

УДК 542.943.7;547.592.12;546.76

*Д. Т. ОМАРОВ, К. А. АЛТЫНБЕКОВА, А. К. ЖАРМАГАМБЕТОВА*

## СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОМ ХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА ОКСИД

Изучено селективное окисление циклогексана пероксидом водорода в мягких условиях на хромсодержащих катализаторах, нанесенных на оксид цинка. Показано, что процесс окисления сопровождается образованием кетона и спирта. Модифицирование Cr/ZnO катализатора полимером приводит к увеличению селективности по циклогексанону. Определены оптимальные условия проведения процесса путем варьирования концентрации активной фазы катализатора, пероксида водорода, навески катализатора, времени и температуры проведения опытов. Установлено, что на 2%Cr+ПЭГ/ZnO катализаторе при 40 °С селективность по циклогексанону составляет 92%.

Продукты окисления циклогексана, такие, как циклогексанол и циклогексанон, являются важными промежуточными соединениями в производстве капролактама и адипиновой кислоты, являющимися основой для производства полиамидных материалов, в частности, капрона и нейлона. Циклогексанон используется также в синтезе инсектицидов, гербицидов и медикаментов как исходный материал.

Основным способом синтеза циклогексанола, циклогексанона и адипиновой кислоты в настоящее время является гомогенно-каталитическое жидкофазное окисление циклогексана кислородом в присутствии стеаратов и нафтенатов металлов с переменной валентностью (Co, Cu, Se и т. д.) [1]. Однако промышленный процесс характеризуется малой скоростью и низким выходом целевых продуктов: максимальная суммарная селективность процесса не превышает 80–85% при конверсии циклогексана 4–15%. Процесс проводится на нафтенате кобальта в достаточно жестких условиях: 160–180 °С, давление воздуха 9–13 атм [1].

В настоящее время продолжается поиск систем, обеспечивающих регулируемое окисление циклогексана до кетона или спирта с высокой селективностью в мягких условиях. В этом отношении представляют интерес синтетические полимерметаллические комплексы [2].

Ранее была показана эффективность полимерферроцианидных нанесенных комплексов для селективного окисления C<sub>6</sub>–C<sub>8</sub>-углеводородов. В качестве полимера использовались синтетические водорастворимые азотсодержащие полимеры [3]. В последнее время в литературе появились работы по окислению в мягких условиях, в которых применялись растворимые комплексы хрома. Однако выход продуктов окисления на них низкий (5–6%) [4].

В данной работе исследованы хромсодержащие полимерметаллические системы, нанесенные на оксид цинка для селективного окисления циклогексана пероксидом водорода в мягких условиях.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 1. Приготовление катализаторов

Метод приготовления основан на модифицировании оксидного неорганического носителя (ZnO) линейным полимером – полиэтиленгликолем (ПЭГ) с последующим закреплением активной фазы. В качестве активной фазы использовали Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O. Для сравнения готовились железосодержащие катализаторы на основе K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]•3H<sub>2</sub>O.

Катализаторы синтезировали по ранее разработанной методике путем перемешивания водного раствора полимера с носителем, с последующим внесением в эту смесь раствора соли металла. Полученный катализатор сушился при комнатной температуре на воздухе [5].

Были приготовлены однокомпонентные Fe/ZnO, Cr/ZnO без полимера и модифицированные полимером Fe-ПЭГ/ZnO, Cr-ПЭГ/ZnO, а также двухкомпонентные катализаторы FeCr/ZnO, FeCr-ПЭГ/ZnO с различным содержанием активной фазы (от 1 до 5%)

Степень адсорбции активных металлов на носителе, определенная фотоэлектроколориметрическим методом, составила 96–98%.

