

# KATALITYCZNE PROCESY UTLENIANIA W FAZIE CIEKŁEJ Z WYKORZYSTANIEM NADTLENKU WODORU

## Streszczenie

Reakcje katalitycznego utleniania w fazie ciekłej są bardzo popularne zarówno w technologii organicznej, jak i nieorganicznej. Ze względu na liczne restrykcje związane z ochroną środowiska, dotychczas szeroko stosowane nieorganiczne utleniacze takie jak  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$  i  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  zastępowane są przez nadtlenek wodoru. Nazywany powszechnie ekologicznym utleniaczem -  $\text{H}_2\text{O}_2$  może utleniać związki organiczne z wydajnością atomową równą 47%, a co najważniejsze jest stosunkowo tani i dostępny w skali miliona ton.

Niniejszy artykuł przedstawia mechanizmy reakcji utleniania w fazie ciekłej przy użyciu nadtlenku wodoru, a także przegląd różnych czynników wpływających na przebieg tego typu procesów. Dodatkowo omówiono najczęściej stosowane katalizatory reakcji utleniania węglowodorów nienasyconych przy zastosowaniu  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## 1. Wprowadzenie

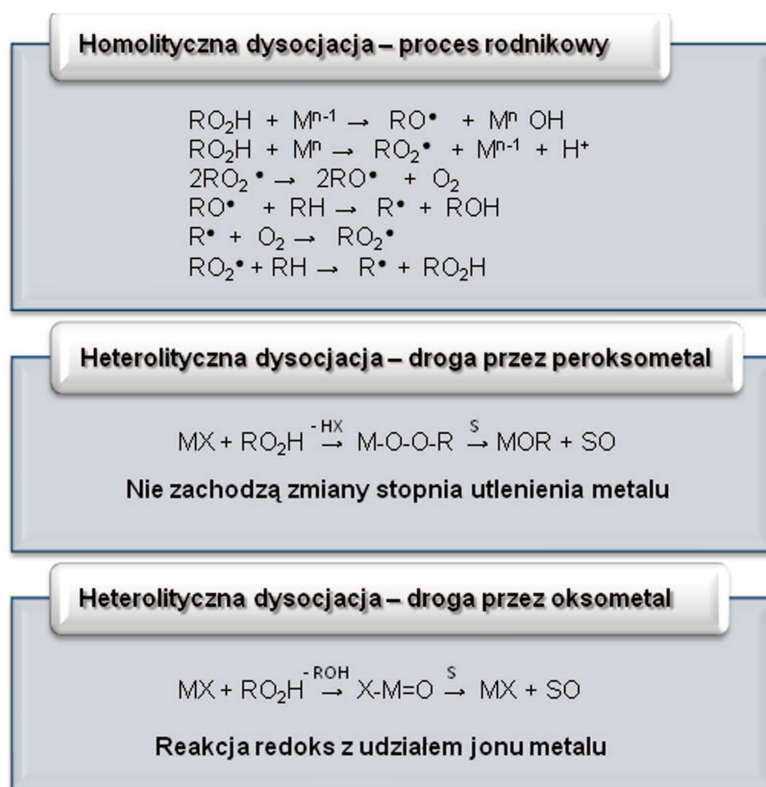
W ostatnich latach szczególnie dużo uwagi poświęca się katalitycznym procesom usuwania niekorzystnych skutków produkcji przemysłowej i sposobu życia we współczesnej cywilizacji. Została rozwinięta strategia zrównoważonego rozwoju, która zapewni trwałą równowagę pomiędzy koniecznym zaspokajaniem potrzeb społeczno-ekonomicznych ludzkości, a wymogami szeroko pojętej ochrony środowiska [1]. Idea ta dała początek licznym programom pochodnym wprowadzającym zasady nowych metod produkcji w postaci czystych (zielonych) technologii przyjaznych środowisku. Podstawą zielonej chemii jest projektowanie procesów i produktów chemicznych w taki sposób, aby zredukować lub wyeliminować zastosowanie i tworzenie niebezpiecznych substancji. Zielone technologie mogą być rozwijane zarówno przez użycie alternatywnych surowców, reagentów, rozpuszczalników, jak również zwiększanie kontroli procesów i zastosowanie nowych katalizatorów [1]. Bardzo ważnymi miarami potencjalnego wpływu procesów chemicznych na środowisko jest czynnik E, definiowany jako stosunek masy odpadów do pożądaných produktów, oraz czynnik wykorzystania atomu, obliczany przez podzielenie

masy cząsteczkowej żądanego produktu przez sumę mas cząsteczkowych wszystkich substancji otrzymanych w równaniu stechiometrycznym [2,3]. Czynniki E najwyższą wartość przyjmuje dla produkcji farmaceutyków i wysokowartościowych chemikaliów (z ang. *fine chemicals*) [4]. *Fine chemicals* są wielofunkcyjnymi cząsteczkami o wysokiej temperaturze wrzenia. Z powodu niestabilności chemicznej muszą być otrzymywane w fazie ciekłej w niskich temperaturach. Zazwyczaj są to procesy złożone i dużą rolę odgrywa tu chemio-, regio- i stereoselektywność. Szczególne miejsce w tym obszarze zajmują katalityczne procesy utleniania. Wśród tych procesów utlenianie w fazie ciekłej nadtlaniem wodoru odgrywa bardzo ważną rolę. Zastosowanie  $H_2O_2$  jest przyjazną środowisku alternatywą w stosunku do tradycyjnych procesów utleniania wykorzystywanych w przemysłowych syntezach organicznych przebiegających przy użyciu nieorganicznych utleniaczy takich jak  $MnO_2$ ,  $CrO_3$ ,  $KMnO_4$  i  $K_2Cr_2O_7$  w stechiometrycznych ilościach. Nadtlenek wodoru nazywany jest powszechnie ekologicznym utleniaczem, ponieważ produktem ubocznym reakcji, w których bierze udział jest tylko woda.  $H_2O_2$  może utleniać związki organiczne z wydajnością atomową równą 47%, ponadto jest stosunkowo tani i dostępny w skali miliona ton [5].

