

УДК 542.955.1:547.592.12:661.8

DOI: 10.15372/KhUR20180201

Окислительная функционализация цикланов в присутствии солей переходных металлов

Л. И. АЛИЕВА¹, Л. М. ЭФЕНДИЕВА¹, Л. Г. НУРИЕВ¹, Б. М. АЛИЕВ¹, И. Г. НАЗАРОВ²¹Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

E-mail: leylufer-ipcpr@rambler.ru

²Бакинский филиал Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Баку, Азербайджан

(Поступила 19.05.17; после доработки 14.01.18)

Аннотация

Представлены данные по жидкофазному окислению метил- и этилциклогексанов кислородом воздуха в присутствии нафтенатов переходных металлов (Co, Cr, Ni). Изучены физико-химические, термogrавиметрические характеристики и спектральные особенности нафтенатов Cr, Ni и Co. Установлено, что введение в систему нафтената кобальта приводит к заметному снижению выхода нафтенновых кислот, однако содержание оксикислот значительно возрастает (более 30 %). Для получения максимального выхода нафтенновых кислот оптимальное содержание нафтената хрома составляет 0.2 мас. %, а в случае оксинафтенновых кислот оптимальное содержание нафтената кобальта равно 0.3 мас. %.

Ключевые слова: циклан, метилциклогексан, этилциклогексан, переходные металлы, жидкофазное окисление, нафтенновые кислоты, оксинафтенновые кислоты

ВВЕДЕНИЕ

Процессы окисления углеводородов наиболее перспективны при получении ценных и реакционноспособных соединений – гидропероксидов, оксидов, кетонов, лактонов, кислот, спиртов – важных промежуточных продуктов в промышленном органическом синтезе.

Среди реакций окисления особое место занимают процессы жидкофазного окисления циклановых углеводородов с преимущественным образованием кислот. В природе нафтенновые кислоты (НК) присутствуют в ограниченном количестве – до 1.5–2 % в нефтях нафтенного основания, однако область их применения весьма широка. Ввиду большого числа образующихся кислородсодержащих соединений процесс окисления цикланов малоэф-

фективен, и с целью повышения его селективности применяют различные катализаторы и окислители.

Использование соединений переходных металлов, формирующих промежуточные комплексы между соединениями металлов и молекулами реагирующих веществ, позволяет направить процесс по пути образования желаемого продукта. Характер окисления существенно зависит от структуры циклана и наличия алкильных радикалов, которые инициируют цепную реакцию окисления. Процесс во многом схож с окислением парафиновых углеводородов, однако наличие и размер цикла сильно влияют на его ход и образование целевых продуктов. Использование в процессах окисления нафтенновых углеводородов нафтенатов переходных металлов, применяемых

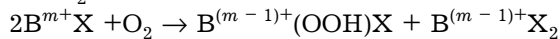
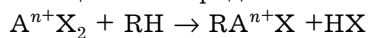
также при получении синтетических жирных кислот, имеет ряд принципиальных преимуществ, способствует значительному повышению скорости реакции и промышленной реализации процесса получения синтетических НК [1, 2]. Найдено большое число комплексов металлов, способных активировать связь С–Н в циклоалканах [3–5]. Гораздо сложнее подвергнуть молекулы циклопарафинов функционализации, т. е. заменить атом водорода на функциональную группу (–ОН, –СООН, Hal и т. п.). Наиболее доступный и эффективный способ функционализации циклоалканов – окисление их кислородом. К настоящему моменту известно несколько промышленных процессов окислительной функционализации насыщенных углеводородов, в частности, циклогексана (ЦГ) в циклогексанол и циклогексанон, а затем в адипиновую кислоту [6]. Использование некоторых соединений Ru, V (гетерополивольфраматы) значительно сокращает период распада гидропероксидов и повышает селективность процесса. Окисление циклоалканов в присутствии комплексов иридия и палладия протекает по разным механизмам. Комплекс иридия повышает эффективность окисления ЦГ *m*-хлорпербензойной кислотой примерно в три раза. При использовании комплексов палладия в окислении циклооктана пероксидом водорода реакция протекает с образованием лишь циклооктилгидропероксида и без участия свободных гидроксильных радикалов [7–9]. Наличие в молекуле циклопарафина алкильных заместителей в значительной степени инициирует реакцию окисления. Правильный подбор катализаторов и условий реакции позволяет направить процесс по пути переноса атома кислорода, т. е. по молекулярному механизму, и проводить окисление с сохранением конфигурации циклоалканов. Функционализация циклоалканов проходит через образование связи R–Meⁿ⁺X. При введении в систему окислителя активный центр превращается в комплекс R–Me⁽ⁿ⁺²⁾X₃, в котором металл находится в окисленном состоянии:

$$RMe^{(n+2)+}X_3 \rightarrow Me^{n+}X_2 + RX$$

$$X = OH^-, COO^-, Cl^-$$

При другом механизме возможно использование каталитических систем, в которых один компонент (А) отвечает за активацию