#### 2. Методика эксперимента.

Окисление циклогексана пероксидом водорода проводили при атмосферном давлении в стеклянном термостатированном реакторе при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки. В качестве окислителя использовали пероксид водорода, растворителя – ацетонитрил. Для определе-

ния оптимальных условий окисления варьировались время проведения опыта (от 1 до 8 ч), температура опыта (от 25 до 50 °С), навеска катализатора (от 0,01 до 0,05 г) и концентрация пероксида водорода (от 19 до 37%). Образцы реакционного раствора после завершения процесса подвергали анализу методом газожидкостной хроматографии. Анализ ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-80 с колонкой, наполненной хроматоном N-AW-DMCS, содержащим 15% карбовакса-20М.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Железосодержащие катализаторы в данном процессе оказались неактивными. Добавка хрома к этим катализаторам приводит к их активации, на FeCr/ZnO образуются циклогексанон и циклогексанол в соотношении 2:1, конверсия циклогексана достигает 23%. На Cr/ZnO выход циклогексанона возрастает до 88,4% при конверсии 19,2%, соотношение компонентов становится 8:1. Модифицирование последних двух катализаторов полиэтиленгликолем приводит к повышению их активности и селективности.

Согласно табл.1 на модифицированном полимером 2% Cr/ZnO образце селективность по кетону повышается, соотношение он:ол достигает 11,5:1 при росте конверсии в 2,2 раза по сравнению с образцом без полимера.

Влияние полимера может быть обусловлено тем, что в его присутствии эффективность катализатора возрастает за счет формирования нанодис-

персных частиц активной фазы [6]. При этом, по-видимому, гидрофобные цепи полимера выполняют роль «гидрофобного кармана» вблизи реакционного центра [2].

В табл. 2 представлены данные о влиянии процентного содержания хрома в полимермодифицированных образцах на процесс окисления циклогексана. С увеличением активной фазы от 1 до 5% конверсия циклогексана возрастает. Оптимальным оказался 2% Cr-ПЭГ/ZnO катализатор, селективность по кетону на котором достигает 92,1%.

На данном катализаторе процесс окисления циклогексана пероксидом водорода изучен детальнее. Для определения оптимальных условий проведения реакции нами было исследовано влияние различных факторов (концентрации пероксида водорода и катализатора, температуры и длительности опыта) на конверсию циклогексана и селективность процесса.

На рис.1 показана зависимость изменения состава продуктов окисления циклогексана от времени проведения опыта.

С увеличением длительности процесса от 2 до 6 ч конверсия циклогексана возрастает с 0,53 до 1,09 моль/л в основном за счет превращения его в циклогексанон. Содержание последнего повышается в 2 раза от начального в указанном интервале времени. Дальнейшее увеличение времени опыта до 8 ч практически не влияет на конверсию циклогексана.

Данные о влиянии концентрации пероксида водорода представлены на рис. 2. При повышении концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> от 19 до 37% превращение субстрата

Таблица 1. Влияние полимера на степень окисления циклогексана и селективность процесса на 2% хромсодержащих катализаторах. Условия эксперимента: [C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>] = 1,8 моль/л, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,31x10<sup>2</sup> моль/л, m<sub>кат</sub> = 0,03 г, растворитель – CH<sub>3</sub>CN, T = 40 °С, P = 1 атм

Катализатор Cr/ZnO	Конверсия циклогексана, %	Продукты реакции, моль/л			Селективность, %	
		циклогексанон	циклогексанол	он:ол	-он	-ол
Без полимера	19,2	0,30	0,04	8:1	88,4	11,6
С полимером	42,7	0,706	0,06	11,5:1	92,1	7,9

Таблица 2. Влияние содержания Cr в Cr-ПЭГ/ZnO катализаторе на выход продуктов реакции, %. Условия эксперимента те же, что и в табл. 1

Содержание Cr в Cr-ПЭГ/ZnO катализаторе, %	Конверсия циклогексана, %	Продукты реакции, моль/л		Селективность по кетону, %
		ц-он	ц-ол	
1	32,8	0,50	0,14	77,9
2	42,7	0,706	0,06	92,1
5	49,2	0,75	0,17	81,5