Przedmiotem niniejszej pracy jest przedstawienie mechanizmów reakcji utleniania w fazie ciekłej przy użyciu nadtlenu wodoru i innych nadtlenuków organicznych, a także przegląd różnych czynników wpływających na przebieg tego typu procesów. Dodatkowo omówiono najczęściej stosowane katalizatory reakcji utleniania węglowodorów nienasyconych m. in. cykloheksenu oraz styrenu przy zastosowaniu  $H_2O_2$ .

## 2. Mechanizmy reakcji utleniania w fazie ciekłej

Nadtlenek wodoru oraz nadtlenuki organiczne są najczęściej stosowanymi utleniaczami w katalitycznych, heterogenicznych procesach utleniania. W zależności od sposobu ich dysocjacji proponowane są trzy mechanizmy reakcji utleniania w fazie ciekłej (rys. 1) [6].



Rys. 1. Mechanizmy utleniania w fazie ciekłej [6].

Homolityczna dysocjacja zachodzi poprzez wolnorodnikowy mechanizm, w którym aktywna forma metalu uczestniczy w rozerwaniu wiązania O-O w nadtlenu wodoru z utworzeniem rodników  $\bullet\text{OH}$ , będących produktami pośrednimi w homo lub heterolitycznych procesach przenoszenia tlenu. Heterolityczna dysocjacja przebiega z udziałem formy okso- lub perokso metalu jako aktywnego utleniacza [6,7]. Liczne badania wykazały, że w wielu przypadkach zarówno droga homolityczna, jak i heterolityczna prowadzi do powstawania tych samych produktów reakcji. Utlenianie z udziałem perokso metalu zachodzi wówczas, gdy metal posiada najwyższy stopień utlenienia, jest kwasem Lewisa i słabym utleniaczem (np. Mo(VI), W(VI), Ti(IV), Nb(V)) [6-8]. Warto zaznaczyć, że w procesie tym nie następuje zmiana stopnia utlenienia metalu podczas katalitycznego cyklu. Typowymi przykładami reakcji zachodzących poprzez perokso metal są: epoksydacja olefin, sulfoksydacja, utlenianie związków zawierających azot [6]. Silne utleniacze np. Cr(VI), Mn(III), Co(III), Fe(III) biorą udział w utlenianiu tworząc oksometal. Prowadzą one do homolitycznego rozkładu nadtlenu wodoru. Struktura nośnika katalizatora oraz otoczenie metalu wpływa także w pewnym stopniu na rodzaj mechanizmu reakcji. Niekiedy zdarza się, że dla tych samych procesów w obecności różnych katalizatorów występują różnorodne mechanizmy utleniania.

### 3. Czynniki wpływające na przebieg reakcji utleniania w fazie ciekłej

Na przebieg procesów utleniania w fazie ciekłej zasadniczy wpływ mają [6,7]:

- rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika,
- redukowalność składnika aktywnego,
- wymywanie składnika aktywnego
- hydrofobowość katalizatora,
- efekty dyfuzyjne.

Wszystkie te czynniki zostały pokrótce omówione w kolejnych podrozdziałach.

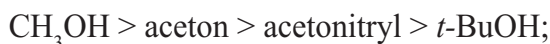
#### 3.1. Rodzaj rozpuszczalnika

Rozpuszczalnik jest nie tylko środowiskiem, w którym cząsteczki substancji rozpuszczonej mogą się poruszać i zderzać, ale bierze on również udział w każdej przebiegającej reakcji. Liczne badania wykazały, że rozpuszczalniki protyczne uczestniczą w elementarnym etapie utleniania w fazie ciekłej. W reakcji epoksydacji 1-pentenu z udziałem tytanosilikalitu jako katalizatora, w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika, aktywność zmniejsza się zgodnie z szeregiem [9]:

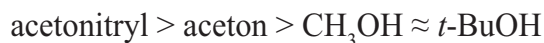


Tak silny efekt rozpuszczalnikowy tłumaczy się bezpośrednim zaangażowaniem rozpuszczalnika w podstawowy etap reakcji. Reakcja przebiega z utworzeniem aktywnych hydro-perokso kompleksów skoordynowanych poprzez pięciocłonowy pierścień z rozpuszczalnikiem.

Natura rozpuszczalnika może mieć także wpływ na selektywność reakcji przez modyfikację powierzchni katalizatora [6,10]. W epoksydacji cykloheksenu z udziałem mezoporowatych sit molekularnych typu MCM-41 modyfikowanych niobem przy zastosowaniu różnych rozpuszczalników konwersja zmieniała się w następującym szeregu:



selektywność do epoksydu:



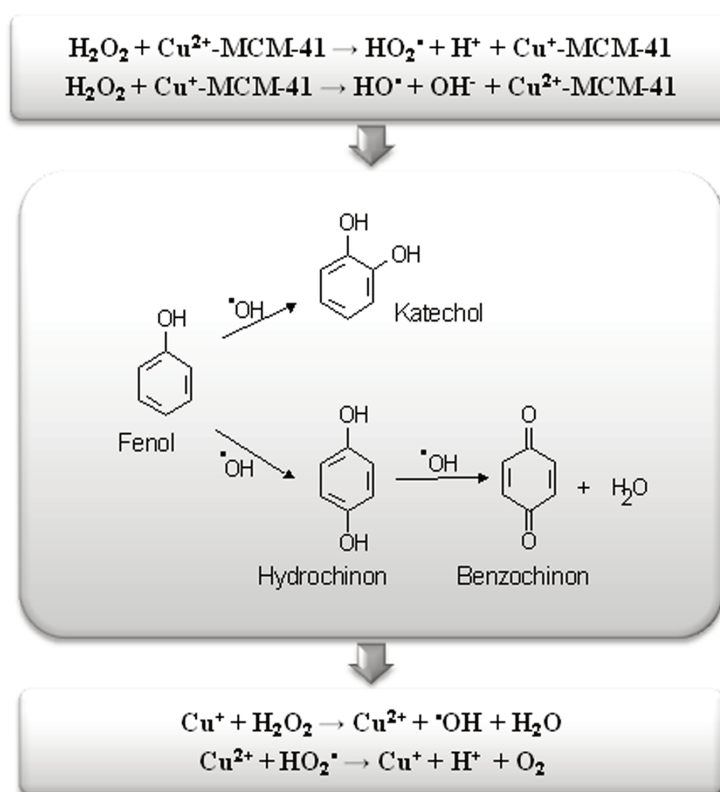
a selektywność do diolu:



Stąd też można wnioskować, że protyczne rozpuszczalniki powodują wzrost kwasowości powierzchni katalizatora ułatwiając otwarcie pierścienia epoksydowego, co prowadzi do wzrostu selektywności do diolu [10]. Najniższa aktywność w *t*-BuOH wynika z efektu dyfuzji dużych cząsteczek rozpuszczalnika.

### 3.2. Redukowalność składnika aktywnego

W przypadku reakcji utleniania z udziałem formy perokso nie następuje zmiana stopnia utlenienia metalu, w związku z czym redukowalność nie odgrywa tutaj znaczącej roli. Inaczej jest w drodze zachodzącej przez oksometal i mechanizmie rodnikowym [6]. Przykładem może być reakcja selektywnego utleniania fenolu prowadzona przy zastosowaniu katalizatora Cu/MCM-41 w roztworze wodnym oraz w acetonitrylu [11]. W pierwszym etapie reakcji materiał Cu/MCM-41 oddziałuje z  $\text{H}_2\text{O}_2$  tworząc formy  $\text{HO}_2^\cdot$  i  $\text{HO}^\cdot$  przez mechanizm redoksowy (rys. 2). Hydrochinon i katechol są następnie otrzymywane w równoległych procesach, wymagających ataku rodników  $\text{HO}^\cdot$  na pierścień aromatyczny. Benzochinon może tworzyć się w wyniku kolejnego etapu utleniania hydrochinonu. W reakcji zaobserwowano zależność selektywności od rodzaju zastosowanej w preparatyce katalizatora soli miedzi. Materiały impregnowane octanem miedzi prowadzą do tworzenia się para produktu – hydrochinonu, podczas gdy materiały otrzymane przy użyciu azotanu miedzi(II) wykazują selektywność do orto produktu - katecholu. Może to być również związane z efektem kształtoselektywnym spowodowanym poprzez większą cząsteczkę soli octanu, która zmniejszała rozmiary porów w mezoporowatym sicie molekularnym typu MCM-41 [11].



Rys. 2. Mechanizm selektywnego utleniania fenolu z udziałem Cu/MCM-41 [11].

### 3.3. Wymywanie składnika aktywnego

W przypadku procesów utleniania prowadzonych w fazie ciekłej, poważnym problemem jest szybki proces wymywania jonów metali z katalizatorów stałych. Niewielka ilość wymytego metalu może mieć znaczący wpływ na przebieg reakcji, często powodując, że wnioski wysunięte na podstawie charakterystyki fizykochemicznej katalizatorów stają się nieważne. Wymywanie jest rezultatem solwolizy wiązania metal-tlen, przez takie cząsteczki jak:  $H_2O$ ,  $ROH$ ,  $RCO_2H$  [6,7]. Różnorodne czynniki mogą mieć wpływ na wymywanie metalu z katalizatora. Są to przede wszystkim: natura metalu przejściowego, rodzaj rozpuszczalnika, temperatura procesu, natura utleniacza, struktura matrycy. Przedyskutowano je dla mezoporowatych sit molekularnych typu MCM-41 modyfikowanych metalami przejściowymi (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co), które zastosowano jako katalizatory utleniania cykloheksanu [12]. Wymywanie oceniane było na podstawie zmian w stosunku Si/Metal. Największe wymywanie zanotowano w przypadku materiału Cr/MCM-41, gdy cykloheksan był substratem i rozpuszczalnikiem. Wśród mezoporowatych sit molekularnych zawierających metale przejściowe, najniższy stopień wymywania metalu zaobserwowano dla katalizatorów Nb/MCM-41, zastosowanego w sulfoksydacji organicznych sulfidów [7] oraz Cu/MCM-41 użytego w hydroksylacji fenolu [11]. Ziółek i wsp. [13] badali wpływ różnych składników medium reakcyjnego na wymywanie Nb z Nb/MCM-41. Największy proces wymywania wywoływany był przez  $H_2O_2$ . Jednakże, gdy sulfid dodany był do roztworu reakcyjnego przed wprowadzeniem nadtlenu wodoru, wymywanie Nb było nieznaczne. Może być to związane z adsorpcją sulfidu metylowo-fenylowego na powierzchni katalizatora, przez co uzyskuje się ochronę przed usuwaniem Nb lub może sam proces sulfoksydacji jest tak szybki, że nadtlenek wodoru jest zużywany natychmiast w reakcji i tym samym nie może prowadzić do wymywania Nb.

