

3.Способ эпоксидирования олефинов: пат. 2263671 Рос.Федерация. № 2004119914/04; заяв. 29.06.2004; опубл. 10.11.2005, – 6с.

4.Grynyslyu O, Bratychak M., Krinitskiy V. Petroleum resins for bitumens modifications. // Chemistry and Chemical Technology. – 2008. – Vol.2. – №1. – P.47-53.

Братичак М.М., Гагін М.Б., Гринишин О.Б., Гевусь О.І. Синтез нафтополімерних смол з епоксидними групами в присутності 1,2-епокси-3-трет-бутилпероксипропану // Док. Нац. АН України. – 2002. – № 9. – С. 141-143.

УДК 547-39, 66-94

## ПРОБЛЕМЫ ПОВЫШЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ И КОНВЕРСИИ В ПРОМЫШЛЕННОМ ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

С.В. Пучков, Ю.В.Непомнящих, Е.С. Козлова, А.Л. Перкель

*С помощью полученных в настоящей работе и известных из литературы данных по относительной реакционной способности всех типов связей С-Н циклогексана и его кислородных производных осуществлено моделирование кинетики накопления целевых продуктов в промышленном процессе окисления циклогексана. Показано, что существующие представления о целесообразности окисления циклогексана в циклогексанон нуждаются в пересмотре, так как в этом случае увеличение конверсии сопровождается снижением селективности. Предпочтительным является ведение процесса в сторону преимущественного образования циклогексилгидропероксида и (или) циклогексанола.*

*Ключевые слова: циклогексан, селективность, конверсия, циклогексилгидропероксид, циклогексанол, циклогексанон, жидкофазное окисление, реакционная способность.*

Селективность промышленного процесса окисления циклогексана до циклогексанона и циклогексанола составляет около 80 % при конверсии циклогексана 4-5 % [1-3]. Основная причина столь низкой конверсии связана с вовлечением в радикально-цепной процесс первичных продуктов окисления циклогексана: циклогексилгидропероксида, циклогексанола и циклогексанона, которые более реакционноспособны, чем субстрат. Это приводит к неоправданно большим энергетическим затратам на выделение основных продуктов и рециркуляцию непревращенного циклогексана.

В настоящее время промышленный процесс осуществляется с катализатором на основе солей кобальта. Действие этого катализатора приводит к высокому соотношению спирт/кетон, что повышает нагрузку на стадию дегидрирования. Применение хромсодержащих катализаторов позволяет снизить это соотношение [4], но по техническим причинам оно не было реализовано.

Вместе с тем рассмотрение схемы образования продуктов при окислении циклогексана показывает, что существующие представления о целесообразности окисления

6.В.В.Жебровский. Технология синтетических смол, применяемых для производства лаков и красок. – М.: Высшая школа.ю 1968. – 128с.

7.Чайковский Т.В. Эпоксидирование ненасыщенных углеводородов фракции С5 органическими пероксидами: автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Львов, 2008. – 17с.

8.Руководство к практическим работам по химии полимеров: Учеб. пособие / Под ред. В. С. Иванова. — Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1982.— 176 с

циклогексана в циклогексанон нуждаются в пересмотре. Рассмотрение рисунка показывает, что все реакции окисления циклогексана нежелательны, в то время как окисление циклогексилгидропероксида и циклогексанола по связям С-Н в положении 1 – благоприятно с точки зрения получения целевого продукта – циклогексанона.

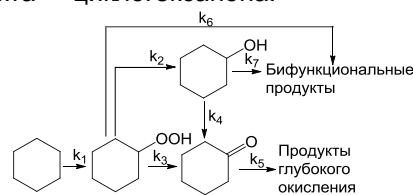
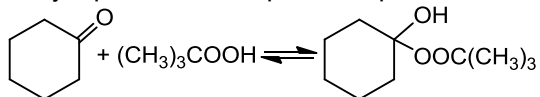


Рисунок. Схема образования продуктов при окислении циклогексана ( $k_1$  – константа скорости окисления циклогексана;  $k_2$  и  $k_3$  – константы скорости распада циклогексилгидропероксида в циклогексанол и циклогексанон;  $k_4$  – константа скорости окисления циклогексанола по СН-связи в положении 1 с образованием циклогексанона;  $k_5$ ,  $k_6$  и  $k_7$  – брутто-константы скорости окисления по СН-связям в положениях 2 – 6 циклогексанона; циклогексилгидропероксида и циклогексанола соответственно).