молекулы циклоалкана, а второй (В) – за активацию кислорода:



В настоящее время установлено, что среди углеводородов наиболее трудно протекает процесс окисления ароматических углеводородов и первичных связей С–Н в парафинах [10, 11]. Алкилароматические углеводороды и олефины окисляются значительно легче. Циклоалканы окисляются в основном как алканы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При получении нафтената Cr, Co и Ni на первой стадии проведено выщелачивание технических НК 10 % раствором гидроксида натрия. Реакция проводилась в трехгорлой колбе при постоянном перемешивании при температуре 70 °С в течение 2 ч. На второй стадии синтеза получали нафтенаты металлов. Эта реакция представляет собой реакцию обмена. В качестве растворителя в реакционную смесь добавляли керосин, так как нафтенаты металлов не растворимы в воде. Реакция длилась 4 ч при 70 °С при постоянном перемешивании. После промывки, обезвоживания и сушки продукта выход нафтенатов составил 80–86 % от теоретического. С помощью спектральных методов анализа (УФ-, ИК-) изучена структура полученных нафтенатов. ИК-спектры сняты с использованием прибора UR-20 в тонком слое в области частот 4000–700 см⁻¹, кюветы с крышками из NaCl толщиной 1.26 мм. УФ-спектры снимали с использованием аппарата JENWAY 6850 UV/VIS, пластинки из кварца толщиной 1 см.

Также проводили дериватографический анализ образцов синтезированных катализаторов на термоустойчивость, используя аппарат Q-1500D. Анализ проводился в атмосфере

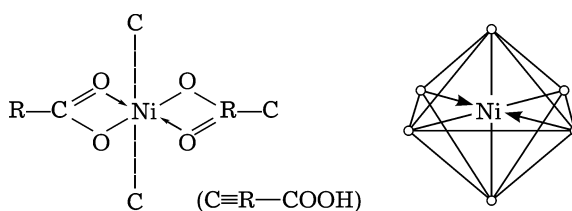


Рис. 1. Структура нафтената Ni.

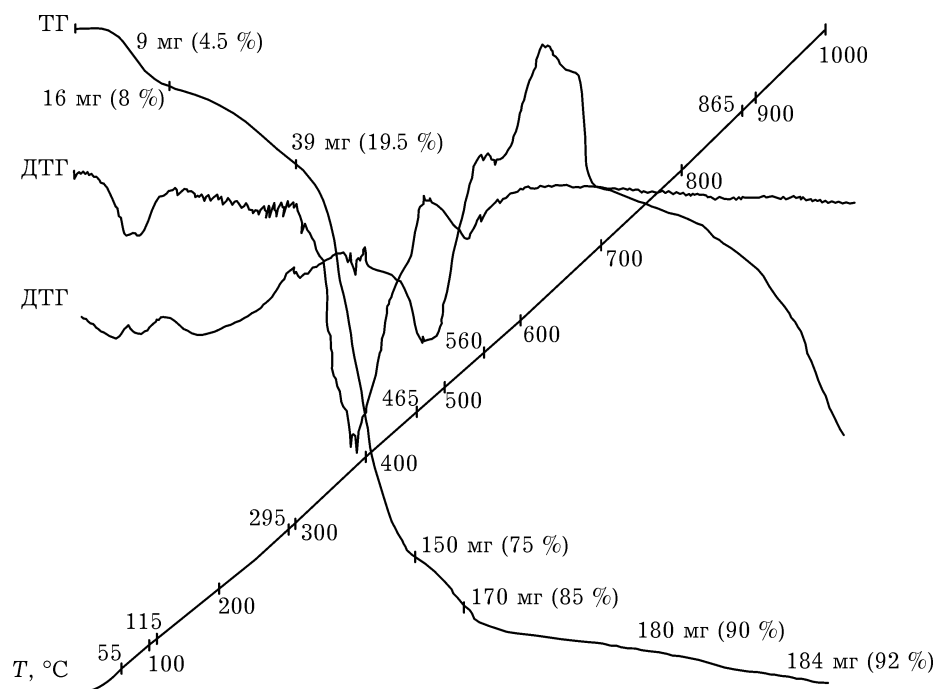


Рис. 2. Дериватограмма нафтената кобальта.