### 3.4. Hydrofobowość katalizatora

W selektywnych reakcjach epoksydacji prowadzonych w fazie ciekłej duże znaczenie ma również hydrofobowość katalizatorów heterogenicznych [14]. Hydrofobowe wnętrza porów tytanosilikalitów (TS-1) powoduje, że są one aktywnymi katalizatorami reakcji utleniania alkanów i alkenów nadtlakiem wodoru. Ich hydrofobowa natura powoduje, że mniej cząsteczek wody adsorbują się na ich powierzchni. Hydrofobowość powierzchni katalizatora sprzyja adsorpcji niepolarnych substratów reakcji we współzawodnictwie z polarnymi produktami, a następnie powoduje wzrost zarówno aktywności jak i selektywności. TS-1 wykazuje najwyższą hydrofobowość wśród katalizatorów tytanowych, ale nie jest on aktywny w epoksydacji cykloheksenu [7,15] z powodu ograniczeń dyfuzyjnych. Zeolit Ti-beta zawierający glin jest już mniej hydrofobowy (bardziej hydrofilowy). Mezoporowaty materiał Ti/MCM-41, nie zawierający glinu w swojej strukturze, jest bardziej hydrofilowy niż zeolit Ti-beta. W przypadku tytanosilikalitów obecność grup silanolowych jak i grup  $=Ti-OH$  pozwala na adsorpcję epoksydu i tworzenie diolów, które wykazują tendencję silnego adsorbowania na centrach Ti i prowadzą do częściowej dezaktywacji katalizatora [7,16].

### 3.5. Efekty dyfuzyjne

Ograniczenia dyfuzyjne i steryczne ze względu na substraty reakcji i produkty przejściowe są bardzo ważnym czynnikiem warunkującym aktywność w procesach utleniania prowadzonych w fazie ciekłej. Wykazano m. in. że siarczek fenylowy nie ulega utlenianiu  $H_2O_2$  w obecności tytanosilikalitów o strukturze zeolitów. Jest to spowodowane przede wszystkim

dużym rozmiarem cząsteczki substratu, co prowadzi do ograniczeń dyfuzyjnych wewnątrz kanałów TS-1 i Ti-beta [6,7]. Ziółek i wsp. [10] zaobserwowali natomiast, że obecność pozaszkieletowych form niobu w materiale Nb/MCM-41 otrzymanym na drodze impregnacji silnie hamuje aktywność w utlenianiu cykloheksenu  $H_2O_2$ , szczególnie w początkowym etapie reakcji. To zachowanie jest według autorów częściowo spowodowane efektami dyfuzyjnymi.

#### 4. Przykłady procesów utleniania w fazie ciekłej z wykorzystaniem nadtlenu wodoru

Nadtlenek wodoru jest utleniaczem, który znajduje zastosowanie w reakcjach utleniania różnych związków w obecności katalizatorów zawierających metale przejściowe, takie jak: Ti, V, Cr, Mn, Mo, Nb. Do najważniejszych procesów należy zaliczyć utlenianie [10-38]:

- węglowodorów nasyconych, nienasyconych, cyklicznych,
- związków aromatycznych,
- alifatycznych alkoholi,
- terpenów,
- sulfidów,
- amin.

Utlenianie alkenów i związków aromatycznych ma ogromne znaczenie w przemyśle. Związki te są łatwo pozyskiwane z ropy naftowej w stosunkowo niedrogi sposób. Szybkość reakcji utleniania alkenów w dużej mierze zależy od natury tych związków, ich masy cząsteczkowej i konfiguracji sterycznej. Zasadniczy wpływ ma również rodzaj podstawnika, pozycja, w której się znajduje w cząsteczce oraz jego właściwości elektronowe. Szybkość reakcji utleniania zazwyczaj zmniejsza się ze wzrostem długości łańcucha alkilowego oraz ze wzrostem liczby i długości rozgałęzień w olefinie. Obserwowany spadek aktywności katalizatorów jest związany z kształtoselektywnością ze względu na stan przejściowy oraz z efektem dyfuzyjnym reagentów i produktów. Warto zaznaczyć, że epoksydacja olefin z terminalnym wiązaniem  $C=C$  jest szybsza niż z wewnętrznym wiązaniem  $C=C$  [23].

Otrzymanie wysoce aktywnych i selektywnych katalizatorów procesów utleniania znajduje się w kręgu zainteresowań wielu grup badawczych na całym świecie. Katalizatory molibdenowe okazały się najbardziej aktywne w reakcjach epoksydacji niepodstawionych olefin, natomiast związki wanadu wykazują wyjątkową reaktywność w epoksydacji alkoholi allilowych. Pierwszym heterogenicznym katalizatorem epoksydacji w fazie ciekłej był układ tytanu na krzemionce, który został otrzymany przez naukowców firmy Shell. Później zsyntetyzowano tytanosilikalit TS-1 [24], który efektywnie katalizuje reakcje utleniania różnych związków (m. in. cykloheksanu, cykloheksenu, fenolu, chlorku allilu) z wykorzystaniem nadtlenu wodoru. Szerokoporowate, tytanowe zeolity o strukturze BEA zostały szeroko przebadane jako katalizatory epoksydacji. Ti-Al- $\beta$  okazał się aktywny w procesach epoksydacji rozgałęzionych i cyklicznych olefin, w których powstają przede wszystkim etery [25].

