

УДК 542.97+544.42

## ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ ДИЦИКЛОГЕКСИЛАДИПИНАТА В ПРОИЗВОДСТВЕ ЦИКЛОГЕКСАНОНА

© 2015 г. Е. А. Мартыненко, И. Л. Глазко, С. В. Леванова, Ю. В. Портнова

Самарский государственный технический университет

E-mail: kinterm@samgtu.ru

Поступила в редакцию 07.11.2014 г.

Определены кинетические характеристики и предложена математическая модель для реакции щелочного гидролиза стерически затрудненного сложного эфира дициклогексиладипината в условиях межфазного катализа; проведено сравнение энергетических характеристик для процесса гидролиза в гетерогенных (в присутствии и без катализатора межфазного переноса) и в гомогенных условиях. Показано, что в присутствии триоктилметиламмоний хлорида (ТОМАХ, Аликват-336) в количестве 0.015–0.02 моль/л при температуре 80–90°C за 90–120 мин можно достичь 90–95% конверсии исходного реагента.

**Ключевые слова:** капролактамы, дициклогексиладипинат, циклогексанон, щелочной гидролиз.

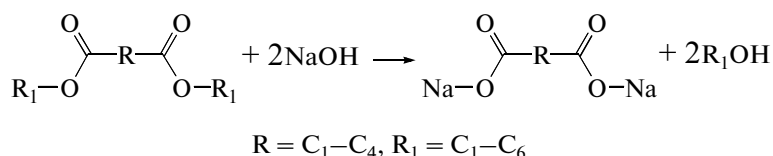
DOI: 10.7868/S0028242115030077

Капролактамы — крупнотоннажный нефтехимический продукт, востребованный на мировом и отечественном рынках. Отечественная технология его производства базируется, в основном, на схеме, включающей стадию окисления циклогексана с последующим выделением циклогексанона и циклогексанола, стадию оксимирования циклогексанона и стадию его перегруппировки в капролактамы [1, 2]. Многообразие химических превращений, низкая селективность процесса окисления, большое количество побочных примесей отрицательно влияют на качество капролактама и полиамида [3–5].

Основным показателем качества капролактама является стабильность продукта к окислению, которая в России выражается как перманганатный индекс (ПИ), а на мировом рынке как пер-

манганатное число (ПЧ). ПИ капролактама высшего и первого сорта по российским нормам равен 4–5 ед., что соответствует 25000–30000 с в единицах международного стандарта; требования к капролактаму на европейском рынке составляют 60000 с по ПЧ, что почти в 2 раза превышает показатели российского продукта на сегодня. Все вышесказанное заставляет вновь и вновь возвращаться к вопросам интенсификации основных и промежуточных стадий процесса получения капролактама.

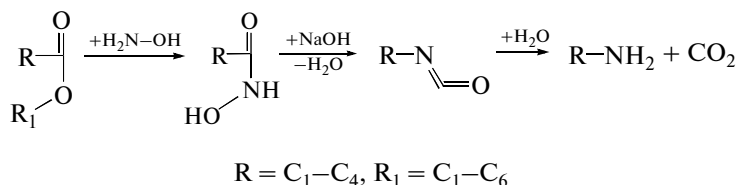
В процессе окисления циклогексана образуются сложные эфиры моно- и дикарбоновых кислот [6]. С целью очистки циклогексанона от этих примесей на действующих производствах предусмотрена стадия омыления, где происходит их щелочной гидролиз:



Процесс протекает в гетерофазной системе и добиться полного удаления примесей не удастся: конверсия эфиров составляет 50–70%.

Оставшиеся сложные эфиры на следующей стадии оксимирования при обработке гидроксил-

амином образуют гидроксамовые кислоты, количества которых доходят до стадии дистилляции, где при взаимодействии со щелочью претерпевают перегруппировку Лоссена с образованием аминов [7]:

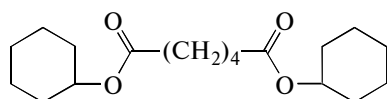


От количества аминов жирного и ароматического рядов, октагидрофеназина и некоторых других азотсодержащих соединений зависит содержание летучих оснований в капролактаме.