ре воздуха, нагрев до 1000 °С, навеска 200 мг, продолжительность анализа 100 мин, скорость нагрева 10 °С/мин, эталон сравнения – Al₂O₃.

Установлено следующее:

1. Полученная соль Ni(II)-нафтенат обладает диамагнитной структурой в форме про-

долговатого октаэдра, лежащего по аксиальной оси (рис. 1).

Эта структура сохраняется до 140–160 °С. С помощью спектроскопических методов установлено, что молекулы воды в виде лиганда ион Ni²⁺ не окружают (рис. 2).

ТАБЛИЦА 1

Данные ИК-спектров нафтенатов в растворе *n*-гептана

Образцы	Тип комплексов в октаэдрической координации	Волновое число, см ⁻¹				Интенсивность
		δ_{C-H}	ν_s^{COO}	ν_{as}^{COO}	$\nu_{C=O}^{нафт}$	
Cr-нафтенат <i>d</i> ³	$R-C \begin{matrix} // O \\ \backslash O^- - Cr^{3+} \end{matrix}$	1385	1450	1595	1700	Слабая
	$R-C \begin{matrix} // O \\ \backslash O^\ominus - Cr^{3+} \end{matrix}$	1420	1470	1605	1710	Сильная
Co-нафтенат <i>d</i> ⁷	$R-C \begin{matrix} // O \\ \backslash O - Co^{2+} \end{matrix}$	1385	1450	1598	1690 1700	Слабая »
	$R-C \begin{matrix} // O \\ \backslash O^\ominus - Co^{2+} \end{matrix}$	1415	1475		1710	Средняя
Ni-нафтенат <i>d</i> ⁸	$R-C \begin{matrix} // O \\ \backslash O^- - Ni^{2+} \end{matrix}$	1380	1460	1590	1700	Сильная
	$R-C \begin{matrix} // O \\ \backslash O^\ominus - Ni^{2+} \end{matrix}$	1425	1470	1600		

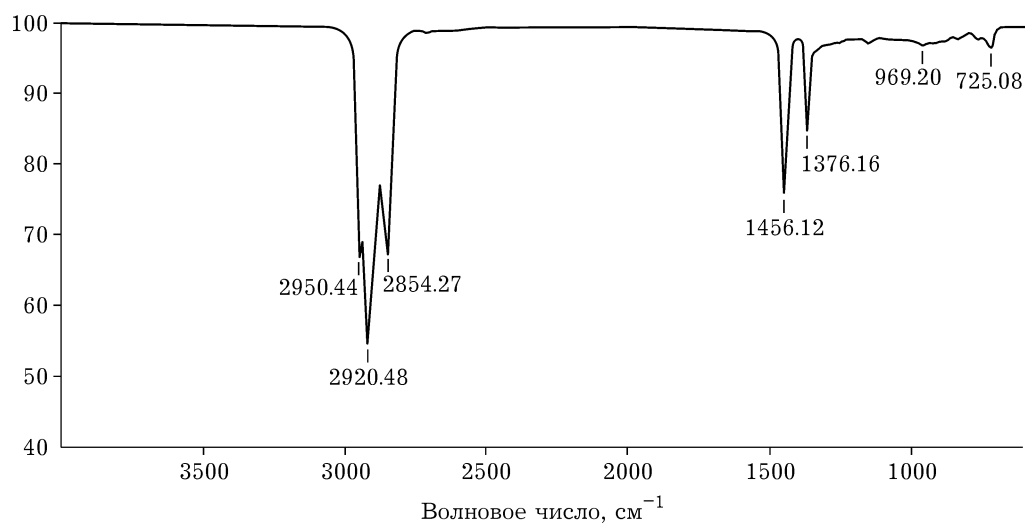


Рис. 3. ИК-спектр деароматизированного нефтяного концентрата.

2. По спектрам отражения и пропускания определено, что Co^{2+} находится в тетраэдрической координате.

3. Cr(III) -нафтенат в растворе гептана является комплексом октаэдрического строения. Лигандный состав окружения подтверждает вероятность двух типов близких строений. В табл. 1 описаны состав и структура синтезированных катализаторов.

Термический анализ образцов катализаторов (нафтенаты Co и Cr) показал, что при температуре 300°C потери массы этих солей составляют 19–19.5%. Основная активная масса сохраняется, и они могут быть использованы в качестве катализаторов в процессе жидкофазного окисления циклоалканов.