Рис.1. Изменение состава катализата окисления циклогексана пероксидом водорода от времени опыта на 2%Cr-ПЭГ/ ZnO катализаторе: 1 – циклогексан, 2 – циклогексанон, 3 – циклогексанол. Условия опыта:  $[C_6H_{12}] = 1,8$  моль/л,  $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$  моль/л,  $m_{кат} = 0,03$  г, растворитель –  $CH_3CN$ ,  $T = 40$  °С,  $P = 1$  атм

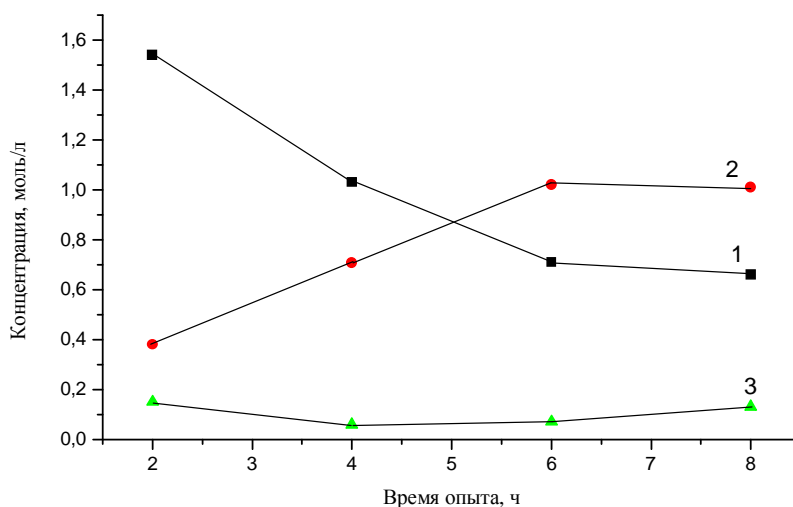


Рис.2. Изменение состава катализата окисления циклогексана пероксидом водорода от концентрации последнего пероксида водорода на 2%Cr-ПЭГ/ZnO катализаторе: 1 – циклогексан, 2 – циклогексанон, 3 – циклогексанол. Условия опыта:  $[C_6H_{12}] = 1,8$  моль/л,  $m_{кат} = 0,03$  г, растворитель –  $CH_3CN$ ,  $T = 40$  °С,  $P = 1$  атм,  $T = 4$  ч

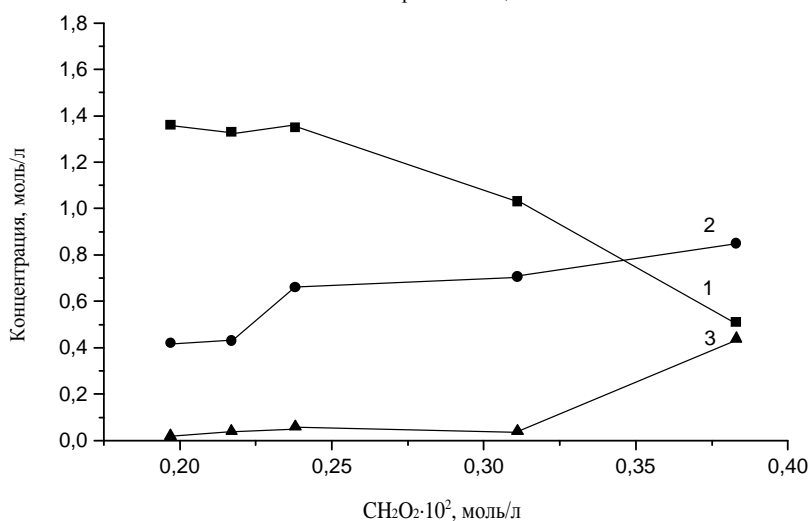
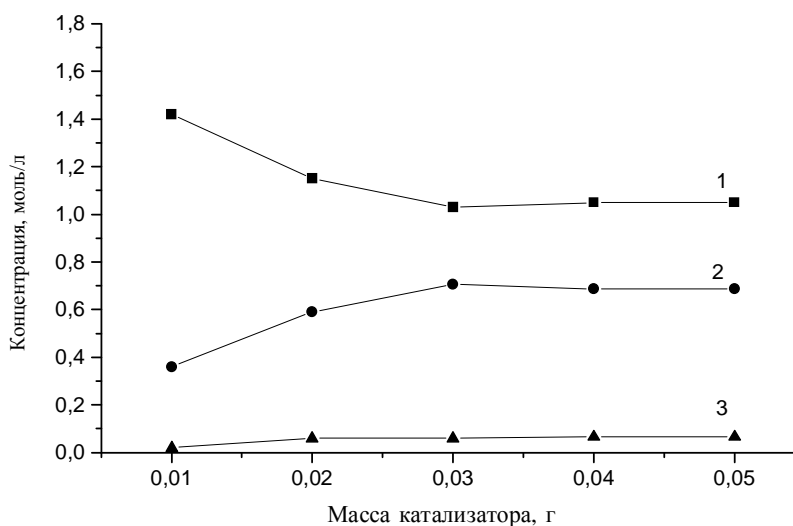


