

ВЛИЯНИЕ МЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНОЛОВ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Агададаш Махмуд оглы Алиев, Гюльмира Ахмед кызы Али-заде,
Махизар Гафар кызы Алиева, Агиль Рафик оглы Сафаров
*Институт катализа и неорганической химии
имени академика М.Нагиева, Баку, Азербайджан*

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE METHYL GROUP ON THE RATE OF THE REACTION OF OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF METHYLCYCLOHEXANOLS OVER MODIFIED ZEOLITE CATALYSTS

Agadadash Mahmud Aliyev, Gulmira Akhmed Ali-zade,
Makhizar Qafar Aliyeva, Agil Rafiq Safarov

*M.F.Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Baku, Azerbaijan: agadadashaliyev@gmail.com,
aylinka25@mail.ru, alieva.makhizer@mail.ru, agil_s@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0007-9331-3303>, <https://orcid.org/0009-0002-7870-0667>,
<https://orcid.org/0000-0003-4630-861X>*

Abstract. In this article has been carried out the study and comparing the reactivity of cyclohexanol and methylcyclohexanol isomers in the oxidative dehydrogenation reaction over modified zeolite catalysts. For this purpose, have been investigated the kinetic laws for the two unstudied isomers of methylcyclohexanol (2- and 3-methylcyclohexanol), proposed the mechanisms, kinetic stage schemes for the formation of target products, and developed kinetic models of these processes. It has been found that the rates of oxidative dehydrogenation of all methylcyclohexanol isomers are practically the same and exceed the rate of oxidative dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone.

Keywords: cyclohexanol, methylcyclohexanol, zeolites, reaction mechanism, reactivity.

© 2024 Azerbaijan Technical University. All rights reserved.

Введение

Метилциклогексанон является основным сырьем в асимметрическом синтезе оптически активных веществ, пластификаторов и энантовой кислоты. Как известно, в промышленности метилциклогексанон применяется в качестве растворителя нитратов и ацетатов целлюлозы, жиров, восков, природных смол, поливинилхлорида и др.

Впервые производство метилциклогексанона было реализовано алкилированием циклогексанона [1, с. 523-524]. При этом образующиеся диметилпроизводные снижают эффективность процесса. Обычно этот кетон получают окислением доступного 2-метилциклогексанола, который получают гидрированием о-крезола. Процесс осуществляется в жидкой фазе при относительно высоких давлениях в присутствии гомогенных катализаторов – растворимых солей кобальта, а в качестве окислителя применяется кислород воздуха [2].

В промышленности, в основном, применяются газофазные процессы окислительного дегидрирования метилциклогексанола в метилциклогексанон с использованием в качестве катализатора таких металлов, как никель, кобальт, железо, медь, цинк, хром, рутений, родий, палладий другие на разных носителях (силикаты, алюмосиликаты, оксиды алюминия, диоксиды циркония и титана или их смеси), так как основной недостаток жидкофазных процессов – трудность отделения катализатора от жидкого катализата. Процесс окислительного дегидрирования на этих катализаторах протекает в интервале температур 220-550⁰С [3]. Наиболее эффективным из предложенных катализаторов является активированный уголь, содержащий 1,0% масс. Pt или 2,0% масс. Pd [4]. Процесс протекает при температуре 200-230⁰С с участием водорода. При этом конверсия метилциклогексанола составляет 55,0%. Участие водорода снижает эффективность процесса.

Предыдущие нами работы [5-6] были посвящены подбору активных модифицированных ионным обменом цеолитных катализаторов для реакции окислительного дегидрирования циклогексанола и 4-метилциклогексанола. На этих ультрадисперсных катализаторах изучены кинетические закономерности окислительного дегидрирования циклогексанола в циклогексанон. Предложены механизмы и разработаны теоретически обоснованные кинетические модели процесса [7,8].

Постановка задачи

В настоящей работе приведены результаты исследования реакции окислительного дегидрирования метилциклогексанола в метилциклогексанон на высокоэффективном металцеолитном катализаторе – природный клиноптилолит, содержащий 0,5% масс. Cu^{2+} и 0,15% масс. Pd^{2+} .