В литературе имеются данные об интенсификации процессов щелочного гидролиза в присутствии анионных ПАВ [8]. Однако, данный метод осложнен сильным эмульгированием реакционной массы, что неприемлемо в многотоннажных процессах. В работах [9–11] показана эффективность использования катализаторов межфазного переноса (КМФП) в процессах омыления индивидуальных сложных эфиров, например, *n*-бутилацетата.

В нашем случае оксидат, полученный окислением циклогексана, представляет собой сложную смесь, содержащую в том числе и сложные эфиры, многие из которых являются трудноомыляемыми из-за стерических затруднений.

Нами было установлено, что сумма простых и сложных эфиров в оксидате составляет 30% от всех образующихся примесей и более 50% из них приходится на циклогексильные; при этом скорость гидролиза дибутиладипината (ДБА) в 2 раза больше, чем для дициклогексилладипината (ДЦГА), что можно объяснить стерическими затруднениями, связанными с наличием двух массивных заместителей у карбоксильной группы:



ДЦГА

В связи с этим ДЦГА был выбран в качестве модельного объекта. Предполагается, что в условиях его количественного гидролиза, эфиры первичных спиртов (бутилового, пентилового, гексильного и др.), содержащиеся в оксидате, будут омыляться полностью.

Цель работы — исследование кинетики щелочного гидролиза дициклогексилладипината в гетерогенных (в присутствии и без КМФП) и в гомогенных условиях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Гетерофазный щелочной гидролиз ДЦГА.** В качестве объекта исследования была взята модельная смесь на основе оксидата (состав близок к за-

водским условиям: ~20% циклогексана, ~40% циклогексанола, ~40% циклогексанона) и ДЦГА. В качестве гидролизующего агента использовали 10%-ный водный раствор гидроксида натрия (NaOH), катализатор процесса — катализатор межфазного переноса триоктилметиламмоний хлорид (ТОМАХ, Аликват-336).

В реактор, снабженный перемешивающим устройством, загружали оксидат и ДЦГА в количестве 5 мас. % в расчете на органический субстрат. Смесь нагревали до заданной температуры, при интенсивном перемешивании вводили катализатор и предварительно нагретый раствор щелочи. Отбор проб проводили одновременно из двух фаз, сохраняя соотношение между реагентами.

*Гомогенный щелочной гидролиз ДЦГА.* Реакцию проводили в растворе этилового спирта. После введения щелочи сразу начинали отбор проб. Для прекращения реакции гидролиза пробы отбирали в раствор соляной кислоты и дополнительно замораживали.

*Методы анализа.* Анализ проводили на хроматографическом программно-аппаратном комплексе Хроматек-Аналитик на базе хроматографа “Кристалл-2000М” со следующими параметрами: колонка — капиллярная, с привитой фазой ДВ-1 — 101 м × 0.25 мм; температура колонки — 200–15°C/мин–260°C; температура испарителя — 300°C; температура детектора — 270°C; газ-носитель — гелий; деление потока 1/80; продолжительность анализа — 30 мин. Внутренний стандарт — дибутиладипинат.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетику реакции гидролиза исследовали по начальным скоростям методом изоляции [12]. Были оценены следующие кинетические характеристики: порядок реакции по эфиру (ДЦГА), порядок реакции по катализатору, наблюдаемые константы скорости и энергия активации.

