

ного формирования частиц металлов, проявляющих высокую каталитическую активность. Разработка различного рода катализаторов позволяет достигать более высокую степень конверсии при сохранении селективности и, ко всему прочему, проводить процесс в более мягких условиях [5]. За последние десятилетия в мировой литературе опубликовано большое количество работ, посвященных вопросам приготовления катализаторов на основе глинистых материалов. Анализ этих работ показывает, что существуют разные подходы к их получению [6]. Модифицированные образцы на основе каолина могут быть перспективными носителями для nano структурированных металлов с каталитическими свойствами. В работе [7] был получен нанокомпозит на основе каолинита  $\text{MoS}_2$ /каолин и изучены его фотокаталитические свойства. Катализатор типа Fe/каолин был использован в гетерогенном катализе для обезцвечивания красителей [8]. Авторами работы [9] были получены каталитические системы с использованием солей переходных металлов Fe, Co, Ni на основе каолина для синтеза углеродных сфер. Таким образом, данный минерал активно используется в качестве носителя для катализаторов и находит широкое применение.

Целью данной работы является получение отечественного модифицированного каолинита для каталитической системы Cu-каолин и изучение его каталитической активности.

#### Методика эксперимента, исходные материалы и их характеристики

В качестве основного сырья для получения пористого носителя для катализатора был использован природный материал в виде горной породы – каолин месторождения «Алексеевское» Кокшетауской области. Свойства и состав природного и обработанного серной кислотой каолина были исследованы ранее различными физико-химическими методами [10]. Модификацию каолина проводили термической обработкой 10 %-й  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 100 °C в течение 5 часов с дальнейшей промывкой осадка до нейтральной pH 7. Осадок отделяли, высушивали и подвергали прокаливанию при 500 °C.

Для приготовления катализатора был выбран метод пропитки [11]. Оптимальное массовое соотношение компонентов: MeO – 20 % и каолин – 80 %. Для этого навеску  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  массой 1 г смешивали с 4 г модифицированного каолина и вводили 20 мл дистиллированной воды, затем перемешивали в течение 20 минут до получения однородной суспензии. Смесь выдерживали в течение 1 часа при комнатной температуре и затем полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке при температуре 60-70 °C. Процесс пропитки с последующим выпариванием осуществляли в сушильном шкафу при температуре 110 °C. Путем термической обработки твердой смеси в муфельной печи при 550 °C в течение 5 часов получали оксид меди в структуре модифицированного каолина.

Физико-химические характеристики полученного катализатора исследовали различными методами: элементный анализ проводили с помощью метода SEM-EDX (Quanta 3D 200i Dual system, FEI), функциональные группы определяли методом ИК-спектроскопии (Perkin elmer Spectrum BX FT-IR System), использовали метод жидкостной хроматографии (ХРОМОС) для изучения селективности полученного катализатора. Также катализаторы были исследованы на каталитическую активность. Определение активности катализатора проводилось в процессе реакций разложения пероксида водорода и окисления циклогексана с получением продуктов окисления.

#### Результаты и обсуждение

Элементный состав природного и модифицированного каолина, полученный методом SEM EDX, показан на

рисунке 1. Основными элементами в составе каолина является кремний, алюминий и кислород. Каолин представляет собой слоистую структуру, состоящую из тетраэдрического листа ( $\text{SiO}_4$ ) и октаэдрического ( $\text{AlO}_6$ ), которые связаны между собой атомами кислорода. После модификации выявлено уменьшение алюминия с 10,36 до 6,83 % и кремния с 39,61 до 36,56 %, что связано с воздействием серной кислоты. В составе модифицированного катализатора присутствует медь с массовой долей 1,77 %.

Сравнительный анализ полученных экспериментальных данных показывает, что структура модифицированного образца значительно отличается от исходного, это указывает на изменение не только физических, но и химических параметров. Это связано прежде всего с вхождением частиц оксида меди на места ионообменных металлов в структуре природного каолина в процессе пропитки и термической обработки.

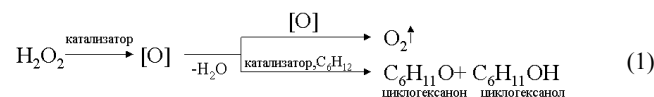
Результаты ИК-спектроскопического исследования образцов (рис. 2) подтвердили химические изменения в структуре природного и модифицированного каолина. В ИК-спектрах природного каолина, широкая полоса поглощения при 1220  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют ассиметричному растяжению связей Si–O–Si, а полоса при 1038  $\text{cm}^{-1}$  обусловлена чередующимися растягивающимися колебаниями Si–O–Si- и Al–O–Al-связей [12]. Широкие полосы при 3650 и 3454  $\text{cm}^{-1}$  обусловлены колебаниям растяжения OH-групп (Al–OH–Al), расположенных по краям поверхности каолина. Основным изменением в ИК-спектрах кислотного-модифицированного каолина (каолин +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) является выравнивание интенсивности в широких полосах при 3650 и 3454  $\text{cm}^{-1}$ , что обуславливается уменьшением OH-групп на поверхности. В спектрах катализатора Cu/каолин наблюдается уменьшение полосы 1038  $\text{cm}^{-1}$ , что связано с ослаблением связи в октаэдрической Al–O–Al и тетраэдрических листах Si–O–Si. Исчезновение пиков при 3650 и 3454  $\text{cm}^{-1}$  связано с уменьшением адсорбированной воды OH-группы на поверхности каолина [13].

Полученные катализаторы были исследованы на каталитическую активность. Реакция проводилась при мягких условиях в процессе окисления циклогексана:

- температура реактора – 40 °C;
- давление – атмосферное;
- время реакции – 4 часа.

Окисление циклогексана пероксидом водорода включает две параллельные конкурирующие реакции [14], представленные ниже:

- каталитическое окисление углеводорода активированным кислородом с образованием целевых продуктов;
- стехиометрическое разложение  $\text{H}_2\text{O}_2$  на воду и неактивный молекулярный кислород, который выходит из системы в виде газа.



Селективность катализатора к данной реакции была изучена методом жидкого хроматографического анализа полученных продуктов. Продуктами окисления циклогексана являются циклогексанол и циклогексанон, также известные, как КА-ойл (ketone-alcohol). Вид полученной хроматограммы продуктов окисления циклогексана представлен на рисунке 3.

Для выявления влияния температуры на выход продуктов реакции жидкофазного окисления циклогексана были проведены эксперименты по изучению температурного режима опыта (40, 50, 60 °C) в присутствии разработанного медного