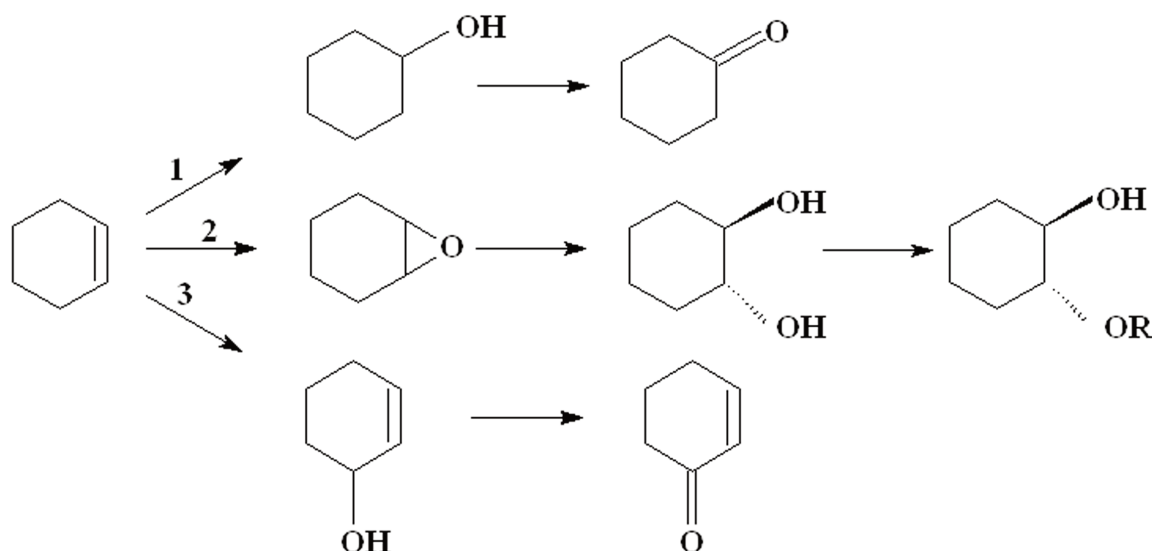
Poniżej zostały omówione szerzej reakcje utleniania cykloheksenu i styrenu prowadzone w fazie ciekłej z wykorzystaniem nadtlenu wodoru.

##### 4.1. Utlenianie cykloheksenu

Utlenianie cykloheksenu z zastosowaniem  $H_2O_2$  jest ważną przemysłową reakcją prowadzącą do uzyskania różnorodnych chemikaliów, które są bardzo cennymi prekursorami w produkcji leków, agrochemikaliów, środków owadobójczych, plastyfikatorów, perfum, środków

słodzących [6,7]. Uzyskany w reakcji utleniania cykloheksenu epoksycykloheksan, może zastąpić cykloheksanon, który jest produktem pośrednim w syntezie kwasu adypinowego. Kwas adypinowy stanowi prekursor syntezy Nylonu 6-6. Otrzymywanie kwasu adypinowego polega na utlenianiu cykloheksanonu za pomocą kwasu azotowego, którego redukcja powoduje powstawanie szkodliwych produktów takich jak  $N_2O$ .

Istnieją trzy możliwe drogi reakcji utleniania cykloheksenu (rys. 3) [10,15]. Każda z nich wymaga innych warunków prowadzenia procesu począwszy od temperatury, aż do zastosowanego rozpuszczalnika i katalizatora.



Rys. 3. Trzy sugerowane drogi utleniania cykloheksenu [10,15].

Początkowo utlenianie cykloheksenu z wykorzystaniem nadtlenu wodoru prowadzono w obecności tytanosilikalitu jako katalizatora [6,7]. Jednakże reakcja ta zachodziła bardzo wolno. Związane jest to ze zbyt dużym rozmiarem cząsteczki cykloheksenu, która napotyka na ograniczenia przestrzenne i nie może przeniknąć do kanałów TS-1. Zastosowanie mezoporowatego sita TiMCM-41 jako katalizatora prowadzi do znaczącego wzrostu produkcji epoksydu w tym procesie, ale tytan ulega łatwo wymyciu do fazy ciekłej [26].

W ostatnich latach jako najefektywniejsze katalizatory zostały uznane mezoporowate materiały typu MCM-41, SBA-15, SBA-3 oraz pianki MCF zawierające w swojej strukturze niob [6,10,27-31].

Spośród wymienionych wyżej sit molekularnych, w procesie utleniania cykloheksenu prowadzonej w acetonitrylu (stosowanym jako środowisko reakcji) i temperaturze 318 K, niobowkrzemianowy materiał typu MCM-41 wykazał najlepszą selektywność do epoksydu (99%) przy 58% konwersji. Badania w innych rozpuszczalnikach wskazały na możliwość podwyższenia konwersji cykloheksenu (do 77%), jednakże wiązało się to ze zmianą selektywności, a głównym obserwowanym produktem był diol. Najniższe przereagowanie odnotowano, kiedy reakcja była prowadzona w *t*-butanolu, co jest związane z efektami dyfuzyjnymi. Dodatkowo zaobserwowano, że wzrost zawartości Nb w sitach NbMCM-41 prowadzi do zwiększenia selektywności do epoksydu. Należy tutaj zaznaczyć, że lokalizacja niobu w szkieletcie prowadzi do lepszej izolacji centrów metalicznych, podczas gdy pozaszkieletowe formy mogą prowadzić do tworzenia się dimerycznych lub oligomerycznych form niobu, które wywierają wpływ na szyb-

kość rozkładu  $H_2O_2$ . Zbyt szybki rozkład nadtlenu wodoru zmniejsza efektywność jego stosowania w procesie utleniania cykloheksenu.