В работе был использован природный клиноптилолит с силикатным модулем, $\lambda = 8,68$ Азербайджанского месторождения. Катализатор был синтезирован методом ионного обмена в водных растворах CuCl_2 и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с последующей сушкой (80-120 $^\circ\text{C}$, 5 ч.) и прокаливанием в токе воздуха при температуре 300 $^\circ\text{C}$, объемной скорости 2400 ч $^{-1}$ в течение 30 мин. Количество катионов металлов, введенных в состав цеолита, было определено масс-спектроскопическим методом анализа на приборе ISP-MS Agilent 7700.

С целью определения активного состава каталитической системы, природный клиноптилолит - $\text{Cu}^{2+}\text{Pd}^{2+}$ и диапазона варьирования технологических параметров, была проведена серия опытов. Результаты опытов по определению активного состава каталитической системы CuPd -клиноптилолита показали, что все его составы проявляют активность и селективность в рассматриваемой реакции. Клиноптилолит, содержащий 0,15% масс. Pd^{2+} и 0,5% масс. Cu^{2+} , является наиболее активным во всех изученных технологических режимах. При этом реакция протекает с селективностью, равной 100%.

Основной целью является сравнение скорости образования циклогексанона и метилциклогексанона, т.е. исследование влияния метильной группы на реакционную способность окислительного дегидрирования циклогексанола и метилциклогексанолов.

Методы решения и апробация

Исследование кинетических закономерностей проводили в интервале температур 180-230 $^\circ\text{C}$, объемных скоростях 1500-3000 ч $^{-1}$ и парциальных давлениях реагентов $P_{\text{сн}}=0,05\div 0,25$ атм, $P_{\text{O}_2}=0,05\div 0,25$ атм при условиях, обеспечивающих протекание реакции в кинетической области.

Для определения области протекания реакций была проведена серия опытов с различными размерами зерен катализатора (от 0,25 до 2,0 мм) и при различных линейных скоростях исходного сырья. Эксперименты показали, что изменение линейной скорости исходной реакционной смеси не оказывает существенного влияния на основные показатели процесса (выход) метилциклогексанона составляет 98,0 \div 100%, селективность процесса по метилциклогексанону 100%. На основе проведенных исследований можно заключить: внешне- и внутренне- диффузионные факторы не влияют на скорость процесса, реакция окислительного дегидрирования циклогексанола и метилциклогексанола на исследуемом катализаторе протекает в кинетической области, при этом все диффузионные этапы совершаются значительно быстрее всех химических стадий.

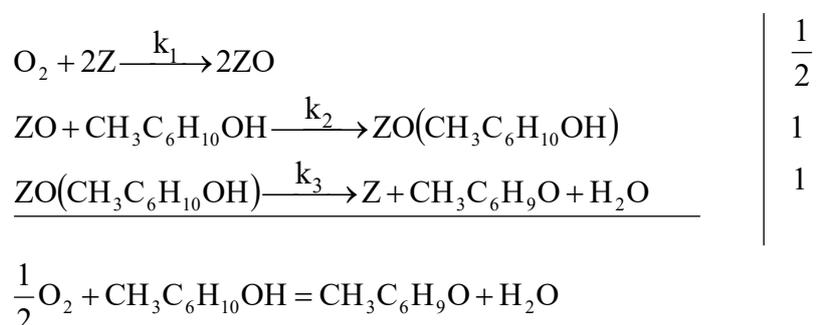
Проведенные исследования показали, что реакция окисления метилциклогексанола на исследованных катализаторах сопровождается образованием метилциклогексанона.

Для оптимального проектирования реакторов большой единичной мощности для вышеуказанных процессов возникает необходимость изучения и сравнения реакционной способности реагентов в реакции окислительного дегидрирования. Однако для полной картины сравнения, скорости образования циклогексанона и метилциклогексанона не изученными остаются кинетические закономерности процессов получения еще двух оставшихся изомеров метилциклогексанола это 2- и 3- метилциклогексанол.

Разработка кинетической модели

Нами были проведены дополнительные эксперименты по изучению кинетических закономерностей реакции окислительного дегидрирования 2-метилциклогексанола и 3-метилциклогексанола на CuPd – клиноптилолите. Опыты проводили по методике, описанной в работе [8].

