

УДК 541.128:547.593.211

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА

А.М.Алиев, М.К.Алиева, С.М.Меджидова, З.А.Шабанова,
Г.А.Ализаде, У.А.Мамедова

Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана,
AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида, 29; e-mail: itpcht@itpcht.ab.az

Изучена каталитическая активность модифицированных природных и синтетических цеолитов в реакции паровозного окисления циклогексанола кислородом воздуха в циклогексанон. На основе экспериментальных исследований установлено, что модифицированный катионами Sn^{2+} , Pd^{2+} и Cu^{+2} природный клиноптилолит проявляет высокую активность в этой реакции.

Ключевые слова: циклогексанол, окисление, цеолит.

Циклогексанон является промежуточным продуктом для синтеза капролактама и адипиновой кислоты, которые используются в производстве полиамидных материалов нейлон-6 и нейлон-66. Он также находит применение как растворитель жиров, красителей, нитратов, природных и синтетических смол и др. Получается циклогексанон при жидкофазном окислении циклогексана кислородом воздуха с использованием в качестве катализатора соли кобальта. Недостатком этого процесса является значительное падение селективности реакции при увеличении конверсии циклогексана, в связи с чем конверсия его за один проход не должна превышать 5% [1]. Одним из промышленных способов получения циклогексанона является также дегидрирование циклогексанола, которое проводят в паровой фазе в присутствии смешанных цинкхромовых, медномагниевого или промотированных медноцинкхромалюминиевых катализаторов, на пемзосеребряном катализаторе [2,3]. В [4] описывается способ приготовления катали-

затора для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон, содержащего в качестве активного компонента медь, внедренную в твердый носитель. Конверсия циклогексанола при температурах 220-250⁰С на этом катализаторе равнялась 31-57% при селективности процесса по целевому продукту 99.4-99.6 % и не уступала по активности промышленным катализаторам. В процессе окислительного дегидрирования циклогексанола изучались также каталитические свойства цеолита NaX с нанесенным на него 35.3-70.6% Ag [5]. Наилучшие показатели процесса на этих катализаторах были получены в интервале температур 400-600⁰С и по селективности процесса по циклогексанону они уступали пемзосеребряному катализатору [3].

В настоящем сообщении представлены результаты исследований по окислению циклогексанола в циклогексанон кислородом воздуха на модифицированных синтетических и природных цеолитах различной кристаллической структуры (CaA, NaX, NaY, морденит, клиноптилолит).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе цеолиты были модифицированы катионами меди, палладия и олова, которые вводились в цеолиты методом ионного обмена

последовательно. Природные цеолиты перед введением в них катионов металлов деалюминировались посредством кислотной обработки. Полученные катализаторы

активировали продувкой воздухом при температурах 300-350°C.

Исследования каталитической активности синтезированных катализаторов проводились в проточном реакторе U-образной формы. Загрузка катализатора составляла 2 мл, зернение 0.4-0.63мм. Реактор помещался в воздушную электрическую печь, температура нагрева которой замерялась термопарой и регистрировалась с помощью микроэлектронного терморегулятора "MICROMAX". Подача исходного сырья осуществлялась автоматическим микроэлектродозатором марки ММС. Испарение сырья происходило в термостатированном шкафу. Стабильная температура в термостате поддерживалась с помощью контактного

термометра. Температура в середине катализаторного слоя замерялась термопарой и регистрировалась потенциометром. Продукты реакции вместе с непрореагировавшим сырьем поступали в охлаждаемый приёмник. Разделение продуктов реакции осуществляли в колонках, заполненных паропакотом Т и парохромом с нанесённым на него полиэтиленгликольадипинатом, в условиях линейно-программированного подъёма температуры термостата хроматографа от 50-200°C. Анализ продуктов реакции осуществляли также на аппарате GC-MS марки Agilent 7890 с масс. детектором Agilent 5975 с использованием колонки, заполненной HP-5-MS (длина 30м).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В изученных условиях (в интервале температур 220-390°C, объёмных скоростей по спирту 0.91-7.0 ч⁻¹, соотношениях реагентов- циклогексанола и воздуха C₆H₁₁ОН:воздух=0.63÷1.3:5.57÷8.1 и атмосферном давлении) превращение циклогексанола на синтезированных цеолитных катализаторах происходило преимущественно с образованием циклогексанона, циклогексена, метилциклопентена. Активность всех изученных катализаторов в образовании диоксида углерода была невелика. На некоторых катализаторах наблюдалось также образование продукта самоконденсации циклогексанона – 2-циклогексилциклогексанона.

Проведённые исследования показали, что при температурах 180-200°C процесс идёт, в основном в направлении дегидратации циклогексанола в циклогексен и наблюдается образование продуктов полимеризации циклогексена, значительное

осмоление (густоватая жидкость, которая откладывалась на поверхности катализатора) и забивка системы. При температуре 220°C (при этом равновесие реакции образования циклогексанона сдвинуто вправо) наблюдается образование циклогексанона. С повышением температуры процесса выходы циклогексена уменьшаются, а выходы метилциклопентена возрастают. Было установлено, что селективность процесса по циклогексанону, при использовании представленных в работе различных каталитических систем, определяется параметрами процесса (Т °С, молярное соотношение циклогексанол:воздух, объёмная скорость).