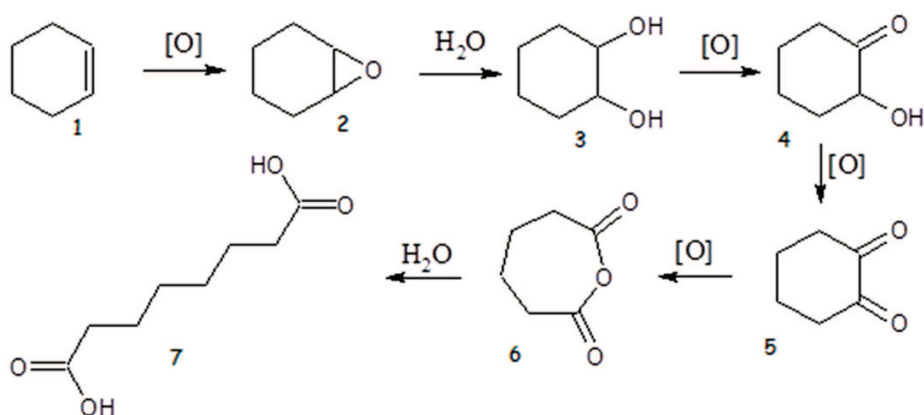
Sreethawong i wsp. [32] przeprowadzili utlenianie cykloheksenu na katalizatorze zawierającym krystaliczny, mezoporowaty tlenek tytanu  $TiO_2$ . Domieszkowano go różnymi metalami, między innymi żelazem, rutenem, niobem i kobaltem. Nieobsadzony dodatkowym pierwiastkiem tlenek tytanu wykazywał prawie 40% konwersję, czyli największą spośród badanych katalizatorów. Stosunkowo wysoką konwersję zaobserwowano również dla materiału zawierającego domieszkę  $RuO_2$ . Katalizatory zawierające żelazo i ruten wykazywały większą selektywność w kierunku tworzenia epoksydu i jednocześnie bardzo niską w kierunku cykloheks-2-en-1-onu. I tak dla katalizatora  $RuO_2/TiO_2$  selektywność do epoksydu wynosiła aż 87,3%, a do alkoholu jedynie 15,6%. W powyższych badaniach jeden z materiałów odbiegał swoją aktywnością katalityczną od reszty. Wprowadzenie kobaltu spowodowało znaczny spadek selektywności do epoksydu i wzrost przereagowania do cykloheks-2-en-1-olu prawie do 70%.

Nanocząstki srebra naniesione na węgle aktywne okazały się również efektywnymi katalizatorami reakcji utleniania cykloheksenu w fazie ciekłej [33]. Reakcja ta w obecności czystych węgli aktywnych oraz materiałów modyfikowanych srebrem zachodziła głównie drogą, w której produktami były epoksycykloheksan (epoksyd) oraz 1,2-cykloheksanodiol. W przypadku zastosowania acetonitrylu jako medium reakcyjnego nie obserwowano tworzenia się glikoeterów. Impregnacja mikroporowatych materiałów węglowych azotanem(V) srebra prowadzi do wzrostu konwersji cykloheksenu, przy różnej selektywności zależnej od właściwości nośnika. Dziury, stanowiące defekty w materiałach gdzie nanocząstki srebra naniesiono na węgle otrzymane z łupin orzecha włoskiego wydają się odgrywać decydującą rolę w początkowej aktywności katalizatorów, gdyż wywołują one lepszą dostępność do centrów aktywnych. W przypadku katalizatorów srebrnych osadzonych na tych nośnikach zaobserwowano wysoką selektywność do epoksydu, która nieznacznie spada z czasem reakcji. Powstający w reakcji epoksyd jest stabilizowany na centrach kwasowych Lewisa oraz przez dużą liczbę defektów.

Utlenianie cykloheksenu przeprowadzono również przy zastosowaniu promieniowania mikrofalowego, które jako nowa energooszczędna, ekonomiczna i bezpieczna dla środowiska technologia, przeżywa w ostatnich latach burzliwy rozwój ze względu na poszukiwanie nowych metod aktywacji reakcji chemicznych. W większości przypadków poddawanie działaniu promieniowania mikrofalowego prowadzi do znacznego zwiększenia szybkości reakcji w porównaniu do reakcji prowadzonych w sposób tradycyjny, a tym samym reakcje wymagające kilkogodzinnego ogrzewania przebiegają w reaktorze mikrofalowym w czasie kilku sekund czy minut. Co więcej, z reguły zyskuje się produkty bardziej czyste, co stawia metody mikrofalowe nad standardowymi w świetle idei zrównoważonego rozwoju chemii na potrzeby syntez związków organicznych. Aktywacja mikrofalami daje także możliwość zmniejszenia ilości rozpuszczalników niezbędnych do prowadzenia reakcji w sposób tradycyjny [34].

Klasyczne utlenianie cykloheksenu w obecności katalizatorów wolframowych wykorzystujące energię termiczną prowadzi się z wydajnością 83% po 5 godzinach prowadzenia reakcji. Dla energii mikrofalowej obserwuje się 21% wydajność w kierunku otrzymania kwasu adypinowego już po 45 minutach. Zwiększenie ilości katalizatora wolframowego i czasu prowadzenia reakcji zwiększa wydajność i po 90 minutach jest ona porównywalna z rezultatem otrzymanym podczas konwencjonalnego ogrzewania [34]. Rysunek 4 przedstawia reakcję utleniania cykloheksenu do kwasu adypinowego, prowadzoną przy zastosowaniu promieniowania mikrofalowego.

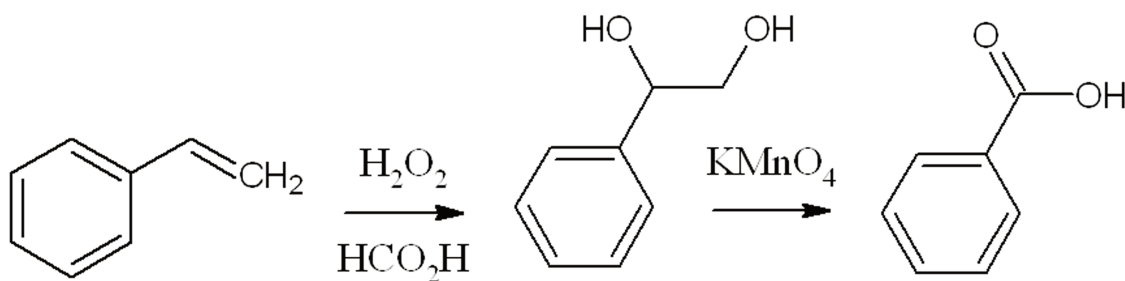




**Rys. 4.** Utlenianie cykloheksenu (1) do kwasu adypinowego (7). Produkty pośrednie: 1,2-epoksy-cykloheksan (2), heksanodiol (3), hydroksycykloheksanon (4), cykloheksanonidion (5) i bezwodnik kwasu adypinowego (6) [34].

