металкомплексті катализаторлары зерттелді.

Жұмыста толуолды оксигенирлеуде модельді жүйе ретінде тігілген жүйесінде оксигенирлеу реакциясы жүргізілді. Тәжірибе 348 К температуралық интервалында және атмосфералық қысымда жүргізілді. Реакцияда гидрогельге иммобилденген Cu(II)

тасымалдағышының массасын әртүрлі өзгерту арқылы оттектің жұтылу жылдамдығының өзгерісі зерттелінді.

Оттектің жұтылу жылдамдығын тәжірибелік өлшеу бір катализаторда 3 рет қайталанды. Салыстырмалы қателік 3-4% құрайды.

3. Нәтижелер және оларды талдау

Жұмыста толуолды оксигенирлеу реакциясында сополимерлі диметиламиноэтилметакрилат және гидроксиэтилакрилат катион типті термиялық тұрақты гидрогельге иммобилизацияланған Cu(II) катализатор қолданылды. Алғаш рет толуолды $MX_n - H_2O - CCl_4 - ПГ$ (мұндағы, $M - Cu^{2+}$; $X - NO_3^-$; $n - 2$; $ПГ^*$ – полимерлі гидрогель) жүйесінде оксигенирлеу реакциясы зерттелді. Полимерлі құрамды (30:70) диметиламиноэтилметакрилат және гидроксиэтилакрилат катион типті термиялық тұрақты гидрогель мен Cu(II) кешенінің түзілу механизмі 1 суретте көрсетілген.

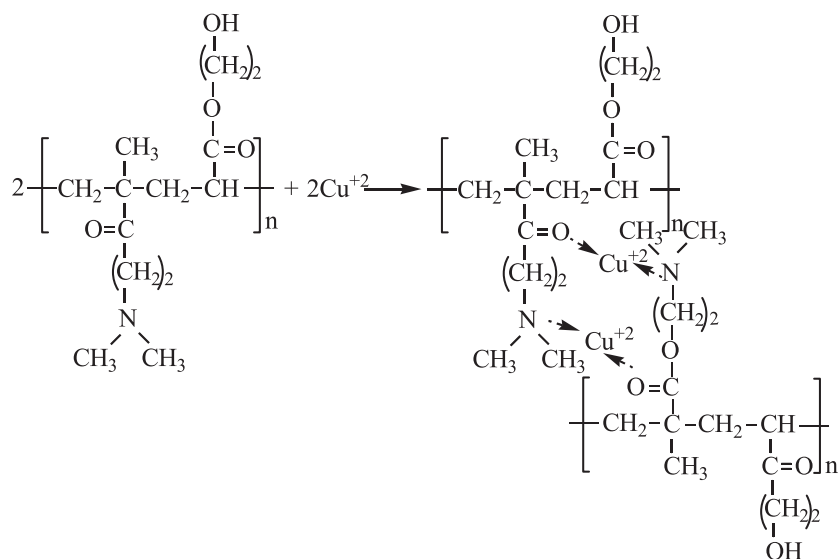
Тәжірибе 343 К температурада және атмосфералық қысымда гидрогелдің шамасын әртүрлі массада өзгерту арқылы жүргізілді.

Жүргізілген тәжірибе ИҚ және УФ-спектрлері анализдерінің мәліметтері бойынша толуолды оксигенирлеу реакциясының негізгі өнімі толуол асқын тотығы болып анықталды. Толуолдың айналу дәрежесі 90 минутта 95 % құрады.