Необходимую для моделирования процесса информацию можно было бы получить из данных по реакционной способности связей С-Н соединений схемы (рисунок). Если в литературе имеются сведения о реакционной способности связей С-Н циклогексана [5,6], циклогексанола [7] и, частично, циклогексилгидропероксида [6], то по циклогексанону имеющиеся данные противоречивы. Данные по составу продуктов окисления циклогексанона [8] свидетельствуют не только об общепринятой активации связей С-Н в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе, но и некоторой дезактивации остальной части молекулы. Одним из наиболее надежных методов определения реакционной способности органических соединений в реакциях окисления по отношению к определенному типу пероксильных радикалов является метод Говарда-Ингольда [9], который основан на изучении кинетики поглощения кислорода при окислении органического субстрата в присутствии гидропероксида.

Однако, в случае циклогексанона, который способен вступать в с гидропероксидами в обратимую реакцию присоединения по карбонильной группе [10], применение метода Говарда-Ингольда осложняется образованием полуперкетала по обратимой реакции:



Образование последнего снижает концентрацию кетона в реакционной среде и, кроме того, полуперкеталь в свою очередь способен подвергаться окислительным превращениям. Это приводит к искажениям полученных результатов.

Кинетический анализ показал, что если в условиях метода Говарда-Ингольда изучить влияние концентрации вводимого гидропероксида на скорость поглощения кислорода при окислении реакционной смеси и на состав образующихся при этом продуктов, то можно избежать искажающего результаты влияния реакции образования полуперкетала и получить данные об относительной реакционной способности связей С-Н циклогексанона и полуперкетала.

Изучено влияние концентрации *tert*-бутилгидропероксида на состав первичных продуктов инициированного азодиизобутиронитрилом и *tert*-бутилгидропероксидом окисления циклогексанона по всем типам С-Н связей кетона при 60 °С. Относительная реакционная способность связей С-Н циклогексанона составила: для  $\alpha$ -С-Н-связи:  $12.5 \pm 0.5$

для  $\beta$ -С-Н-связи:  $0.7 \pm 0.06$ , реакционная способность  $\gamma$ -СН-связей циклогексанона оказалась такой же как и реакционная способность СН-связей циклогексана [5].

Полученные и имеющиеся в литературе данные по реакционной способности кислородных производных циклогексана представлены в табл. 1

Таблица 1 - Относительная реакционная способность циклогексана и основных продуктов его окисления

Формула	Относительная реакционная способность всех СН-связей молекулы
	Для всей молекулы: $1 \times 12 = 12$
	$1 = 40,$ $2,6 = 0.065,$ $3,5 = 0.083,$ $4 = 1$
	$1 = 105.2,$ $2,6 = 0.065,$ $3,5 = 0.083,$ $4 = 1.05$
	$2,6 = 12.5,$ $3,5 = 0.7,$ $4 = 1$

При рассмотрении принципиальной схемы (рисунок) образования и превращения целевых продуктов при окислении циклогексана видно, что к снижению селективности процесса приводит окисление циклогексанона по всем типам связей С-Н, в то время как для циклогексилгидропероксида и циклогексанола нежелательным является окисление только по положениям 2-6. Если учесть относительную реакционную способность СН-связей гидропероксида, спирта и кетона по сравнению со связями С-Н циклогексана (табл.1), то можно прийти к выводу, что при окислении циклогексанола и циклогексилгидропероксида скорость образования побочных продуктов значительно меньше, чем при окислении циклогексанона ( $k_6$  и  $k_7$  составляют менее 3 % от  $k_5$ ), причём брутто-константы скорости окисления циклогексанола и, возможно, циклогексилгидропероксида в побочные продукты оказались ниже константы скорости окисления циклогексана.

В соответствии с приведенной схемой составлены аналитические уравнения, отображающие функциональную зависимость селективности по циклогексилгидропероксиду, циклогексанолу и циклогексанону от степени превращения циклогексана (превращения циклогексилгидропероксида, циклогексанола по положениям 2–6 и циклогексанона по положениям 3–5 вследствие незначительности вклада в расчетах не учитывались):

$$\Phi_{\text{ЦГП}} = \frac{1-x}{1+x \cdot e}, \quad \Phi_{\text{ЦГОЛ}} = \frac{a \cdot x \cdot (1-x)}{(1+x \cdot m)(1+x \cdot e)}, \quad (2)$$

(1)

$$\Phi_{\text{ЦГОН}} = \frac{b \cdot x \cdot (1-x)}{(1+x \cdot n)(1+x \cdot e)} + \frac{c \cdot x^2 \cdot (1-x)}{(1+x \cdot m)(1+x \cdot e)}, \quad (3)$$

где  $a = k_2/k_1$ ,  $b = k_3/k_1$ ,  $c = k_2k_4/(k_1)^2$ ,  $e = ((k_2+k_3)/k_1) - 1$ ,  $m = (k_4/k_1) - 1$ ,  $n = (k_5/k_1) - 1$ .

