

УДК 661.715.4

СПОСОБЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

Вахонина А.Н., студент гр. ХО_м-151, II курс

Научный руководитель: Боркина Г.Г., к.х.н., доцент

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

Окисление циклогексана является наиболее распространенным способом получения циклогексанона и циклогексанола. Эти продукты применяются в качестве растворителей, используются для синтеза капролактама и адипиновой кислоты [1].

Промышленный процесс окисления циклогексана характеризуется селективностью 78%, при этом поддерживают низкую степень конверсии исходного углеводорода (4,5%). С увеличением степени конверсии происходит резкое снижение селективности, так как целевые продукты окисляются в условиях процесса быстрее, чем исходный циклогексан [2]. Это приводит к необходимости выделять целевые продукты и возвращать на рецикл большое количество исходного сырья. Поэтому поиск новых способов интенсификации процесса окисления циклогексана остается актуальным.

В качестве катализаторов промышленного процесса окисления циклогексана используют соли металлов переменной валентности. Бóльшей каталитической активностью обладают соли кобальта и хрома [1]. На этой основе можно выделить следующие направления интенсификации процесса жидкофазного окисления циклогексана: использование однокомпонентных катализаторов на основе полихелатов кобальта [3], а также использование каталитических систем, состоящей из нафтената хрома или кобальта и органической добавки [4].

Исследования показали [3], что применение полихелатов кобальта при степенях превращения исходного сырья 4,0-4,4% позволяет увеличить селективность по циклогексанону на 3-8% в зависимости от типа полихелата. Также наблюдается спад скорости накопления побочных продуктов, эфиров и кислот. Автор работы [3] утверждает, что это может быть связано с некоторыми свойствами соединений и их индивидуальным составом, и природой заместителей.

Другое направление интенсификации жидкофазного окисления циклогексана связано с использованием каталитической системы состоящей из нафтената хрома или кобальта и органической добавки, в качестве добавки используют краун-эфиры и полигликоли [4]. Положительный эффект действия таких каталитических систем связывают с образованием ионных ассоциатов или комплексов между катализатором и органической добавкой [5].

При использовании краун-эфиров наблюдается увеличение селективности по целевым продуктам (по циклогексанону и циклогексанолу) на 3% при конверсии 4,4%.

Окисление циклогексана в присутствии каталитической системы нафтенат кобальта – полигликоли приводит к повышению селективности по целевым продуктам на 7%, а в присутствии каталитической системы нафтенат хрома – полигликоли на 3-5% при степени превращения субстрата 4,8% [4].

Авторы [4] утверждают, что присутствие в каталитической системе полигликолей способствует увеличению доли термического, а не каталитического распада циклогексилгидропероксида, вследствие чего повышается соотношение циклогексанон: циклогексанол в продуктах окисления. Можно отметить, что использование полигликолей в качестве органической добавки по сравнению с краун-эфирами предпочтительней из-за их относительно невысокой стоимости. В ОАО Бориславский НИИ “Синтез” была проведена проверка результатов исследований, которая подтвердила эффективность предложенных каталитических систем.

Кроме того, существует перспективное направление получения циклогексанона жидкофазным каталитическим окислением циклогексанола в присутствии N-гидроксифталимида [6]. Однако отсутствуют данные по использованию этого катализатора для окисления циклогексана.

Список литературы:

1. Овчинников, В.И. Производство капролактама / А.С. Бардиан и др.: под ред. В.И. Овчинникова и В.Р. Ручинского. - М.: «Химия», 1977. - 264 с.
2. Пучков, С.В. Проблемы повышения селективности и конверсии в промышленном процессе окисления циклогексана / С.В. Пучков, Ю.В. Непомнящих, Е.С. Козлова, А.Л. Перкель // Ползуновский вестник. -2013.-№1. - С. 190-192.
3. Мудрый, С.О. Влияние полихелатов кобальта на процесс жидкофазного окисления циклогексана [Электронный ресурс] / С.О. Мудрый. – Режим доступа: <http://ena.lp.edu.ua:8080/bitstream/ntb/2567/1/32.pdf>. – Загл. с экрана. - дата обращения 28.03.2017.
4. Мельник, Ю.Р. Жидкофазное окисления циклогексана в присутствии сложных катализаторов [Электронный ресурс] / Ю.Р. Мельник. – Режим доступа: <https://www.br.com.ua/referats/dysertacii ta autoreferaty/80977-5.html>. – Загл. с экрана. - дата обращения 28.03.2017.
5. Иващук, О. С. Интенсификация каталитического окисления циклогексана / О.С. Иващук // Вестник Национального университета «Львовская политехника». Химия, технология веществ и их применение. -2012.-№726. - С. 172-175.
6. Пуркарьян, К.А. Окисление циклогексанола до циклогексанона в присутствии N-гидроксифталимида / К.А. Пуркарьян и др. // Шестьдесят девятая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. Сборник материалов конференции. Ярославль: Издательский дом ЯГТУ. - 2016. С. 184-186.