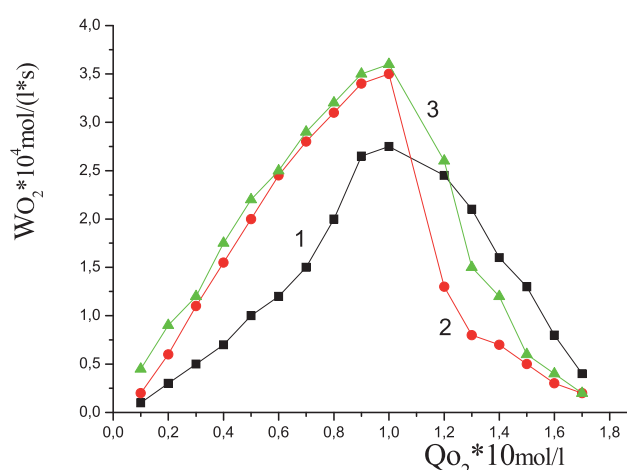
Полимерлі гидрогель иммобилденген мыс (II) кешендері қатысында толуолдың сұйықфазада оттеппен тотығуы мына реакция бойынша жүреді (1):



Зерттеліп отырған үлгілер үшін мыстың гидрогельдегі концентрациясы полимердің грамына $1,4 \cdot 10^{-2}$ -нен $6,5 \cdot 10^{-3}$ г құрайды. Гидрогель



1-Сурет – Гидрогель мен Cu (II) кешенінің түзілу механизмі



2-сурет – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - ПГ - CCl_4 - H_2O жүйеде толуолды оксигенирлеу үдерісінде оттектің жұтылу жылдамдығының (W_{O_2}) оттектің жұтылған мөлшеріне (Q_{O_2}) тәуелділік қисықтары:

$P_{O_2}=93,3$ кПа, $T=343$ К, $C_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}=0,1$ моль/л, $C_{\text{RH}}=0,94$ моль/л; ПГ массасы, г: 1-0,478, 2-0,655, 3-0,722

1-кесте – Толуолды $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - ПГ - CCl_4 - H_2O жүйеде 3 рет қайталанып пайдаланылған катализатордың оксигенирлеу реакция жылдамдығының өлшемдер санына тәуелділігі: $P_{O_2}=93,3$ кПа, $T=343$ К, $C_{\text{RH}}=0,94$ моль/л. ПГ массасы=0,478 г

Өлшемдер саны №	1	2	3
$W_{O_2} \cdot 10^4$, моль/(л·с)	3,50	2,80	3,60
$Q_{O_2} \cdot 10$, моль/(л)	1,72	1,75	1,69

таблеткаларының салмағы 0,44-тен 0,54 г аралығында ауытқиды. Реакция $C_{\text{RH}}=0,94$ моль/л, 343К температурада және атмосфера қысымында ($P_{O_2}=93,3$ кПа) хлороформ жүйесінде жүргізіледі.

Белсенділік гидрогельсіз мыс (II) негізіндегі катализаторларда байқалған. Сонымен қатар, 1-суреттегі гидрогельге иммобилденген мыс (II) катализаторды үдерісінде өзін тотықпайтынын, сонымен қатар, өз белсенділігін өзгертпей сақтай отырып бір неше рет пайдалануға қабілетті екенін көрсете алды. Зерттелініп отырған жүйеде толуолсыз комплексті катализатордың тотықпайтыны көрсетілді, сәйкесінше гидрогель берілген процесс үшін инертті матрица болып табылады, ал белсенділік онымен комплексті байланысқан мыс иондарымен анықталады.

Тәжірибе нәтижелері көрсеткендей зерттеліп отырған катализатор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – гидрогель / CCl_4 / H_2O жүйесіндегі толуолдың оксигенирлену үдерісі 18-36 минут аралығында оттектің жұтылу жылдамдығының максималды мәнінде өтеді, ол $3,6 \cdot 10^4$ моль/(л·с) (2-сурет).

Гидрогельдің мыс (II) ерітіндісімен кешені үдерісті бір неше рет жүргізуге белсенділік танытты және оттектің жұтылу жылдамдықтары бір-біріне өте жақын болды (кесте 1). Металкешенді катализаторлар қайта пайдаланып қолданылса да белсенділігін жоғалтпайтынын көрсетті.