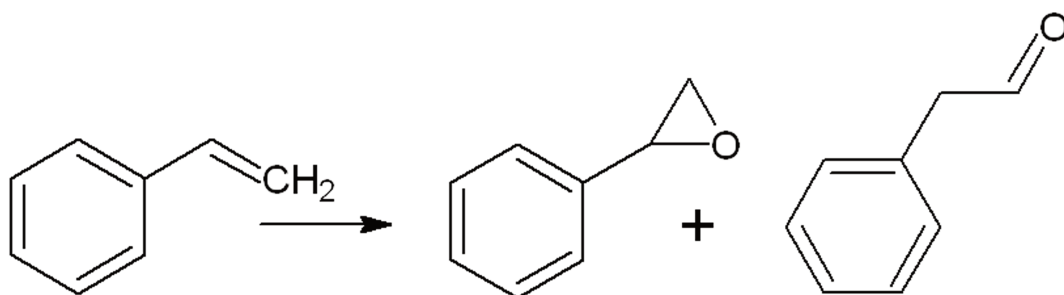
#### 4.2. Utlenianie styrenu

Styren – zwany inaczej fenyloetenem lub winylobenzenem, podobnie jak cykloheksen to związek organiczny zaliczany do nienasyconych węglowodorów aromatycznych. Posiada jedno wiązanie podwójne w związku z tym może ulegać łagodnemu utlenianiu, którego produktem jest diol. Z kolei energiczne utlenianie przy pomocy  $\text{KMnO}_4$  powoduje powstanie kwasu benzoesowego (rys. 5) [35].



**Rys. 5.** Klasyczna droga utleniania styrenu [35].

Według Chimentão i wsp. [36] selektywne utlenianie styrenu w temperaturze 537 K prowadzi do uzyskania głównych produktów w postaci tlenku styrenu i fenyloacetaldehydu (rys. 6).



**Rys. 6.** Produkty selektywnego utleniania styrenu na katalizatorach srebrowych [36].

Proces utleniania styrenu można prowadzić bezpośrednio na nanodrutach srebrowych. Charakteryzują się one wysoką aktywnością (~ 57,6%) i selektywnością w kierunku tworzenia tlenku styrenu (42,5%). Dużo większe przereagowanie zaobserwowano dla nanodrutów domieszkowanych tlenkiem magnezu. W takim przypadku konwersja styrenu wynosi 77,1%, a selektywność do tlenku styrenu 17,1%. Innym katalizatorem procesu utleniania styrenu są nanodruty modyfikowane cezem. Wykazuje on konwersję w granicach 85,5%, a selektywność do tlenku styrenu wynosi aż 72,2% [36].

Jian-Yu Liu i wsp. [37] przeprowadzili utlenianie styrenu wobec różnych utleniaczy, takich jak:  $\text{KHSO}_5$ ,  $\text{NaClO}$ ,  $\text{NaIO}_4$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Katalizatorem procesu był kompleks manganu na III stopniu utlenienia i porfiryny -  $\text{MnTPPS}_4$ . W reakcji utleniania styrenu w obecności katalizatora  $\text{MnTPPS}_4$  i utleniacza  $\text{H}_2\text{O}_2$  uzyskano mieszaninę następujących produktów: benzaldehydu, fenyloacetaldehydu oraz tlenku styrenu. Początkowo reakcję prowadzono tylko w środowisku wodnym, jednak późniejsze badania wykazały, że pH, struktura, centra aktywne porfiryny, a także ligandy osiowe mają zasadniczy wpływ na aktywność i selektywność. Stwierdzono, że szybkość procesu utleniania styrenu jest wyższa w środowisku obojętnym niż kwasowym (pH 3). Dla katalizatora manganowego nie zaobserwowano tworzenia benzaldehydu przy pH 7, w przeciwieństwie do reakcji prowadzonej przy pH 3. Może to być spowodowane niższą aktywnością porfiryny w środowisku obojętnym, a także faktem, że formowanie benzaldehydu wymaga rozbicia wiązania  $-\text{C}-\text{C}-$  [37].

Reakcję utleniania styrenu przy zastosowaniu  $\text{H}_2\text{O}_2$  realizowano również w obecności sit molekularnych MFI (TS-1) i BEA (Ti-beta) modyfikowanych tytanem [38]. Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta konwersja styrenu jak również selektywność do fenyloacetaldehydu (PhAA). Nadtlenek wodoru w tej reakcji jest czynnikiem utleniającym i w wysokiej temperaturze rozkłada się do tlenu i wody zgodnie z równaniem:



## 5. Podsumowanie

Wprowadzenie zielonych technologii umożliwia otrzymanie wysokowartościowych chemikaliów w procesach, które eliminują użycie szkodliwych substancji. Dzięki takim rozwiązaniom możliwe jest utrzymanie równowagi pomiędzy wzrostem produkcji a czystym środowiskiem. Kataliza należy do podstawowych narzędzi, które pozwalają realizować wszystkie zasady zielonej chemii, wychodząc od badań podstawowych aż do zastosowań przemysłowych. Szczególne miejsce w tym obszarze zajmują katalityczne procesy utleniania w fazie ciekłej przy zastosowaniu nadtlenu wodoru, ponieważ są przyjazną środowisku alternatywą w stosunku do tradycyjnych procesów utleniania wykorzystywanych w syntezach organicznych. Wzrastające potrzeby uzyskiwania wydajnych i selektywnych katalizatorów tych reakcji stanowią siłę napędową do poszukiwań i syntezy nowych materiałów, które sprostałyby tym wymogom. Cieszące się ogromnym zainteresowaniem naukowców na całym świecie, mezoporowate sita molekularne, są szeroko stosowane w katalitycznych reakcjach dużych cząsteczek lub w procesach prowadzonych w fazie ciekłej, gdzie materiały mikrooporowate wykazują pewne ograniczenia dyfuzyjne.

