

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ДЛЯ ОКИСНЕННЯ ВУГЛЕВОДНІВ ПО С-Н ЗВ'ЯЗКАХ

Новохатько А. О., Демчина О. І., Шепарович Р. Б., Опейда Л. І., Євчук І. Ю.

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Львів, Україна
demchynaoksana@ukr.net

Розробка нетоксичних і екологічно чистих методів окиснення вуглеводнів до промислово важливих продуктів диктує необхідність створення нових типів каталізаторів. Перспективними є каталізатори, які є пористими матеріалами (носії), на поверхню яких нанесена каталітично активна речовина.

Синтезовано нанокаталізатори, де іони металів змінної валентності (Co, Mn, Cu) іммобілізовані на полімерній матриці. З цією метою під час процесу УФ-полімеризації акрилових мономерів (акрилової кислоти (AA) та стиренсульфонату натрію (SSS)) і зшивача (етилєнглїкольдіакрилату (EGDA) або N,N'-метилєн-біс-акриламїду (MBA)) у полімеризаційну суміш вводилась золь-гель система (SGS) на основі тетраетоксисилану (TEOS). Матеріал, одержаний у результаті кополімеризації акрилатів і золь-гель синтезу in situ, має пористу структуру, що складається із взаємозв'язаних між собою наночастинок, стабілізованих полімерною матрицею. Після подрібнення матеріалу його витримували протягом 2 діб у 5 % водних розчинах солей $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CuCl , MnCl_2 , відцентруфугували, промивали етанолом і сушили до постійної ваги. У результаті реакції із наявними у складі полімерної матриці сульфогрупами іони металів закріплювались на поверхні каталізатора і служили каталітичними центрами.

Активність синтезованих наноструктурованих каталізаторів оцінювалась кінетичними методами. Волюмометрично вимірювалось поглинання кисню, визначалась швидкість (W , моль $\text{л}^{-1} \text{хв}^{-1}$) його поглинання в початковий період реакції (до 30 хв), де кінетична залежність є лінійною, при окисненні кумолу в присутності ініціатора AIBN та синтезованих систем, що вміщують $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CuCl , MnCl_2 при температурі 70 °C та тискові кисню 760 мм рт. ст. Склад проби в кінетичних дослідженнях: кумол 1 мл, AIBN 10мМ (0,00165 г), каталізатор 10 мг (0,01 г).

Таблиця 1. Швидкості каталізованого синтезованими системами окиснення кумолу

	Склад каталізатора	Сіль	$W \times 10^3$, М $\text{л}^{-1} \text{хв}^{-1}$
1	AIBN		1,7
2	AA+MBA+SSS+SGS	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	2,5
3	AA+MBA+SSS+SGS	CuCl	1,9
4	AA+MBA+SSS+SGS	MnCl_2	2,3
5	AA+EGDA+SSS+SGS	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	1,9
6	AA+EGDA+SSS+SGS	CuCl	2,3
7	AA+EGDA+SSS+SGS	MnCl_2	2,0
8	AA+EGDA+SSS	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	1,7
9	AA+EGDA+SSS	CuCl	1,9
10	AA+EGDA+SSS	MnCl_2	1,6

Порівняння результатів дослідів 1 та 8, 9, 10 показують, що за відсутності в системі SGS наявність солей практично не впливає на швидкість окиснення кумолу. Заміна EGDA у складі каталізатора на MBA (досл. 2 і 5 та 4 і 7) приводить до зростання каталітичних властивостей синтезованих нанокаталізаторів у випадку солей $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ та MnCl_2 . Найефективнішою є система, що вміщує $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ та MBA. Отримані дані є основою для розробки високоефективних каталізаторів для процесів окиснення алкїларєнів по С-Н зв'язках.