В качестве исходного сырья окисления использованы метилциклогексан (гексагидро-

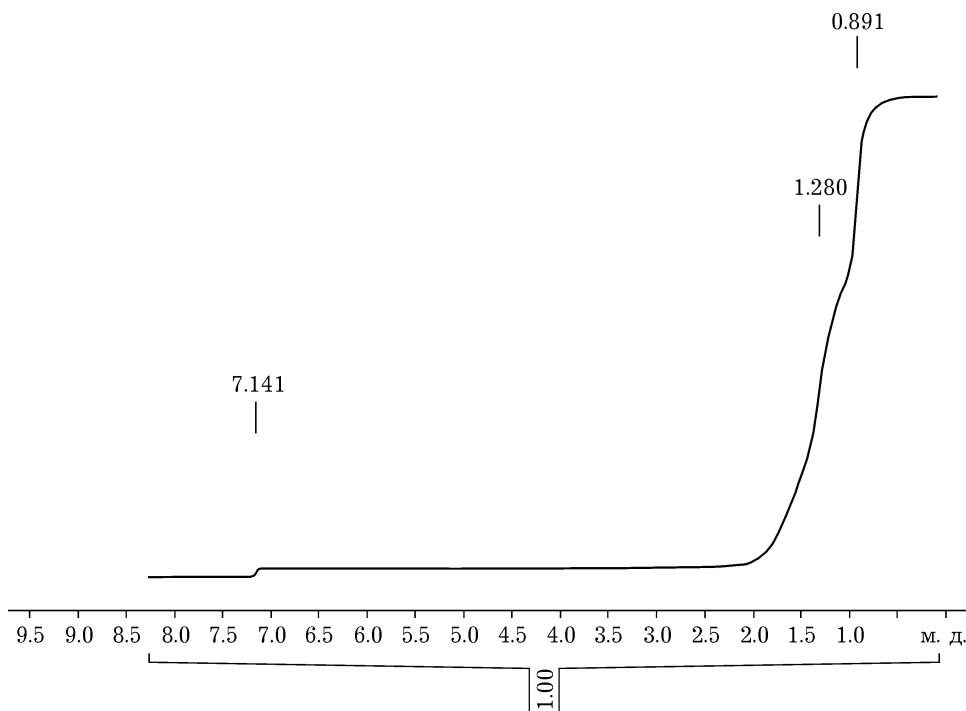


Рис. 4. ЯМР-спектр алкилциклогексанов.

луол) со следующими физико-химическими свойствами: бесцветная жидкость, $T_{\text{кип}} = 101\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{пл}} = 126.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность 0.77 г/см^3 ; нафтеновый концентрат (алкильный радикал $\text{C}_2\text{-C}_3$): $n_{\text{D}}^{20} = 1.4860$, $d_4^{20} = 0.8891$, кинематическая вязкость при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\text{мм}^2/\text{с} - 8.89$, $T_{\text{кип}} = 220\text{-}260\text{ }^{\circ}\text{C}$, средняя молекулярная масса 240.5 .

В спектре нафтенового концентрата идентифицированы полосы с максимумами при $\nu = 2952$ и 2923.5 см^{-1} , отвечающие за поглощение CH_2 -групп в шестичленных нафтеновых структурах (рис. 3). Полосы поглощения алифатических групп CH_3 и CH_2 проявились в спектральной области при $\nu = 1376$ и 1458 см^{-1} в виде узких полос.

ЯМР-спектральный анализ нафтенового концентрата (рис. 4) показал, что количество насыщенных циклов ($K_{\text{нас}}$) составляет 3.09 , ароматические циклы отсутствуют, ароматичность равна $2 \cdot 10^{-4}$, доля терминальных метильных групп в алкильных радикалах $\text{Hg} - 40.7$.

Содержание нафтеновых углеводородов превышает 79.4% , на долю алкильных фрагментов $\text{C}_{\text{алк}}$ приходится от 20 до 20.6% .

Жидкофазное окисление алкилциклогексанов проводилось в лабораторном реакторе барботажного типа (длина 39 см , диаметр 3.5 см), изготовленного из стекла марки "пирекс", оснащенного обратным холодильником, термометром, узлами подачи сырья, отбора проб и измерения расхода воздуха, при атмосферном давлении. В нижнюю часть реактора окисле-

ния впаив стекланный фильтр Шотта, обеспечивающий равномерное распределение воздуха по всему сечению колонки. Реакционная зона колонки снабжена обмоткой, нагрев которой регулируется лабораторным трансформатором. Расход воздуха поддерживается на уровне $250\text{-}300\text{ л/ч}$, температура проведения реакции $95\text{-}140\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Кислородсодержащие продукты реакции определяли как аналитически, так и с использованием спектральных методов.