Рис. 3. Изменение состава катализата окисления циклогексана пероксидом водорода от массы 2%Cr-ПЭГ/ZnO катализатора: 1 – циклогексан, 2 – циклогексанон, 3 – циклогексанол. Условия опыта:  $[C_6H_{12}] = 1,8$  моль/л,  $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$  моль/л, растворитель –  $CH_3CN$ ,  $T = 40$  °С,  $P = 1$  атм,  $T = 4$  ч



увеличивается, достигая максимума при использовании 37%-ного пероксида водорода. Однако при этом значении концентрации значительно ускоряется разложение  $H_2O_2$ , процесс сопровождается бурным выделением кислорода, что приводит к вымыва-

нию активной фазы и понижению селективности по целевому продукту до 58%. Согласно полученным данным оптимальная концентрация окислителя 30%.

С увеличением навески от 0,01 до 0,03 г наблюдается повышение конверсии циклогексана от 21,1

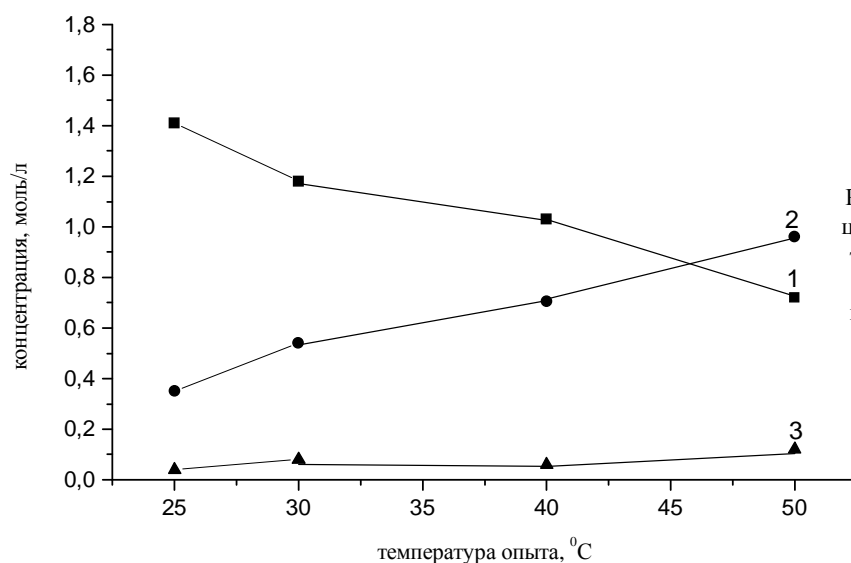


Рис.4. Изменение состава катализата окисления циклогексана пероксидом водорода от температуры опыта на 2%Cr-ПЭГ/ ZnO катализаторе: 1-циклогексан, 2 – циклогексанон, 3 – циклогексанол. Условия опыта:  $[C_6H_{12}] = 1,8$  моль/л,  $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$  моль/л,  $m_{кат} = 0,03$  г, растворитель –  $CH_3CN$ ,  $P = 1$  атм.,  $T = 4$  ч

до 42,7% (рис. 3). Дальнейшее увеличение количества катализатора не сказывается на его активности. Оптимальной навеской катализатора является 0,03 г катализатора.