Известно, что скорость гетерофазных процессов зависит от интенсивности перемешивания. Была проведена серия экспериментов при оборотах мешалки от 0 до ~5700 об/мин. Полученные данные приведены на рис. 1. Видно, что при числе оборотов мешалки больше ~3700 об/мин скорость реакции не меняется, что соответствует кинетической области протекания процесса, для которой можно использовать уравнения формальной кинетики для оценки порядков по реагентам и наблю-

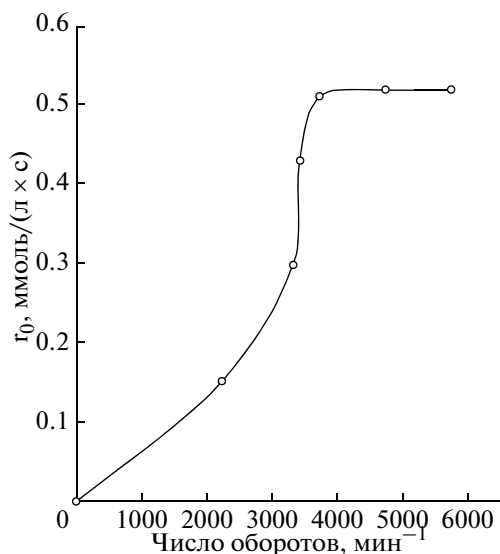


Рис. 1. Зависимость скорости реакции от числа оборотов мешалки.

даемых констант скоростей изучаемого процесса. Все последующие эксперименты проводили при постоянном перемешивании – ~4700 об/мин.

Скорость реакции определяли по расходу ДЦГА во времени. Для расчета кинетических параметров из экспериментальных данных использовали дифференциальный метод. Относительная погрешность в расчете констант скоростей и активационных параметров не превышала 5–7%.

Порядок реакции по эфиру определяли по расходу ДЦГА во времени в следующих условиях: температура 70°C; концентрация щелочи ( $C_{\text{NaOH}} = 2.52$  моль/л; концентрация катализатора ( $C_{\text{кат}} = 0.015$  моль/л; концентрация эфира ( $C_{\text{ДЦГА}} = 0.1–0.23$  моль/л. Гидроксид натрия был взят в 5–12-кратном избытке, что позволяло принять порядок реакции по щелочи равным нулю (псевдонулевой порядок). Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 2. Наблюдаемый порядок по эфиру близок к 1.

Для определения порядка реакции по катализатору провели серию опытов по гидролизу ДЦГА в следующих условиях: температура 70°C; концентрация щелочи ( $C_{\text{NaOH}} = 2.52$  моль/л; концентрация эфира ( $C_{\text{ДЦГА}} = 0.14$  моль/л; концентрация катализатора  $C_{\text{кат}} = 0.005–0.035$  моль/л. Полученные экспериментальные данные представлены рис. 3. Установлено, что при увеличении концентрации катализатора выше 0.02 моль/л изменяется порядок по катализатору, который становится равным  $2.3 \pm 0.1$ . Возможно это связано в образованием самоассоциатов катализатора, которые близки по своей природе к мицеллам [9]; очевидно, проявляет-

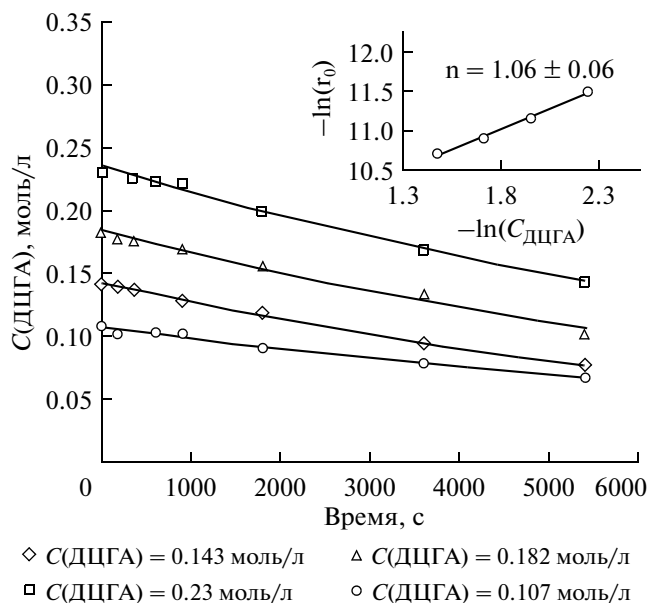


Рис. 2. Зависимость концентрации ДЦГА от времени реакции. Условия:  $T = 70^\circ\text{C}$ ;  $C_{\text{NaOH}} = 2.52$  моль/л;  $C_{\text{кат}} = 0.015$  моль/л.