Из уравнений (1-3) и значений констант скорости реакций схемы (по данным [6, 11, 12]) получены значения селективности по сумме циклогексанол+циклогексанон в условиях промышленного окисления циклогексана.

Таблица 2 - Влияние отношения кетон/спирт на селективность по сумме циклогексанол + циклогексанон при каталитическом окислении циклогексана (степень превращения 0.04,  $t = 150^\circ\text{C}$ )

Катализатор	Соотношение кетон/спирт	Селективность по спирт+кетон
$\text{Cr}^{3+}$	6.0	0.2
$\text{Fe}^{3+}$	0.93	0.4
$\text{Mn}^{3+}$	0.72	0.5
$\text{Co}^{2+}$	0.42	0.8

Из табл. 2. видно, что вопреки сложившимся представлениям [1-3] с увеличением выхода кетона селективность процесса снижается. Таким образом, полученные в настоящей работе данные свидетельствуют о том, что при окислении циклогексана предпочтительно применение катализаторов, использование которых приводит к преимущественному образованию циклогексилгидропе-

роксида и циклогексанола.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березин И.В., Денисов Е.Т., Эмануэль Н.М. Окисление циклогексана. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1962. 302 с.
2. Производство циклогексанона и адипиновой кислоты окислением циклогексана / М.С. Фурман, А.С. Бадриан, А.М. Голдман и др. – М.: Химия, 1967. – 240 с.
3. Бадриан А.С., Кокоулин Ф.Г., Овчинников В.И. Производство капролактама. М.: «Химия», 1977. 264 с.
4. Ваховская Л.А., Круглов С.В., Фрейдин Б.Г. Окисление циклогексана в стальном реакторе в присутствии нафтенатов ряда металлов // Журн. прикл. Химии. – 1978. – Т.51. – С. 1345-1350.
5. Chenier J.H.B., Tong S.B., Howard J.A. Absolute Rate Constants for Hydrocarbon autoxidation. 25. Rate Constants for Hydrogen atom Abstraction from Alkanes by the Tretbutylperoxy radical // Can. J. Chem. – 1978. – V.56., №24. – P. 3047-3053.
6. Hermans I., Nguyen T.L., Jacobs P.A., Peeters J. Autoxidation of Cyclohexane: Conventional Views Challenged by Theory and Experiment // ChemPhysChem. – 2005. – V 6. – P. 637-645.
7. Пучков С.В., Бунеева Е.И., Перкель А.Л. Реакционная способность СН-связей циклогексанола по отношению к трет-бутилпероксирадикалу // Кинетика и Катализ. – 2002. –Т.43, №6. – С.813-820.
8. Фрейдин Б.Г., Перкель А.Л. О последовательности образования некоторых продуктов окисления циклогексанона // Журн. Прикл. Химии. – 1980. Т. 53, №7. – С. 1611-1616.
9. Howard J.A., Schwalm W.I., Ingold K.U. Absolute constants for hydrocarbons autoxidation // Intern. Oxidation Symp., San Francisco, California. 1967. – S. 1., S. a. – Vol. 1. – P. 3-28.
10. Терентьев В.А. Антоновский В.Л. Спектроскопическое изучение взаимодействия гидроперекисей с альдегидами и кетонами / В кн.: Успехи химии органических перекисных соединений и автоокисления. М.: Химия, 1969. С. 442.
11. Лисовска М.Е., Тимохин В.И., Покуца А.П., Копылец В.И. Окисление циклогексана в присутствии пропилового альдегида, катализируемое соединениями металлов переменной валентности // Кинетика и катализ. 2000. – Т.41, № 2. – С. 223-232.
12. Modeling of the gas-phase oxidation of cyclohexane / Buda F., Heyberger B., Fournet R. et. al. // Energy and Fuels. – 2006. – V. 20, №4. – P. 1450-1459.