На основе анализа литературных материалов [4] и проведенных исследований можно предложить следующий механизм окислительного дегидрирования 2-, 3-метилциклогексанола и 4-метилциклогексанола: при адсорбции 2-, 3- и 4-метилциклогексанола происходит его протонизация с участием брэнстедовских кислотных центров катализатора с дальнейшим отщеплением и образованием поверхностного алкоголята. Превращение поверхностного алкоголята в 2-, 3- и 4-метилциклогексанон происходит при взаимодействии его с диссоциативно адсорбированными атомами кислорода через образование кетоноподобного поверхностного соединения. Затем происходит распад кетоноподобного поверхностного соединения на 2-, 3- и 4-метилциклогексанон и восстанавливается начальное состояние катализатора. Упрощенную стадийную схему механизма можно представить следующим образом:



Здесь k_1, k_2, k_3 – константы скоростей реакций.

Следует отметить, что точно по такому механизму протекает процесс образования циклогексанона и 4-метилциклогексанона [7,8]. В целом, по вышеуказанному механизму на модифицированных цеолитных катализаторах протекают процессы окислительного дегидрирования для всех циклических спиртов [9].

Все эти стадии практически необратимы. Предполагая их элементарность, находим следующие выражения для скоростей стадий:

$$r_1 = k_1 P_1 \theta_1^2, \quad r_2 = k_2 P_2 \theta_2, \quad r_3 = k_3 \theta_3, \quad (1)$$

где $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ – доля свободных участков модифицированного цеолита, покрытых атомарным кислородом, молекулами 4-метилциклогексанола и кетоноподобным поверхностным промежуточным соединением; k_1, k_2, k_3 – константы скоростей, соответствующих индексу стадий. Для расчета констант скоростей применялись аррениусовские зависимости:

$$k_i = k_i^0 e^{-\frac{E_i}{RT}},$$

где k_i – константа скорости i -й стадии. В условиях стационарности

$$r_1 = r_2 = r_3 \quad (2)$$

Исходя из этих уравнений и постоянства общего числа поверхностных участков $\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 = 1$, можно найти концентрации промежуточных образований θ_i и скорость образования 4-метилциклогексанона, как функцию реагентов, т.е.:

$$\begin{array}{l}
 k_1 P_1 \theta_1^2 = k_2 P_2 \theta_2, \\
 k_1 P_1 \theta_1^2 = k_3 \theta_3, \\
 \theta_2 = [(k_1 P_1)/(k_2 P_2)] \cdot \theta_1^2 \\
 \theta_3 = [(k_1 P_1)/(k_3)] \cdot \theta_1^2
 \end{array}$$

Подставляя выражения θ_2 и θ_3 в выражение, учитывающее постоянство общего числа поверхностных участков, получим

$$\left(\frac{k_1 P_1}{k_2 P_2} + \frac{k_1 P_1}{k_3} \right) \times \theta_1^2 + \theta_1 = 0$$

$$\theta_1 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \left(\frac{k_1 P_1}{k_2 P_2} + \frac{k_1 P_1}{k_3} \right)}}{2 \left(\frac{k_1 P_1}{k_2 P_2} + \frac{k_1 P_1}{k_3} \right)} \quad (3)$$

С учетом выражения θ_1 получим следующее уравнение для скорости образования 4-метилциклогексанона.

$$r_{\text{МЦ}} = r_1 = k_1 P_1 \theta_1^2 = k_1 P_1 \left[\frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \left(\frac{k_1 P_1}{k_2 P_2} + \frac{k_1 P_1}{k_3} \right)}}{2 \left(\frac{k_1 P_1}{k_2 P_2} + \frac{k_1 P_1}{k_3} \right)} \right]^2 \quad (4)$$

Реакция протекает на изученном катализаторе селективно, без образования побочных продуктов, стехиометрическое уравнение брутто-механизма образования 4-метилциклогексанона можно представить в следующем виде:



С использованием стехиометрического уравнения, выхода целевого продукта и исходных мольных количеств реагентов можно определить текущие мольные количества ингредиентов по следующим выражениям:

$$n_1 = n_1^0 - n_1^0 \cdot \frac{A}{100};$$

$$n_2 = n_1^0 \cdot \frac{A}{100};$$

$$n_3 = n_3^0 - \frac{1}{2} n_1^0 \cdot \frac{A}{100}; \quad (6)$$

$$n_3^0 = n_{\text{O}_2}^0 + 0,21 \cdot \frac{V_{\text{возд}}}{23,1};$$

$$n_4 = n_2;$$

$$n_{\text{N}_2} = 0,79 \cdot \frac{V_{\text{возд}}}{23,1},$$

где A – выход метилциклогексанона, %; $n_1, n_2, n_3, n_4, n_{\text{N}_2}$ – текущие мольные количества метилциклогексанола, метилциклогексанона, кислорода, воды и азота, моль/час; $V_{\text{возд}}$ – объемный расход воздуха, л/час.