В таблице представлены результаты опытов на синтезированных цеолитных катализаторах в реакции окисления циклогексанола при объёмной скорости 2363 ч⁻¹ и молярном соотношении циклогексанол:воздух=1.1:6.7).

Результаты испытания активности синтезированных катализаторов в реакции окисления циклогексанола в циклогексанон. (V= 2363 ч⁻¹, молярное соотношение циклогексанол:воздух=1.1:6.7)

№	Катализатор	Концентрация катионов, %			Т, °С	Конверсия циклогексанола, %	Выход циклогексанона, %	Селективность по циклогексанону, %
		Sn	Pd	Cu				
1	CaA	-	-	5	310	86.5	51.6	59.7

2	CaA	-	-	5	330	99.4	39.6	39.8
3	CaA	-	0.1	0.5	310	90.5	45.3	50.0
4	CaA	-	0.1	0.5	330	99.7	38.4	38.6
5	NaX	-	0.1	0.5	240	76.5	26.4	34.5
6	NaX	-	0.1	0.5	330	96.1	85.5	89.0
	NaX	-	0.1	0.5	350	99.1	89.4	88.5
7	NaY	-	0.1	0.5	330	88.4	82.8	93.7
8	Морде- нит	-	0.1	0.5	245	76.7	64.8	84.5
9	Морде- нит	-	0.1	0.5	330	94.2	57.1	60.6
10	Клиноп- тилолит		0.1	0.5	330	77.1	58.5	75.8
11	Клиноп- тилолит	0.5	0.15	0.5	245	80.8	74.5	92.2
12	Клиноп- тилолит	0.5	0.15	0.5	335	99.5	96.1	96.6
13	Клиноп- тилолит (обраб. NH ₄ OH)	-	-	-	280	98.0	26.9	27.4
14	Клиноп- тилолит (обраб. NaOH)	-	-	-	320	96.8	49.3	50.9
15	Клиноп- тилолит	-	-	-	300	85.4	14.6	17.1

Результаты исследований приводят к заключению, что наиболее высокоэффективным катализатором для этой реакции, среди исследованных каталитических

систем, при изученных параметрах процесса является модифицированный катионами олова, меди и палладия природный клиноптилолит.

ЛИТЕРАТУРА

1. U.S Patent 3530185. 1970.
2. U.S Patent 3998884.1976.
3. Флид Р.М., Красоткин А.Е. Окисление циклогексанола в циклогексанон на пемзосеребряном катализаторе. // Кинетика и катализ. 1962.т.3. №3. С.282.
4. Патент Р.Ф. 2353425. 2008.
5. Каля М.Л., Бенев Д., Темкин О.Н. Окисление циклогексанола в циклогексанон на катализаторе Ag-NaX. // Применение цеолитов в катализе. Тезисы Докл. III Всесоюзной Конф. Москва: «Наука». 1985. С.48.

**MODİFİKASIYA OLUNMUŞ TƏBİİ VƏ SİNTETİK SEOLİTLƏRİN
TSİKLOHEKSANOLUN OKSİDLƏŞMƏ REAKSİYASINDA KATALİTİK AKTİVLİYİ**

A.M.Əliyev, M.Q.Əliyeva, S.M.Məcidova, Z.A.Şabanova, G.Ə.Əli-zadə, Ü.A.Məmmədova

Məqalədə tsikloheksanolun buxar fazada havanın oksigeni ilə tsikloheksanona oksidləşməsi prosesində müxtəlif modifikasiya olunmuş sintetik və təbii seolitlər üzərində aparılmasının mümkünliyi tədqiq olunmuşdur. Eksperimental tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, tsikloheksanolun tsikloheksanona oksidləşməsində Sn^{2+} , Pd^{2+} və Cu^{2+} kationları ilə modifikasiya olunmuş təbii klinoptilolit yüksək aktivlik göstərir.

Açar sözlər: tsikloheksanol, oksidləşmə, seolit.

**CATALYTIC ACTIVITY OF MODIFIED NATURAL AND SYNTHETIC ZEOLITES
IN THE REACTION OF CYCLOXENALOL OXIDATION**

A.M.Aliyev, M.G.Aliyeva, S.M.Mejidova, Z.A.Shabanova, G.A.Alizade, U.A.Mamedova

Catalytic activity of modified natural and synthetic zeolites in the reaction of vapor-phase oxidation of cyclohexanol into cyclohexanon has been studied. Experimental studies found that Sn^{2+} , Pd^{2+} and Cu^{2+} cation-modified natural clinoptilopith shows high activity in this reaction.

Keyword : cyclohexanol, oxidation, zeolite.

Поступила в редакцию 18.02.12013.