С увеличением температуры опыта (рис. 4) концентрация продуктов реакции возрастает с 0,39 до 1,09 моль/л, в основном за счет образования циклогексанона. Энергия активации в интервале температур 25–40 °C составляет 32,5 кДж/моль. Максимальная селективность по кетону (92,0%) достигается при 40 °C (см. табл. 2). Наибольший выход продуктов (1,09 моль/л) наблюдается при 50 °C. Однако уже при этой температуре происходит сильное вымывание активной фазы из катализатора.

Таким образом, синтезированные полимерметаллические хромсодержащие катализаторы оказались эффективными для селективного окисления циклогексана в мягких условиях. Наиболее оптимальным среди исследованных является 2%Cr-ПЭГ/ZnO катализатор, селективность которого при 40 °C по циклогексанону составляет 92,1%. Выявлены оптимальные условия окисления циклогексана в мягких условиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Карсевич Е.И., Куликова В.С., Шилов А.Е., Штейман А.А. Биомиметическое окисление алканов с участием комплексов металлов // Успехи химии. 1998. Т.67. №4. С.376–398.
2. Маравин Г.Б., Авдиев М.В., Багрий Е.И. Окислительная функционализация насыщенных углеводородов на металлоком-

плексных катализаторах порфиринового ряда // Нефтехимия, 2000. Т. 40, №1. С. 3-21.

3. Селенова Б.С., Тумабаев Н.Ж., Молдабеков А.К., Токтабаева Ф.М., Картоножкина О.И., Жармагамбетова А.К. Модифицированные полимером ферроцианидные катализаторы окисления циклогексана // Известия НАН РК. Сер. хим. 2003. №3. С.72-78.

4. Rosenira Serpa da Cruz, Juliana Martins de Souza e Silva, Ulrich Arnold, Ulf Schuchardt. Catalytic activity and stability of a chromium containing silicate in liquid phase cyclohexane oxidation // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2001. V. 171. P. 251–257.

5. Заявка №2004/1816.1 от 27 декабря 2004 года. Катализатор для получения циклогексанона.

6. Жармагамбетова А.К., Селенова Б.С., Мухамеджанова С.Г., Комашико Л.В., Курманбаева И.А. Модифицированные поли-2-винилпиридином нанесенные палладиевые катализаторы гидрирования // Ж. прикл. химии. 2000. Т.73, вып. 8. С.1320–1323.

#### Резюме

Мырыш оксидінің бетінде бекітілген полимермен модифицирленген хром катализаторларымен атмосфералық қысымда және 40 °C циклогександы сутек асқын тотығымен селективі тотықтыру зерттелінді. үрдістің жүруінің оңтайлы жағдайы анықталды ( $[H_2O_2]$ ,  $T$  °C, катализатордың өлшемі, уақыт). Тотығу үрдісінде кетон және спирт түзіледі, негізінен циклогексанон пайда болатыны көрсетілді. Полимері барларда катализатордың талғампаздығы жоғарылайды. Циклогександы тотықтыру үрдісінде белсенді фазасының концентрациясының әсері зерттелінді. 2%Cr-ПЭГ/ZnO катализаторында 40 °C-де циклогексанонның талғампаздығы 92% болатындығы көрсетілген.

Институт органического катализа  
и электрохимии им. Д.В. Сокольского,  
г. Алматы

Поступила 02.03.2006 г.