

Электрокаталитическое гидрирование циклогексанона на меламиноформальдегидных металлокомпозитах

В работе приведены результаты исследований по изучению электрокаталитической активности меламиноформальдегидных металлокомпозитов (МФк). С целью получения активного катализатора синтезированы нанокомпозиты на основе меламиноформальдегидного полимера, допированного солями никеля, кобальта и меди без и с последующим химическим восстановлением их катионов боргидридом натрия и гидразин гидратом, а также микро - и наночастиц металлов, полученных полиольным методом. Металлокомпозиты на основе меламина, допированные солями никеля, кобальта и меди проявили каталитическую активность, селективно гидрируя циклогексанон до циклогексанола с высокой конверсией.

Электрогидрирование циклогексанона на медном катоде происходит со степенью превращения ($\alpha=21,7\%$), с низкими скоростями поглощения водорода ($W=0,9$ мл H_2 мин⁻¹) и коэффициентом использования водорода ($\eta=7,6\%$). Изменение состава и метода приготовления катализатора существенно влияют на его активность, что проявилось в возрастании скорости поглощения водорода и степени превращения в 2-3 раза. Никельсодержащий композит на основе меламиноформальдегидного полимера МФк(1:4)+NiCl₂(1:2) восстановленный 0,1 М NaBH₄ ($W=4,5$ мл H_2 /мин, $\alpha=90,0\%$) проявил себя наиболее активным при гидрировании циклогексанона. На композите МФк(1:4)+NiCl₂(1:2) без химического восстановления процесс протекает со скоростью 1,4 мл H_2 /мин и степенью превращения 87,5%. Со-содержащие композиты МФк оказались наиболее каталитически активными: скорость гидрирования циклогексанона на композитах МФк(1:4)+CoCl₂(1:2) *insitu* достигла 4,0 мл H_2 /мин, а на композите МФк(1:4)+CoCl₂(1:2) восстановленный 0,1 М NaBH₄ 4,2 мл H_2 /мин. На композитах, допированных солями ионов меди степень превращения циклогексанона в циклогексанол составила 90-100%. Металлосодержащие композиты, синтезированные полиольным методом, проявили более низкую каталитическую активность, на композите МФк(1:4)+Ni (0) скорость процесса составила 1,5 мл H_2 /мин, степень превращения 57,2%, на композите МФк(1:4)+Co (0) скорость 1,9 мл H_2 /мин, $\alpha=69,7\%$ и на МФк(1:4)+Cu (0) конверсия составила 76,5%.

Выход продуктов электрогидрирования циклогексанона определяли хроматографическим анализом. Состав и структуру катализаторов изучали методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Electrocatalytic hydrogenation of cyclohexanone on melamine-formaldehyde metal composites

The work presents the results of studies on the electrocatalytic activity of melamine formaldehyde metal composites (MFMC). In order to obtain the active catalyst synthesized nanocomposites based on melamine-formaldehyde polymer doped with salts of nickel, cobalt or copper with and without subsequent chemical reduction of the cations of sodium borohydride and hydrazine hydrate, as well as micro- and nanoparticles of metals derived with polyol method. Melamine-based metal composites doped with salts of nickel, cobalt and copper have shown catalytic activity, hydrogenating selectively cyclohexanone to cyclohexanol with high conversion.

Electro-hydrogenation of cyclohexanone on the copper cathode occurs with a degree of conversion ($\alpha = 21,7\%$), with low hydrogen absorption rate ($W = 0,9 \text{ ml min}^{-1} \text{ H}_2$) and hydrogen utilization factor ($\eta = 7,6\%$). Changes in the composition and method of preparation of the catalyst significantly have affected on its activity that was shown in the 2-3 times increasing of the rate of hydrogen absorption and conversion. The nickel-containing composite based on melamine resin MFMC (1: 4) + NiCl_2 (1: 2), reconstituted 0.1M NaBH_4 ($W = 4,5 \text{ ml of H}_2 / \text{m}$, $\alpha = 90,0\%$), proved to be most active in the process of hydrogenation cyclohexanone. The process proceeds with the speed $1,4 \text{ ml H}_2 / \text{min}$ and a conversion of 87.5% on the melamine formaldehyde metal composite without chemical recovery. Co-containing composites MFMC were the most catalytically active: the rate of hydrogenation of cyclohexanone on MFMC composites (1: 4) + SoCl_2 (1: 2) *in situ* reached $4,0 \text{ ml H}_2 / \text{min}$, and the composite MFMC (1: 4) + SoCl_2 (1: 2) reconstituted 0.1M NaBH_4 $4,2 \text{ ml H}_2 / \text{min}$. On composites doped with salts of copper ions, the conversion rate of cyclohexanol to cyclohexanone reached 90-100%. Metal composites synthesized with the polyol method, showed a lower catalytic activity to the composite MFMC (1: 4) + Ni (0), rate of $1.9 \text{ ml} / \text{min}$, $\alpha = 69,7\%$ and on the MFMC (1: 4) + Cu (0), the conversion was 76.5%.

Yield of the product of cyclohexanone electro-hydrogenation was determined by chromatographic analysis. Composition and structure of the catalysts was studied with the method of IR spectroscopy and X-ray analysis.