

УДК 547

ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Вражнова А.В., студент гр. ХОмоз-231, II курс

Научный руководитель: Пучков С.В., к.х.н., доцент

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

Окисление циклогексана — это химический процесс, в ходе которого молекула циклогексана подвергается воздействию окислителя, что приводит к образованию кислородсодержащих органических соединений, таких как циклогексанол и циклогексанон. Данные вещества являются стратегически значимыми промежуточными продуктами, задействованными в многостадийных процессах органического синтеза при производстве различных материалов. Основным направлением их промышленного применения является производство капролактама и адипиновой кислоты, из которых в дальнейшем получают соответственно нейлон-6 и нейлон-6,6. Циклогексанон и циклогексанол также используют в качестве растворителей.

Как правило, циклогексан окисляют кислородом воздуха в достаточно жестких условиях. При этом конверсия исходного углеводорода обычно ограничивается на уровне 5% за один проход, что позволяет обеспечить высокую селективность (70-80%) по целевым продуктам. Непрореагировавший циклогексан возвращается в реактор, что приводит к дополнительным энергетическим затратам. В связи с этим проводятся исследования, направленные на разработку более эффективных способов окисления циклогексана.

В качестве альтернативного окислителя рассматривается использование пероксида водорода. Пероксид водорода становится все более доступным и находит широкое применение в органическом синтезе и нефтехимической промышленности. Он считается экологически благоприятным окислителем, поскольку в процессе его применения не образуются вредные побочные продукты. Кроме того, стоимость технологического оборудования при его использовании ниже по сравнению с использованием молекулярного кислорода [1].

В качестве катализаторов используются комплексы переходных металлов. Особый интерес представляют катализаторы на основе меди, поскольку медь широко распространена в природе, обладает относительно невысокой стоимостью и низкой токсичностью, а также имеет универсальные окисительно-восстановительные свойства [2].

Например, при использовании комплексного соединения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{2-naphthenate}]_2$ (1) и металлорганического координационного полимера $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(2,6\text{-dinaphthenate})^2]_n$ (2) в качестве гомогенных катализаторов мягкого окисления циклогексана в присутствии кислотного промотора CF_3COOH общий выход продуктов реакции окисления в присутствии соединений (1) и (2) составил 15% и 22% соответственно [2].

Также в качестве катализаторов можно использовать фталоцианины. Фталоцианины – это класс макроциклических органических соединений, представляющие собой большие плоские ароматические молекулы с центральной полостью, в которую может координироваться атом металла. Исследовано, что фталоцианины проявляют каталитическую активность в реакции окисления циклогексана H_2O_2 и в реакции разложения H_2O_2 в мягких условиях.

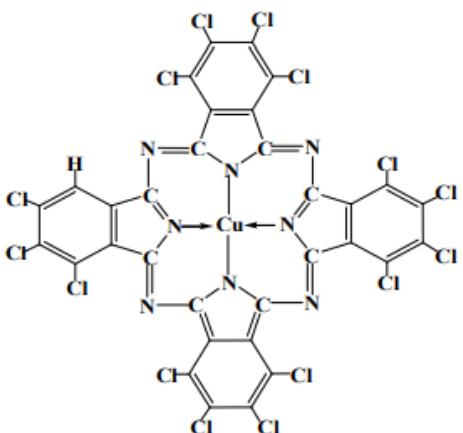


Рис. 1. Структурная формула соединения CuPcCl_{15}

Например, хлорированный фталоцианин меди CuPcCl_{15} (рис.1) проявляет высокую селективность в окислении циклогексана до кетона и спирта. При оптимальных условиях выходы циклогексанола и циклогексанона составили 17 и 10 % соответственно [1].

Помимо катализаторов, процесс окисления, проводимый в жидкой фазе, можно улучшить путем добавки особых соединений – растворимых промоторов, в качестве которых могут выступать растворимые в органических средах соли органических катионов. Такие соединения называются ионными жидкостями. Установлено, что катионы и анионы ионной жидкости способны оказывать влияние на процессы окисления, а также непосредственно участвовать в них [3].

Например, при использовании катализатора Pt/C–гетерополикислота в жидкофазном окислении циклогексана с использованием газовой смеси $\text{O}_2\text{--H}_2$ применение ионной жидкости существенно улучшило действие катализатора. Ионы, входящие в состав ионной жидкости, оказывают стабилизирующее действие на реакционноспособные пероксидные частицы, и вместе с тем снижают

скорость побочных реакций образования воды. Катионы ионной жидкости могут способствовать селективности образования продуктов реакции, ингибируя радикальные процессы вторичного окисления [3].

Окисление циклогексана кислородом воздуха получило наибольшее распространение. Кислород воздуха является доступным, дешевым и экологически приемлемым окислителем, не требующим предварительной подготовки. Данная технология окисления хорошо изучена и внедрена в промышленную практику, что обеспечивает её надёжность. Тем не менее пероксид водорода в качестве окислителя циклогексана представляет большой интерес для исследования улучшения процесса.

Список литературы:

1. Клюев, М. В. Окисление циклогексана H_2O_2 в присутствии некоторых фталоцианинов / М. В. Клюев, Д. Н. Рамазанов; Ивановский государственный университет, Институт нефтехимического синтеза РАН. – Текст: электронный // Вестник Ивановского государственного университета. – 2011. – №2. – С. 46-55. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18576875> (дата обращения 20.03.2025). – Текст: электронный.
2. Трусов, К. И. Новые катализаторы на основе меди для окислительной C-H функционализации циклогексана в мягких условиях / К. И. Трусов, А. И. Юсевич, А. М. Кириллов [и др.]; Белорусский государственный технологический университет, Высший технический институт Лиссабонского университета. – Текст: электронный // Материалы I Международного научно-технического форума по химическим технологиям и по нефтегазо-переработке. – Т. 2. – 2018. – С. 20-23. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36523108> (дата обращения 20.03.2025). – Текст: электронный.
3. Кузнецова, Л. И. Окисление циклогексана смесью O_2 и H_2 в присутствии двухкомпонентного катализатора Pt/C- гетерополикислота и ионных жидкостей / Л. И. Кузнецова, Н. И. Кузнецова; ФГУБН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. – Текст: электронный // Кинетика и катализ. — 2017. – Т. 58, №5. – С. 540-550. – URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29961818> (дата обращения 23.03.2025). – Текст: электронный.