ся дополнительный вклад мицеллярного катализа, что приводит к увеличению скорости гидролиза в 2 и более раз [13]. При этом наблюдается сильное эмульгирование реакционной массы, что негативно сказывается на технологии процесса. Поэтому избранной рабочей областью концентраций катализатора является промежуток до 0.02 моль/л, где происходит межфазный катализ и порядок реакции по катализатору близок к единице.

На основе полученных данных были оценены наблюдаемые константы скорости реакции псевдотортого порядка  $k_{\text{набл}}$  (табл. 1). Средняя наблюдаемая константа скорости реакции гидролиза ДЦГА в условиях межфазного катализа при 70°C составляет  $k_{\text{набл}}^{\text{ср.}} = 0.0063 \pm 0.0003$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

Для определения наблюдаемой энергии активации  $E_{\text{акт}}$  была проведена серия опытов при следующих условиях:  $T = 50–80^\circ\text{C}$ ; концентрация эфира ( $C_{\text{ДЦГА}} = 0.14$  моль/л; концентрация щелочи ( $C_{\text{NaOH}} = 2.52$  моль/л; концентрация катализатора ( $C_{\text{кат}} = 0.015$  моль/л. Триоктилметиламмонийхлорид, согласно литературным данным [14], является устойчивым катализатором в щелочной среде при температурах до 100°C, что говорит о стабильности его работы в условиях нашего эксперимента (50–80°C).

Полученные результаты представлены на рис. 4. При обработке полученных данных в Аррениусовских координатах была оценена величина энергии активации реакции гидролиза дицик-

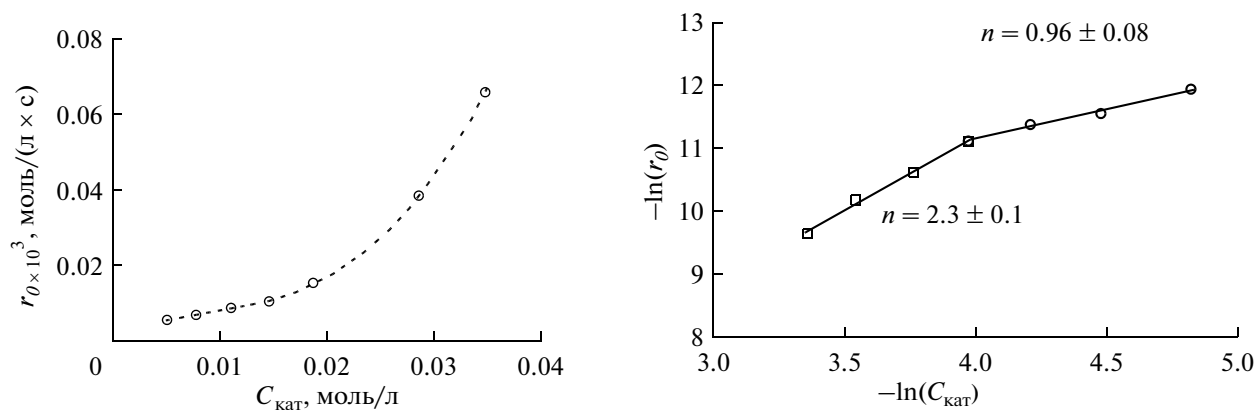


Рис. 3. Зависимость скорости реакции гидролиза ДЦГА от концентрации катализатора. Условия:  $T = 70^\circ\text{C}$ ;  $C_{\text{NaOH}} = 2.52$  моль/л;  $C_{\text{ДЦГА}} = 0.14$  моль/л.

логексиладипината в условиях межфазного катализа:  $E_{\text{акт}} = 64.4 \pm 3.5$  кДж/моль.

