

# ХИМИЯ

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИДАТА ЦИКЛОГЕКСЕНА В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТНЫХ И ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*Гарибов Н.И.*

*Институт Нефтехимических Процессов имени Ю.Г.Мамедалиева  
НАН Азербайджана, Аз.1025, Баку, пр.Ходжалы, 30.*

**Аннотация.** В работе представлены результаты исследований по селективному превращению гидропероксида циклогексенила в проточном реакторе над стационарным слое оксидных и цеолитных катализаторов. Установлено, что превращения гидропероксида циклогексенила в зависимости от условий реакции может протекать главным образом в двух направлениях: мономолекулярного превращения с образованием непредельных спиртов и кетонов или дегидратации с получением циклогексадиена. Ключевую роль в направлении этих превращений играют температура и природа катализаторов.

**Ключевые слова:** циклогексен, окисление, гидропероксид, превращения, стационарный слой катализатора, мономолекулярный распад, дегидратация, циклогексадиен

### Введение

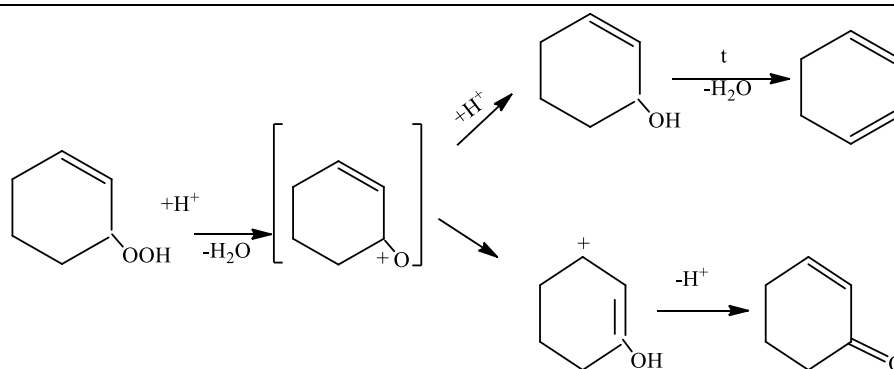
Циклические непредельные спирты и кетоны являются ценными полупродуктами для получения различных физиологически активных соединений, душистых и ароматизирующих препаратов, алициклических диенов, полимеров и каучука [1,2].

Одним из эффективных путей селективного получения циклических непредельных спиртов и кетонов является жидкофазное низкотемпературное окисление циклогексена кислородом воздуха с участием  $[\text{CoBr}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4]$  каталитической системы с получением, в основном  $\alpha$ -гидропероксида циклогексенила [3] и каталитические превращения соответствующего оксидата в присутствии оксидных или цеолитных катализаторов.

Ранее [4,5] нами были разработаны два способа двухстадийного получения кислородсодержащих производных циклогексена. В первом способе циклогексен сперва окисляется кислородом воздуха в присутствии безводного бромида кобальта при температуре 50-55°C, что приводит к накоплению от 20 до 40% гидропероксида циклогексенила. На второй стадии проводится восстановление накопленного в оксидате гидропероксида в присутствии природного морденита. В оксидате также содержится до 2% оксида и 9-10% непредельного спирта - циклогексенола. Такое соотношение оксида к непредельному спирту указывает на неселективное разложение гидропероксида в присутствии кобальт бромидного катализатора. Другой способ окисления циклогексена кислородом воздуха проводился в присутствии  $(\text{CoBr}_2$  и  $\text{MoOBr}_3)$  взятых в отдельности. Для

активации каталитической системы в реакционную смесь добавляется некоторое количество оксидата циклогексена. Оксидат содержит гидропероксид и эпоксид циклогексена, циклогексенол и циклогексенон. Соединения Mo, как солевые, так и комплексные, в отличие от галогенидов Co не проявляют высокую активность при окислении циклоолефинов кислородом воздуха, однако их эффективность проявляется в реакции гидропероксидного окисления олефинов. При использовании двухкомпонентной системы состоящей из катионов кобальта и молибдена в качестве катализатора, комплекс наряду с активированием молекулярного кислорода участвует также и в стадии переноса электрофильного кислорода от гидропероксида к кратной связи олефина, характеризующейся более высокой нуклеофильностью, т.е. указывает на то, что реакция преимущественно протекает по совмещенному радикально-ионному механизму. Окисление циклоолефинов протекает с высокой селективностью по сумме эпоксида и непредельного спирта. В данном случае также как и реакциях гомогенного катализа наблюдается аддитивность действия отдельных компонентов каталитической системы.