Окисление продолжительностью 5 ч проводили кислородом воздуха в присутствии образцов приготовленных катализаторов в количестве $(2\text{-}3) \cdot 10^{-3}$ моль/л.

При окислении как индивидуального метилциклогексана, так и смеси нафтеновых углеводородов в окисленном продукте определяли содержание гидропероксидных групп, выход оксидата, выход нафтеновых и оксинафтеновых кислот (ОНК), кислотное число НК и ОНК, а также содержание гидроксильных групп иодометрическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Совместное использование двух катализаторов, отличающихся центральным атомом Me при идентичном лигандном окружении, представляет несомненный интерес. Известно, что окисление нафтенов заметно ускоряется в присутствии соединений Cr , Ni , однако при

ТАБЛИЦА 2

Результаты окисления алкилциклогексанов в присутствии нафтенов переходных металлов ($T = 135\text{-}140\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость подачи воздуха $300\text{ л/(кг} \cdot \text{ч)}$; продолжительность реакции 5.0 ч)

Номер опыта	Сырье	Катализатор/ содержание, %	Оксидат			Нафтеновые кислоты		Оксинафтеновые кислоты	
			КЧ, мг КОН/г	Выход, %	ГП, %	КЧ, мг КОН/г	Выход, %	КЧ, мг КОН/г	Выход, %
1*	1-МЦГ	Ni(napht)/0.2	–	97.2	12	–	–	–	–
2*	1-МЦГ	Cr(napht)/0.2	–	96.9	19	–	–	–	–
3*	1-МЦГ	Co(napht)/0.3	–	97.8	15	–	–	–	–
4	Алкил C_2, C_3 -циклогексан	Cr(napht)/0.2	46.0	98.2	–	130.7	15.0	112.7	13.7
5	Алкил C_2, C_3 -циклогексан	Cr/Co = 3 : 1 / (0.15 + 0.05)	49.7	97.6	–	131.1	10.3	108.0	8.3
6	Алкил C_2, C_3 -циклогексан	Co(napht)/0.3	48.2	98.4	–	130.0	9.7	117.2	30.6

Примечание. 1-МЦГ – метилциклогексан, КЧ – кислотное число, ГП – гидропероксид.

* Температура реакции $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, продолжительность 5.0 ч .

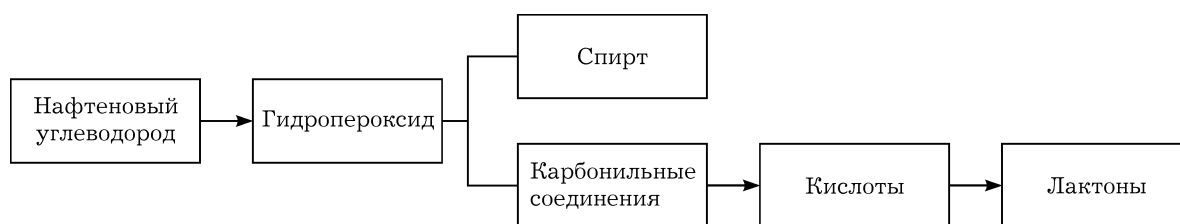


Схема 1.

добавлении соединений Со окисление преимущественно смещается в сторону образования оксида. Окисление 1-МЦГ проводили в присутствии нафтената хрома при 95 °С. Следует отметить, что нафтенаты идеально растворяются в исходном сырье, а цвет реакционной смеси изменяется в зависимости от цвета исходной соли.

Как показано в работе [12], при жидкофазном окислении циклоалканов, имеющих метильные заместители, в продуктах окисления удается накопить значительно больше гидропероксидов, чем при окислении циклоалканов C₅–C₆. Это явление связано с различной стабильностью двух типов гидропероксидов (“кресло”, “ванна”) [13].

В табл. 2 представлены данные по окислению циклоалканов кислородом воздуха в присутствии нафтенатов переходных металлов.

Видно, что потери в процессе окисления невелики: выход оксида равен 97.0–98.4 %. При окислении 1-МЦГ температура реакции не превышала 95 °С, и в этих условиях в продуктах реакции преобладают гидропероксиды (схема 1).

В ряду испытанных нафтенатов наиболее активны Cr- и Со-нафтенаты с содержанием гидропероксида 19 и 15 % соответственно. В этой связи окисление смеси алкилциклогексанов при температуре 135–140 °С проводили в присутствии нафтенатов хрома и кобальта, а также их смеси при соотношении катионов Cr/Со = 3 : 1. В присутствии Cr-нафтена-

та при окислении 1-МЦГ содержание ГП в оксидате максимально (19 %). Эта же тенденция наблюдается при окислении этил- и пропилциклогексанов: выход НК составляет 15 % (схема 2).