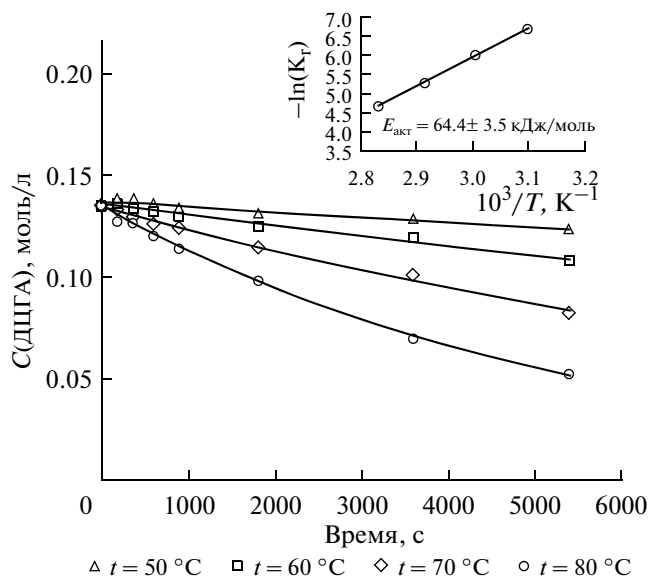
Также были проведены эксперименты по определению энергии активации для реакции гидролиза дициклогексиладипината в гомогенных и гетерогенных условиях без КМФП (рис. 5, 6). Сравнение величин энергий активации, приведенных в табл. 2, показывает, что разница для гетерофазного гидролиза и гомофазного процесса спиртовой щелочью составляет 33.6 кДж/моль. Это согласуется с литературными данными [15] о значительных потерях энергии, связанных с пе-

реносом неорганических анионов из водных растворов в малополярные растворители (порядка нескольких десятков кДж/моль).

При гомогенизации реакционной массы за счет использования спиртовой щелочи реакция протекает очень быстро: время достижения 90–95% конверсии ДЦГА составляет 1–2 мин против 1.5–2 ч в случае гидролиза в условиях МФК и 5–6 ч для некаталитического процесса. Однако использование растворителя потребует изменения действующей технологии и больших затрат на его регенерацию. При использовании катализа-

Таблица 1. Значения наблюдаемых констант скоростей реакции при разных концентрациях дициклогексиладипината и катализатора,  $T = 70^\circ\text{C}$

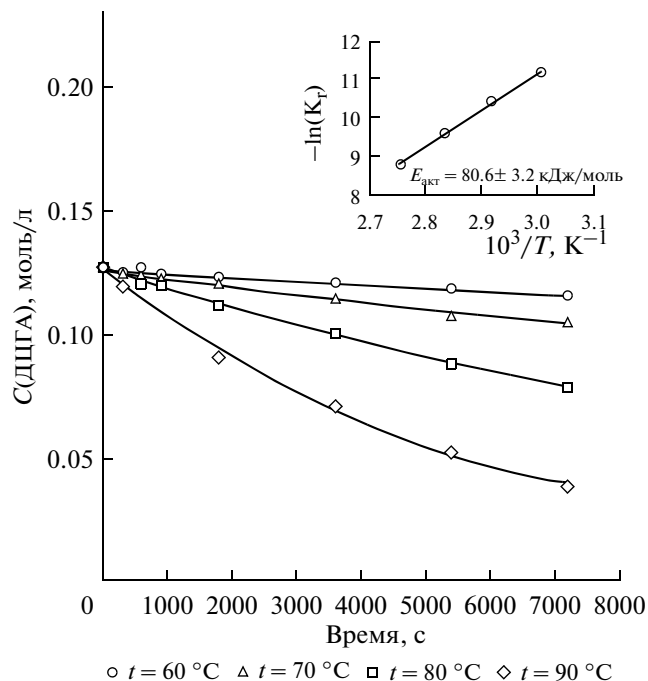
№	$C_{\text{ДЦГА}}$ , моль/л	$C_{\text{кат}}$ , моль/л	$r_0 \times 10^5$ , моль л <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$k_{\text{набл}}$ , л моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>
Изменение концентрации катализатора				
1	0.14	0.008	0.65	0.0059
2	0.14	0.011	0.98	0.0064
3	0.14	0.015	1.30	0.0062
4	0.14	0.019	1.52	0.0059
Изменение концентрации ДЦГА				
1	0.107	0.015	1.01	0.0066
2	0.143	0.015	1.30	0.0062
3	0.182	0.015	1.83	0.0067
4	0.229	0.015	2.09	0.0066