Согласно известным представлениям [6] разложение гидропероксида циклогексенила в реакторе проточного типа над стационарным слое оксидных или цеолитных катализаторов в зависимости от условий реакции может протекать в двух направлениях: мономолекулярного распада с образованием непредельных спиртов и кетонов или дегидратацией с получением циклогексадиена – 1,3 как показано на схеме :



Экспериментальная часть.

Циклогексен со степенью чистоты 98-98,5% подвергались окислению кислородом воздуха в присутствии каталитической системы  $[\text{CoBr}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4]$  при температуре 40-50 $^{\circ}\text{C}$ , продолжительности опыта 4 ч., скорости подачи воздуха 15л/ч на 100г продукта [3]. После реакции окисления циклогексена кислородом воздуха состав оксидата по данным ГЖХ и йодометрического методов анализа был следующий в мас. %:  $\alpha$ -гидропероксида циклогексенила 20,6-45,9; эпоксициклогексан 1,2-4,1; циклогекс-1-ен-3-ол 3,7-17,2; циклогекс-1-ен-3-он 4,1-18,6; остаточный циклогексен.

В качестве катализаторов процесса разложения оксидата циклогексена использованы оксид алюминия марки «А-1», синтетический морденит ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), а также природные цеолиты клиноптолит месторождения Айдаг состава в мас. %:

$\text{SiO}_2$  65,9-68,15;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  12,2-13,15;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$  1,2-1,3;

$\text{CaO}$  3,95-4,0;  $\text{MgO}$  0,6-0,75;  $\text{Na}_2\text{O}$  2,6-2,63;

$\text{K}_2\text{O}$  1,2-1,49;  $\text{CO}_2$  1,0;  $\text{H}_2\text{O}$  4,67-11,4;

и морденит месторождения Чананаб состава в масс. %:

$\text{SiO}_2$  68,52;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  14,54;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,52;  $\text{CaO}$  1,67

$\text{SrO}$  0,17;  $\text{Na}_2\text{O}$  1,69;  $\text{K}_2\text{O}$  3,30;  $\text{H}_2\text{O}$ -остальное.

Цеолиты были переведены в Н-форму (ст. декаатионирования 75% экв).

В отличие от  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  на декаатионированных формах синтетического морденита ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10$ ) и природных цеолитов – морденита (месторождение Чананаб) и клиноптолитита (месторождение Ай-даг) разложение гидропероксида протекает более селективно при температуре 90-120 $^{\circ}\text{C}$ . Декаатионирование цеолитов проводили по известной методике [7], обработкой их 10%-ным водным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при темпе-

ратуре 60-80  $^{\circ}\text{C}$  в течение 8 часов с последующей промывкой, сушкой при 100-110 $^{\circ}\text{C}$  и прокалкой при 500-550 $^{\circ}\text{C}$  в течение 4-6 часов. Степень декаатионирования цеолитов определяется методом пламенной фотометрии по  $\text{Na}^+$  в маточном растворе и составляло после четырехкратной обработки цеолитов 70-75% экв.

Обсуждение результатов.

Основными факторами влияющими на показатели реакции разложения гидропероксида циклогексенила являются температура и природа катализатора. Как видно из данных таб. 1, на активном оксиде алюминия даже при температуре 100-150 $^{\circ}\text{C}$  гидропероксид частично превращается в циклогексадиен-1,3. Преобладающим направлением является мономолекулярное превращение гидропероксида в циклогексенон. Повышение температуры выше 150 $^{\circ}\text{C}$  приводит к увеличению доли продуктов дегидратации – циклогексадиенов, которые частично подвергаются диспропорционированию в циклогексен и бензол. Превращение гидропероксида циклогексенила на  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при этих условиях сопровождается сильным коксообразованием на поверхности катализатора, что обусловлено наличием у последних сильных кислотных центров, ответственных не только за превращения гидропероксида, но и за дегидратацию образующегося непредельного спирта в циклогексадиен-1,3. Конденсация последнего и приводит к образованию углистых соединений. В отличие от  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  на синтетическом мордените и на природных цеолитах, переведенных в Н-форму, превращение гидропероксида протекает более селективно и при температуре 70-100 $^{\circ}\text{C}$ . Как видно из данных таб.1, основными продуктами реакции являются циклогексенол и циклогексенон. При этих условиях на цеолитных катализаторах образование углистых отложений практически не наблюдается.