Парциальные давления компонентов определяются следующим образом:

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P, \quad (7)$$

где P – общее давление, равное 1 атм; P_1, P_2, P_3, P_4 и P_{N_2} – парциальные давления соответствующих индексу веществ.

Уравнение (4) и (6) составляют кинетическую модель данного процесса. Учитывая идентичность механизма протекания вышеприведенных процессов их теоретически обоснованные кинетические модели также одинаковы. Указанная кинетическая модель реакции подвергнута статистическому анализу на основе кинетических данных, с использованием программной системы «Поиск».

На основе проведенных кинетических исследований были определены константы кинетических моделей для процессов окислительного дегидрирования 2-, 3-метилциклогексанола в 2-, 3-метилциклогексаноны. Расчеты численных значений предэкспоненциальных множителей $\ln k_i^0$ и энергий активации (E_i) проведены методами «Скользющего допуска» и «Пауэрлла» с использованием программной системы «Поиск» [10, с. 93-96]. При найденных численных значениях кинетических параметров относительная погрешность экспериментальных и расчетных данных не превышает 3%. Это подтверждает правильность предложенной гипотезы протекания процессов.

Реакционную способность реагентов, в изученных нами реакциях окислительного дегидрирования на модифицированных цеолитных катализаторах, можно выявить на основе сравнительного анализа их кинетических моделей. Так как правые части их кинетических уравнений имеют одинаковый вид, для сравнения можно воспользоваться константами их скоростей: $k_I, k_{II}, k_{III}, k_{IV}$ – константа скорости образования циклогексанона, 2-, 3- и 4-метилциклогексанонов, соответственно.

Они имеют следующие аррениусовские зависимости:

$$k_I = k_I^{0i} e^{-\frac{E_i^i}{RT}}, \quad k_{II} = k_{II}^{0i} e^{-\frac{E_{II}^i}{RT}}, \quad k_{III} = k_{III}^{0i} e^{-\frac{E_{III}^i}{RT}}, \quad k_{IV} = k_{IV}^{0i} e^{-\frac{E_{IV}^i}{RT}}$$

Здесь значение i меняется от одного до трех, согласно количеству элементарных стадий.

Поскольку рассматриваемые реакции протекают на модифицированных цеолитных катализаторах, которые имеют одинаковую природу, то для сравнения достаточно сопоставить значения $k_I, k_{II}, k_{III}, k_{IV}$ для $i=1$, т.е. только для первых множителей их кинетических моделей. Ниже в таблице приведены их численные значения.

Численные значения констант кинетических моделей

Lnk ₀		E, ккал/моль	
Циклогексанон			
$\ln k_I^{01}$	7,49	E_I^1	8,56
2-метилциклогексанон			
$\ln k_{II}^{01}$	10,2	E_{II}^1	7,0
3-метилциклогексанон			
$\ln k_{III}^{01}$	10,4	E_{III}^1	7,1
4-метилциклогексанон			
$\ln k_{IV}^{01}$	10,5	E_{IV}^1	7,2

Как видно из таблицы численные значения энергии активаций отличаются незначительно. Так, например, для первой стадии процесса для всех рассматриваемых четырех процессов можно выписать:

$$E_I^1 = 8.56; \quad E_{II}^1 = 7.0; \quad E_{III}^1 = 7.1; \quad E_{IV}^1 = 7.2.$$

Отсюда следует, что для сравнения скорости образования целевых продуктов, достаточно сравнить предэкспоненциальные множители констант скоростей. Из данных, приведенных в таблице можно заключить, что для всех трех изомеров метилциклогексанола $\ln k_{II-IV}^{01} \approx 10.5$, а для циклогексанола $\ln k_I^{01} = 7.49$.

Заключение

Таким образом, скорости реакций всех трех изомеров метилциклогексанола в реакции окислительного дегидрирования метилциклогексанола выше, чем в окислительном дегидрировании циклогексанола, что согласуется с литературными данными о том, что заместители в циклогексановом кольце увеличивают скорость дегидрирования.