**Рис. 4.** Зависимость концентрации ДЦГА от времени реакции при различных температурах для гетерофазного щелочного гидролиза в присутствии КМФП. Условия:  $C_{\text{ДЦГА}} = 0.14$  моль/л;  $C_{\text{NaOH}} = 2.52$  моль/л,  $C_{\text{кат}} = 0.015$  моль/л.

тора межфазного переноса открывается реальная возможность усовершенствования процесса стадии гидролиза без изменения аппаратного оформления процесса.

На основании полученных данных предложено кинетическое уравнение гидролиза дициклогексилладипината в присутствии КМФП:



**Рис. 5.** Зависимость концентрации ДЦГА от времени реакции при различных температурах для гетерофазного щелочного гидролиза. Условия:  $C_{\text{ДЦГА}} = 0.13$  моль/л;  $C_{\text{NaOH}} = 2.52$  моль/л.

$$\frac{dC}{dt} = 40.5 \times 10^6 \exp\left(\frac{-64400}{8.314T}\right) C_{\text{кат}} C_{\text{ДЦГА}}$$

и рекомендованы следующие условия: концентрация катализатора 0.015–0.02 моль/л, температура

**Таблица 2.** Показатели процесса гидролиза дициклогексилладипината в различных условиях

Тип реакции	$E_{\text{акт}}$ , кДж/моль	Время достижения 90–95%-ной конверсии ДЦГА	Комментарий
Гетерофазный щелочной гидролиз	$80.6 \pm 3.2$	5–6 ч	Необходимость длительного времени гидролиза для полной конверсии эфиров
Гетерофазный щелочной гидролиз в присутствии КМФП	$64.4 \pm 3.5$	1.5–2 ч	Не требуется изменение аппаратного оформления процесса
Гомогенный гидролиз спиртовым раствором щелочи	$47.1 \pm 3.1$	1–2 мин	Необходимость затрат на регенерацию растворителя

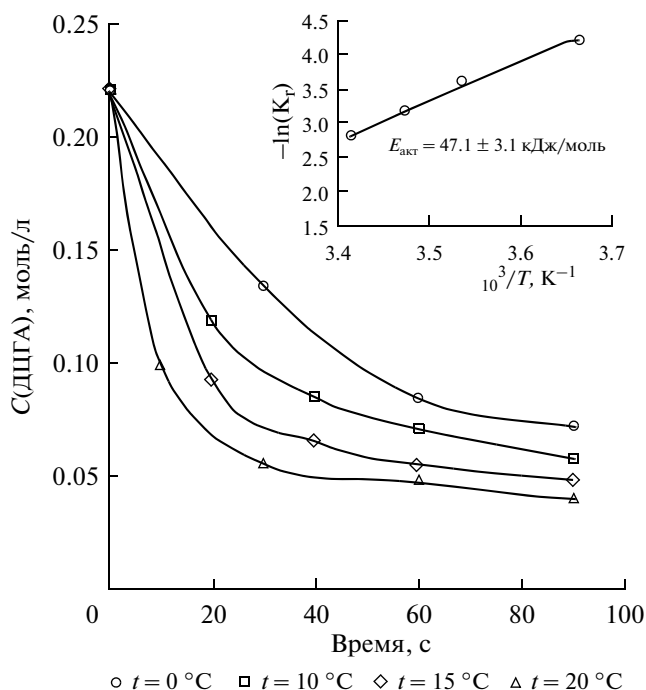


Рис. 6. Зависимость концентрации ДЦГА от времени реакции при различных температурах для гомогенного гидролиза спиртовым раствором щелочи. Условия:  $C_{\text{ДЦГА}} = 0.22$  моль/л;  $C_{\text{NaOH}} = 2.52$  моль/л.