Введение в систему нафтената кобальта приводит к заметному снижению выхода НК, однако выход оксикислот, содержащих карбоксильную и гидроксильные группы, значительно растет (>30 %). Это указывает на сдвиг реакции в сторону большего образования оксикислот при использовании Со-содержащего катализатора. Для получения максимального выхода НК оптимальное содержание нафтената Cr составляет 0.2 мас. %, а в случае оксинафтенновых кислот оптимальное содержание нафтената кобальта равно 0.3 мас. %.

Есть и другие аспекты поведения катализаторов в окисляющейся системе. Следует учесть, что в процессе окисления молекулы солей катализаторов могут объединяться в мицеллы. От степени ассоциации молекул катализатора зависит его активность. Если катализатор образует в углеводороде истинный раствор, то скорость иницирования цепей должна расти линейно с увеличением его концентрации. Установлено, что с повышением концентрации растворенной соли число частиц в единице объема сначала увеличивается пропорционально концентрации катализатора, но затем рост замедляется и практически останавливается, так как дальнейшее повыше-

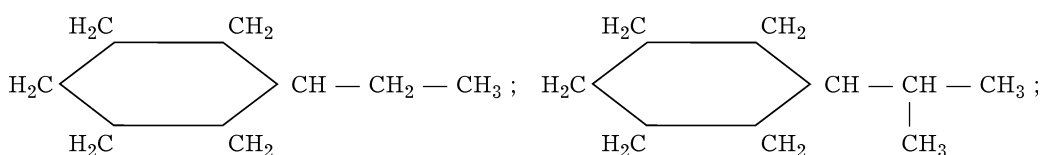


Схема 2.