4. Қорытынды

Толуолдың катализдік тотығуы үдерісінің реакция жылдамдығы полимерлі гидрогельге иммобилденген $\text{Cu}(\text{II})$ катализаторы қатысында реакция жылдамдығы $3,6 \cdot 10^4$ моль/(л·с) болатыны көрсетілді. Сонымен қатар, бұл катализатор процесті 3 рет жүргізуге белсенділік танытты. ИҚ және УФ-спектроскопия әдістеріне сүйене отырып толуолды оттеппен оксигенирлену реакциясының өнімі толуол асқын тотығы болып табылатыны анықталды. Үдеріс өндіріс жағдайымен салыстырғанда атмосфералық қысымда және төмен температуралық режимде жүзеге асырылады.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Шокорова Л.А., Ташмухамбетова Ж.Х., Кожалакова Н.А. Основные закономерности окисления толуола кислородом в присутствии комплексов меди (II) в жидкой фазе // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2010. – №2(58). – С.172-176.
- 2 Шлыгина И.А., Шокорова Л.А., Ташмухамбетова Ж.Х., Жубанов К.А. Исследование активации С-Н связи в

алканах на иммобилизованных металлкомплексных катализаторах кинетическим и квантовохимическим методами // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2011. – №2. – С.9-10.

3 Шокорова Л.А., Ташмухамбетова Ж.Х., Каирбеков Ж.К., Хасенова А.Б., Чанышева И.С. Катализаторы для процесса окисгенирования углеводородов // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2010. – №2. – С.115-119.

4 Соколова В.В., Ташмухамбетова Ж.Х., Курмангажы Г. Иммобилизованные комплексы меди (II)-катализаторы процесса получения кислородсодержащих соединений // Материалы XXV международной конференции «Физико-химические методы в химии координационных соединений». – Суздаль, Россия, 2011. – С.385-386.

5 Поничева Л.П. Активность ацидокомплексных анионов Cu(II) в присутствии мицеллообразующих катионов ПАВ при эмульсионном окислении кумола кислородом // Нефтехимия. – 2001. – Т41, №1. – С.36-40.

6 Соколова В.В., Ташмухамбетова Ж.Х., Курбатов А.П., Курмангажы Г. Катализаторы процесса окисления углеводородов кислородом в жидкой фазе // Тезисы XIX Менделеевского съезда по химии и технологии материалов. – Волгоград, Россия, 2011. – Т.3. – С.185.

References

1 Sokolova LA, Tashmukhambetova ZhKh, Kozhalakova NA (2010) Chemical Bulletin of Kazakh National University 2:172-176. (In Russian)

2 Slugina IA, Sokolova LA, Tashmukhambetova ZhKh, Zhubanov KA (2011) Chemical Bulletin of Kazakh National University 2:9-10. (In Russian)

3 Sokolova LA, Tashmukhambetova ZhKh, Kairbekov ZhK, Khasenov AB, Chanysheva IS (2010) Chemical Bulletin of Kazakh National University 2:115-119. (In Russian)

4 Sokolova LA, Tashmukhambetova ZhKh, Kurmangazhy G (2011) Immobilized complexes of copper(II)-catalysts of the process of producing oxygen-containing compounds [Иммобилизованные комплексы меди (II)-катализаторы процесса получения кислородсодержащих соединений]. Proceedings of XXV International Conference "Physico-chemical methods in the chemistry of coordination compounds", Suzdal, Russia. P.385-386. (In Russian)

5 Ponicheva LP (2001) Petroleum chemistry 41:36-40. (In Russian)

6 Sokolova LA, Tashmukhambetova ZhKh, Kurbatov AP, Kurmangazhy G (2011) Catalysts of hydrocarbon oxidation by oxygen in the liquid phase [Katalizatory protsessа okisleniya uglevodorodov kislorodom v zhidkoy faze]. Abstracts of XIX Mendeleev Congress on chemistry and materials technology, Volgograd, Russia. P.185. (In Russian)