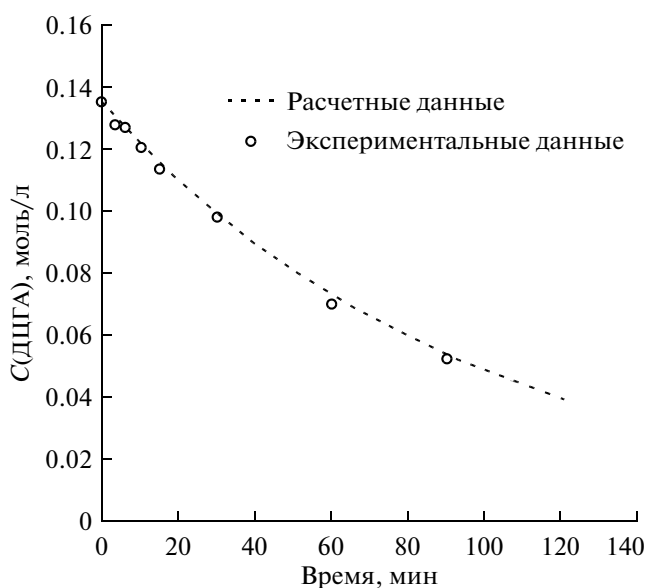


Рис. 7. Сравнение экспериментальных и расчетных данных для реакции гидролиза ДЦГА в условиях МФК. Условия:  $T = 80^\circ\text{C}$ ;  $C_{\text{NaOH}} = 2.52$  моль/л;  $C_{\text{ДЦГА}} = 0.14$  моль/л;  $C_{\text{кат}} = 0.015$  моль/л.

процесса  $80\text{--}90^\circ\text{C}$ , время гидролиза  $90\text{--}120$  мин. Конверсия ДЦГА при этом составляет  $90\text{--}95\%$ .

Статистическая обработка экспериментальных данных показала, что полученное уравнение адекватно описывает процесс гидролиза ДЦГА в условиях межфазного катализатора (рис. 7).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО «СамГТУ» (код проекта: 1015) с использованием оборудования ЦКП «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов».

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овчинников В.И., Ручинский В.П. Производство капролактама. М.: Химия, 1977. 264 с.
2. Musser M.T. Cyclohexanol and Cyclohexanone: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH. 2000.
3. Карасева С.Я., Красных Е.Л., Леванова С.В., Петров Г.Г., Садивский С.Я. // Рос. химический журн. 2006. Т. L. № 3. С. 54.
4. Ганков Н.П., Ненов Д.П., Раденков Ф.Д. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 10. С. 1750.
5. Мизеровский Л.Н., Пайкачев Ю.С., Шолчиев Н.В. // Известия Вузов. Химия и химическая технология. 1973. Т. 16. № 7. С. 1091.
6. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Фрейдин Б.Г. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 9. С. 793.
7. Лупанов П.А., Чичагов В.Н., Чадаев В.П., Пенский Г.В. и др. // Химическая промышленность. 1975. № 5. С. 336.
8. Фурман М.С., Гольдман А.М. Производство циклогексана и адипиновой кислоты окислением циклогексана. М.: Химия, 1967. 240 с.
9. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. М.: Мир, 1987. 482 с.
10. Asai S., Nakamura H., Furuichi Y. // AIChE J. 1992. V. 38. № 3. P. 397.
11. Asai S., Nakamura H., Yamada M. // Chem. Eng. 1997. V. 67. P. 19.
12. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. М.: Мир, 1985. С. 263.
13. Ревякин В.А., Леванова С.В., Семочкина Н.Н., Сировский Ф.С. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 6. С. 1336.
14. Jones R.A. Quaternary Ammonium Salts: Their Use in Phase-Transfer. Catalysis: Academic Press. 2001.
15. Лясек В., Макоша М. // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. 1986 Т. 31. № 2. С. 144.