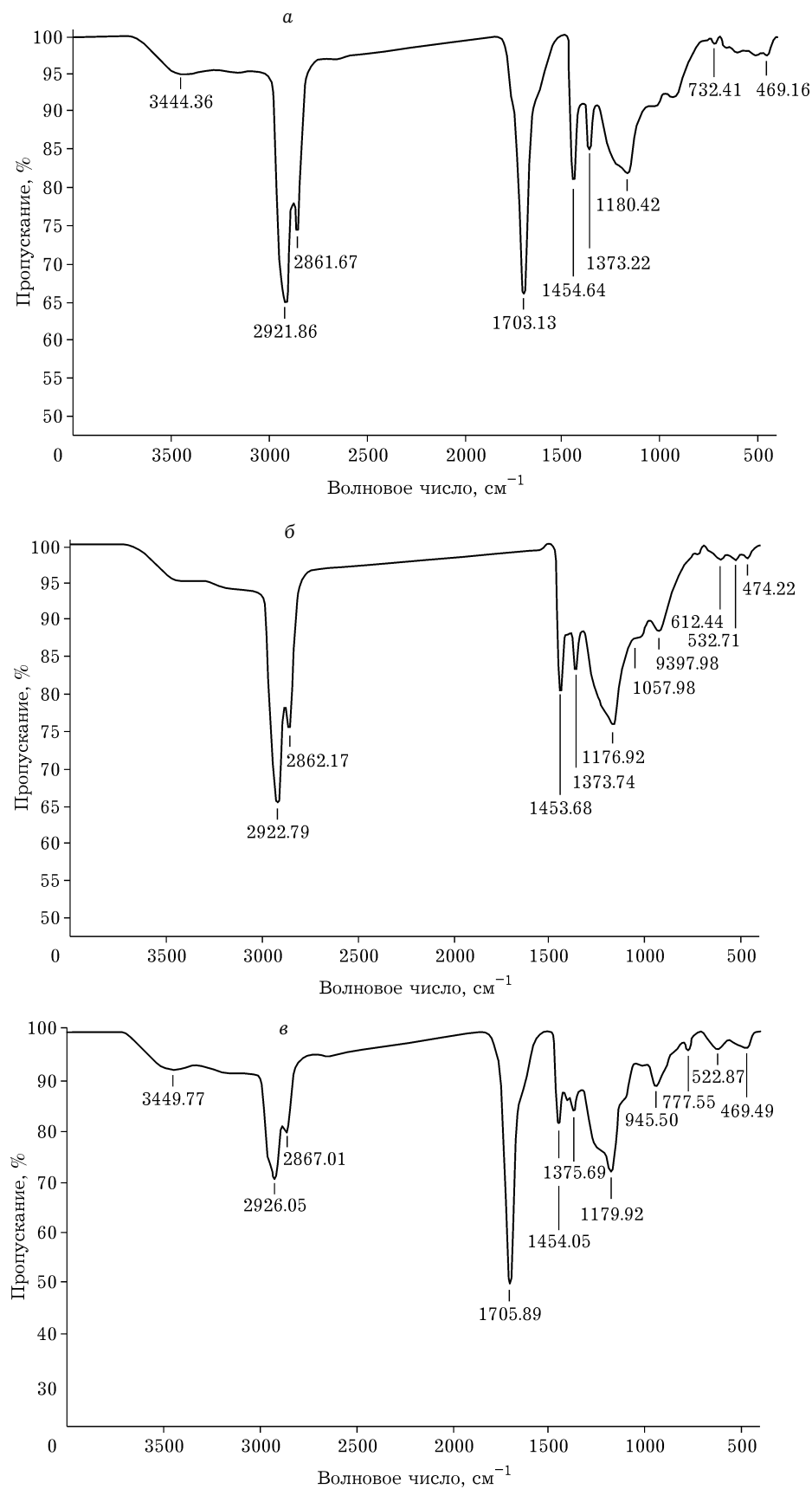


Рис. 5. ИК-спектры: а, в – НК (см. табл. 2, опыты 4, 5 соответственно), б – оксидат (опыт 1).

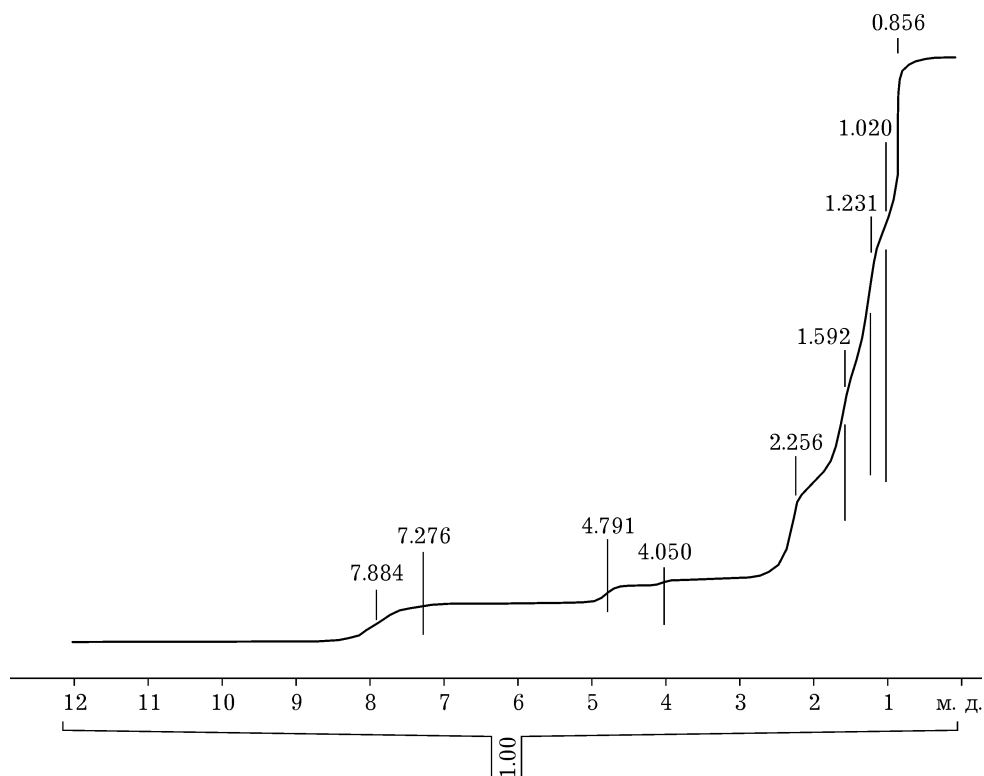


Рис. 6. ^1H ЯМР-спектр НК, полученных в присутствии нафтенатов Cr и Co (опыт 5).

ние концентрации катализатора приводит лишь к увеличению объема мицелл. Возможно, с этим отчасти связаны различия в активности используемых катализаторов.

На рис. 5 представлены ИК-спектры продуктов реакций по опытам № 1, 4, 5 (см. табл. 2).