Таблица 1

**УСЛОВИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ ПО ПРЕВРАЩЕНИЮ ЦИКЛОГЕКСЕНИЛ  
ГИДРОПЕРОКСИДА НАД ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ И ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.**

Условия опытов		Конверсия гидропероксида, %	Состав катализатора, масс%				
T, °C	Объемная скорость $\tau^{-1}$		Циклогекс-2-ен-1-ол	Циклогекс-2-ен-1-он	Эпоксициклогексан	Циклогексадиены	бензол
Катализатор: активный оксид алюминия							
70	8,0	42,3	69,2	24,8	6,0	-	-
80	8,0	58,4	63,8	29,1	7,1	-	-
90	8,0	66,0	60,4	31,7	7,9	-	-
100	8,0	72,5	58,3	30,4	7,7	3,6	-
120	10,0	82,0	56,7	30,5	7,7	5,1	-
150	10,0	90,7	49,4	33,6	6,4	10,6	-
180	10,0	96,2	40,6	34,0	5,7	17,4	2,3
200	12,0	100,0	33,5	38,5	2,9	20,0	5,1
220	12,0	100,0	33,0	35,7	2,8	23,2	5,3
Катализатор: синтетический морденит (Si:O <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =10) Si:O <sub>2</sub>							
70	8,0	30,4	81,3	15,9	2,8	-	-
80	8,0	48,3	83,0	12,9	4,1	-	-
90	8,0	52,4	83,8	10,8	5,4	-	-
100	8,0	56,0	78,0	15,7	3,9	2,4	-
120	8,0	59,2	72,4	22,4	2,0	3,2	-
Катализатор: природный морденит (Чананаб)							
70	8,0	36,0	80,0	16,9	3,1	-	-
80	8,0	52,0	81,2	14,2	4,6	-	-
90	8,0	55,3	84,2	11,4	4,4	-	-
100	10,0	53,3	84,0	10,0	3,0	3,0	-
120	12,0	52,3	85,7	7,7	3,0	3,6	-
Катализатор: природный клинопиловит (Ай-Даг)							
80	8,0	48,0	80,4	15,6	4,0	-	-
90	8,0	55,1	80,4	13,5	6,1	-	-
100	8,0	63,7	79,6	11,0	7,0	2,4	-
100	10,0	62,0	81,0	13,8	5,2	-	-
100	12,0	58,4	83,2	12,1	4,7	-	-

При оптимальных условиях, температуре 80-100°C и объемной скорости подачи сырья 8-12 ч<sup>-1</sup>, на H-формах как синтетического морденита так и природного цеолита, суммарный выход непредельного спирта и кетона достигает 42,4-52,0%, а селективность составляет 80,5-86,6% при 100% превращении гидропероксида циклогексенила. Полученные результаты показывают, что синтетический и природный мордениты переведенные в H-форму способствуют

селективному превращению гидропероксида в непредельные спирты и кетоны.

#### Выводы.

Найдены оптимальные условия реакции каталитического превращения гидропероксида циклогексенила в реакторе проточного типа над стационарным слоевым синтезическим и природным морденитом переведенными в H-формы.

Представленный метод получения циклогексенола и циклогексенона каталитическим

превращением гидропероксида циклогексенола над оксидными и цеолитными катализаторами позволяет предложить его как способ получения непредельных спиртов и кетонов на базе C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> алициклических непредельных углеводов.

#### Литература

1. Хейфиц Л.А., Дашунин В.М., Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии. М.: Химия., 1994, 254с.
2. Машковский К.Л. Лекарственные средства. 2002 Т. I 540 с ; Т. II, 608 с.
3. Х.М. Алимарданов, Н.И.Гарибов, О.А.Садыгов, Э.С.Мусаева. Диспропорционирование гидропероксидов при двухстадийном жидкофазном окислении изомеров метилциклопентена в непредельные спирты и эпоксины "Проблемы химии", 2017, №4, с 418-424.
4. С.Д.Мехтиев, Х.М.Алимарданов, Э.Т.Сулейманова, Н.И.Гарибов, В.М.Гусейнов, С.Н.Гусейнова Способ получения циклогексенола и циклогексенона Авторское свидетельство СССР СССР № 1338329 по заявке № 3865579 от 11. 03. 85,1985.
5. Мехтиев С.Д.,Алимарданов Х.М., Гарибов Н.И Способ получения циклогексенола и окиси циклогексена Авторское свидетельство СССР,1985., № 1354644 по заявке № 3835994 / 04 / 002476 от 03. 01. 85
6. Физер Л, Физер М. Органическая химия: Углубленный курс. Том 1. Издательство «Химия» Москва 1966, 681с
7. Salavati-Niasari M. , Mirsattari S.N, Synthesis characterition and catalytic oxyfunction of chichlohexence with tret-butylhydroperoxide and hydrogen peroxide in the presence of alumina-supported Mn(II), Co(II) and Cu(II) bis(2-hydroxyanil) benzyl complexes. J.Mol.Cat. A. 2007, v.268, №1-2, pp 50-54