## Literatura

- [1] T. Paryjczak, *Problemy ekorozwoju – Problems of sustainable development*, **3** (2008) 39
- [2] R.A. Sheldon, R.S. Downing, *Appl. Catal. A*, **189** (1999) 163
- [3] R.A. Sheldon, H. van Bekkum, *Fine Chemicals through Heterogenous Catalysis*, WILEY-VCH, 2001
- [4] H.U. Blaser, M. Studer, *Appl. Catal. A*, **189** (1999) 191
- [5] M. Klawonn, M. Kin Tse, S. Bhor, Ch. Döbler, M. Beller, *J. Mol. Catal. A*, **218** (2004) 13
- [6] M. Ziółek, *Przemysł Chemiczny*, **85/2** (2006) 118
- [7] M. Ziółek, *Catal. Today*, **90** (2004) 145
- [8] R.A. Sheldon, I.W.C.E. Arends, H.E.B. Lempers, *Catal. Today*, **41** (1998) 387
- [9] M.G. Clerici, P. Ingallina, *J. Catal.*, **140** (1993) 71
- [10] I. Nowak, B. Kilos, M. Ziółek, A. Lewandowska, *Catal. Today*, **78** (2003) 487
- [11] L. Norena-Franco, I. Hernandez-Perez, J. Aguilar-Pliego, A. Maubert-Franco, *Catal. Today*, **75** (2002) 189
- [12] W.A. Carvalho, P.B. Varaldo, M. Wallau, U. Schuchardt, *Zeolites*, **18** (1997) 408
- [13] M. Ziółek, A. Lewandowska, M. Renn, I. Nowak, Proceedings of the 14th Zeolite Conference, Cape Town, South Africa, April 2004, 2610
- [14] R.A. Sheldon, J. Dakka, *Catal. Today*, **19** (1994) 215
- [15] F. Figueras, H. Kochkar, *Catal. Lett.*, **59** (1999) 79
- [16] A. Corma, M. Domine, J.A. Gaona, J.L. Jorda, M.T. Navarro, F. Rey, J. Perez-Pariente, J. Tsuji, B. McCulloch, L.T. Nemeth, *Chem. Commun.*, (1998) 2211
- [17] K. Bahranowski, R. Dula, M. Gąsior, M. Łabanowska, A. Michalik, L. A. Vartikiam, E. M. Serwicka, *Appl. Clay Sci.*, **18** (2001) 93
- [18] M. Kirihara, J. Yamamoto, T. Noguchi, A. Itou, S. Naito, Y. Hirai, *Tetrahedron*, **65** (2009) 10477
- [19] H. R. Mardani, H. Golchoubian, *Tetrahedron Lett.*, **47** (2006) 2349
- [20] F. Shi, M. K. Tse, M. Beller, *J. Mol. Catal. A: Chem*, **270** (2007) 68
- [21] P. Menova, R. Cibulka, *J. Mol. Catal. A: Chem*, **363-364** (2012) 362
- [22] M. Salete S. Bdula, I.C.M.S. Santos, M.M.Q. Simoes, M. Graca P.M.S. Neves, J.A.S. Cavaleiro, A.M.V. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A: Chem*, **222** (2004) 159
- [23] P. Ratnasamy, R. Kumar, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **97** (1995) 367
- [24] M. Dusi, T. Mallat, A. Baiker, *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, **42** (2000) 213
- [25] I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, M. Wallau, U. Schuchardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36** (1997) 1144
- [26] T. Blasco, A. Corma, M.T. Navarro, J. Pérez Pariente, *J. Catal.*, **156** (1995) 65
- [27] J. Xin, J. Suo, X. Zhang, Z. Zhang, *New J. Chem.*, **24** (2000) 569
- [28] I. Nowak, M. Ziółek, *Microp. Mesop. Mat.*, **78** (2005) 281
- [29] M. Trejda, J. Kujawa, M. Ziółek, J. Mrowiec-Bialon, K. Maresz, A. B. Jarzebski, *Materialy XIII Forum Zeolitowego*, Polańczyk 2006, 253
- [30] M. Trejda, J. Kujawa, M. Ziółek, J. Mrowiec-Bialon, *Catal. Today*, **139** (2008) 196
- [31] B. Kilos, A. Tuel, M. Ziółek, J. C. Volta, *Catal. Today*, **118** (2006) 418
- [32] T. Sreethawong, Y. Yamada, T. Kobayashi, S. Yoshikawa, *J. Mol. Catal. A: Chem*, **241** (2005) 23
- [33] J. Goscianska, I. Nowak, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Chem. Eng. J*, **189-190** (2012) 422
- [34] J. Freitag, J. M. Nüchter, B. Ondruschka, *Green Chem.*, **5** (2003) 291
- [35] R.T. Morrison, R.N. Boyd, *Chemia organiczna*, t. 1, PWN, Warszawa 1985
- [36] R.J. Chimentao, I. Kirm, F. Medina, X. Rodriguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J.E. Sueiras, J.L.G. Fierro, *Appl. Surf. Sci.*, **252** (2005) 793
- [37] J.-Y. Liu, X.-F. Li, Y.-Z. Li, W.-B. Chang, A.-J. Huang, *J. Mol. Catal. A: Chem*, **187** (2002) 163
- [38] V. Hulea, E. Dumitriu, *Appl. Catal. A: General*, **277** (2004) 99