В данном случае метильная группа ускоряет процесс окислительного дегидрирования, а скорости изомеров практически имеют одинаковые значения, т.е.

$$\Gamma_{2\text{-метил}} \approx \Gamma_{3\text{-метил}} \approx \Gamma_{4\text{-метил}} > \Gamma_{\text{цик}}$$

Здесь $\Gamma_{\text{цик}}$, $\Gamma_{2\text{-метил}}$, $\Gamma_{3\text{-метил}}$, $\Gamma_{4\text{-метил}}$ – скорости образования циклогексанола, 2-, 3-, 4-метилциклогексанонов соответственно. Следовательно, 2-, 3-, 4-метилциклогексанола являются более реакционноспособными в реакции окислительного дегидрирования, чем циклогексанол.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физер Л., Физер М. Органическая химия. Углубленный курс. – М., Химия, 1996, Т.1, 682 с.
2. Chaudari S.M., Waghulde A.S., Samuel V., Bari M.L. and Chumbhale V.R. Characterization of ZnO and Modified ZnO Catalysts for Anaerobic Oxidation of Cyclohexanol //Research Journal of Chemical Science – 2013, Vol 3(7), pp.38-44.
3. Мехтиев С.Дж., Алиев А.Ф., Самедов З.Дж. Окисление метилциклогексана кислородом воздуха в жидкой фазе. //Изв. АН Азерб. ССР, Сер. Физ-техн. и хим. наук, 1958, №6, с.137-146.
4. Патент СССР № 539866, 28.01.77.
5. Əliyev A.M., Məcidov S.M., Əliyeva M.Q., Əli-zadə G.Ə. Tsikloheksanonun alınma üsulu, ixtira a2011 0183, 30.11.2011.
6. Əliyev A.M., Əliyeva M.Q., Nəcəf-Quliyev Ü.M., Əli-zadə G.Ə., Şabanova Z.A. Metilsikloheksanonun alınma üsulu, ixtira a2018 0108, 11.09.2019.
7. Алиев А.М., Шабанова З.А., Алиева М.К., Али-заде Г.А. Подбор активного модифицированного цеолитного катализатора и кинетика реакции окислительного дегидрирования циклогексанола в циклогексанон. Нефтепереработка и Нефтехимия. М. 2017, №2, с. 38-48.
8. Алиев А.М., Алиева М.К., Али-заде Г.А., Наджаф-Кулиев У.М., Алиев Ф.В., Ахмедов Р.А., Аббасов М.Я., Гусейнова Т.И., Агаева Р.Ю. Окислительное дегидрирование 4-метилциклогексанола в 4-метилциклогексанон на модифицированном катионами меди и палладия природном клиноптилолите. Нефтепереработка и Нефтехимия. М. 2021, №1, с. 29-31.
9. Алиев А.М., Сарыджанов А.А., Шабанов З.А., Алиева М.К., Али-заде Г.А., Окислительное дегидрирование алифатических и алициклических спиртов на модифицированных цеолитных катализаторах. Материалы Республиканской научной конференции, посвященной 80-летию юбилею Института Катализа и Химии им. М.Нагиева, 15-16 ноября, 2016, с. 231.
10. Шахтагинский Т.Н., Бахманов М.Ф., Келбалиев Г.И. Методы оптимизации процессов химической технологии с программами для ЭВМ. Баку: ЭЛМ, 1985, 260 с.

ВЛИЯНИЕ МЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНОЛОВ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

А.М.Алиев, Г.А.Али-заде, М.Г.Алиева, А.Р.Сафаров

Резюме. В работе проведено исследование по изучению и сравнению реакционной способности циклогексанола и изомеров метилциклогексанола в реакции окислительного дегидрирования на модифицированных цеолитных катализаторах. С этой целью были изучены кинетические закономерности данного процесса для двух

оставшихся изомеров метилциклогексанола (2- и 3-метилциклогексанол) на основании которых предложены механизмы, кинетические стадийные схемы образования целевых продуктов и разработаны кинетические модели данных процессов. Было выявлено, что скорости процессов окислительного дегидрирования всех изомеров метилциклогексанолов практически одинаковые и превышают скорость окислительного дегидрирования циклогексанола в циклогексанон.

Ключевые слова: *циклогексанол, метилциклогексанол, цеолиты, механизм химической реакции, реакционная способность.*

Accepted: 13.03.2024