Видно, что в присутствии нафтената Ni (опыт 1) в оксидате отсутствуют полосы поглощения (п. п.) при 939 и 1707 см^{-1} , характерные для карбоксильной группы. В ИК-спектре кислот (опыты 4, 5, см. табл. 2) обнаруживаются п. п. при 945 см^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям связи O–H в карбоксильной группе COOH , при 1705 см^{-1} – связи $\text{C}=\text{O}$ в кислотном радикале, 1179 см^{-1} – связи $\text{C}-\text{O}$, 3449 см^{-1} – валентным колебаниям связи O–H.

На рис. 6 представлен ^1H ЯМР-спектр НК, полученных в присутствии смеси нафтенатов Cr и Co. Наблюдаются сигналы, соответствующие CH_2 -группе, расположенной в α -положении к COOH -группе, – 2.26 м. д. (15.4%); сигналы COOH -группы – 7.88 м. д. (6.4%). Относительное распределение водорода по структурным группам: H_γ – 0.86 м. д. (30.9%), $\text{H}_{\text{нафт}}$ – 1.59 м. д. (20.9%); H_β – 1.23 м. д. (26.4%).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при окислении 1-МЦГ образуется лишь ГП и в незначительной степени – спирт. Окисление алкилциклогексанов с более длинным радикалом (C_2 , C_3) проведено при повышенной температуре (до $140\text{ }^\circ\text{C}$), в результате в значительном количестве синтезированы НК (до 15%), а в сумме с оксикислотами – до 40% (опыт 6). Таким образом, в результате реакции нафтенный цикл не разрушается, а карбоксильные группы размещаются в боковых цепях по отношению к нафтеновому кольцу.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы нафтенаты хрома, никеля и кобальта с предварительным выщелачиванием технических НК в присутствии растворителей.

2. Изучены физико-химические, термогравиметрические характеристики и спектральные особенности нафтенатов Cr, Ni и Co.

3. Проведено жидкофазное окисление кислородом воздуха метилциклогексана и смеси алкилциклогексанов в реакторе барботажного типа.

4. Установлено, что введение в систему нафтената кобальта приводит к заметному снижению выхода НК, однако содержание оксикислот значительно возрастает (более 30 %).

5. Для получения максимального выхода НК оптимальное содержание нафтената Cr составляет 0.2 мас. %, а в случае оксинафтеных кислот оптимальное содержание нафтената кобальта равно 0.3 мас. %.

6. Анализ ^1H ЯМР-спектров НК (катализаторы Cr/Co = 3 : 1, Σ = 0.2 мас. %) показал, что карбоксильные группы находятся в боковых цепях относительно нафтенового кольца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Waugh K. C., Hague M. Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidations Catalysis / S. T. Oyama (Ed.). Amsterdam: Elsevier, 2008. P. 233–281.
- 2 Kuznetsova N. I., Kuznetsova L. I., Kirilova N. I., Delusheva L. G., Kolobov V. A., Khramov M. I., Ansel J. E. // Kinet & Catal. 2005. Vol. 46, No. 2. P. 204–216.
- 3 Алиева Л. И. Окисление высших олефинов и некоторые реакции их превращения. Германия: Verlag, Acad. Publ., LAP LAMBERT, 2014. 166 с.
- 4 Маравин Г. Б., Авдеев М. В., Багрий Е. И. // Нефтехимия. 2000. Т. 40, № 1. С. 3–11.
- 5 Мюзар Ж., Дружинина А. Н., Шульпин Г. Б. // Нефтехимия. 1993. Т. 33. С. 124–126.
- 6 Harnisch R., Lauterbach G., Pritzkow W. // J. fur Praktische Chem. Chemiker-Zeitung 1995. B. 337(1). S. 60–63.
- 7 Percol A. L., Vorokina S. G., Freidin V. G. // Усп. химии. 1994. Т. 63(9). С. 793–809.
- 8 Jensen R. K., Korcek S., Zinbo M. // Int. J. Chem. Kinetics. 1994. Vol. 26(5). P. 673–680.
- 9 Чепайкин Е. Г. // Усп. химии. 2011. Т. 80(4). С. 390–412.
- 10 Ma Jianbo // Chem. Ind. 2009. Vol. 38, No. 1. P. 65–68.
- 11 Шульпина Л. С., Кудинов А. Р., Зюсс-Финк Г., Логинов Д. А., Шульпин Г. Б. // Нефтехимия. 2005. Т. 45, № 5. С. 336–338.
- 12 Кошель Г. Н., Фарберов М. И., Антонова Т. Н. // Журн. орг. химии. 1975. Т. 11, вып. 10. С. 2053–2057.
- 13 Кошель Г. Н., Антонова Т. Н., Глазырина И. И. // Нефтехимия. 1981. Т. 21, № 4. С. 597–601.

