

УДК 544.42+66.067.8.09

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНДЕНСАЦИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ СИНТЕЗЕ ЦИКЛОГЕКСАНОНА В ПРОИЗВОДСТВЕ КАПРОЛАКТАМА

© 2018 г. Е. А. Мартыненко^{1,*}, С. В. Леванова¹, И. Л. Глазко¹, А. А. Моргун¹

¹Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

*E-mail: kinterm@samgtu.ru

Поступила в редакцию 24.05.2017 г.

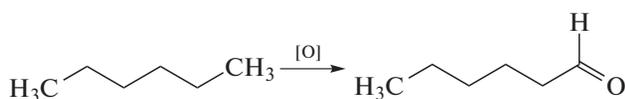
Исследованы кинетические закономерности процессов конденсации карбонильных и непредельных примесей циклогексанола на модельных системах в гетерофазной системе в присутствии и без катализаторов межфазного переноса. Показано, что линейные альдегиды конденсируются с циклогексанолом в гетерофазной системе в присутствии и без катализаторов межфазного переноса в мягких условиях (30–50°C). Ненасыщенные соединения без карбонильной группы (например, 2-циклогексен-1-ол) можно удалить только при температурах больше 100°C в присутствии кислотных катализаторов (например, высокотемпературные сульфокатиониты). Для ненасыщенных циклических кетонов характерны и реакции по типу алкилирования на кислотных катализаторах, и реакции по типу альдольной конденсации в присутствии щелочи, что говорит о возможности их устранения и на разных стадиях очистки циклогексанола. Полученные теоретические модели могут быть использованы для разработки эффективной технологии очистки циклогексанола, что существенно расширяет возможности получения высококачественного капролактама и полиамида.

Ключевые слова: циклогексанон, капролактама, конденсация, межфазный катализ.

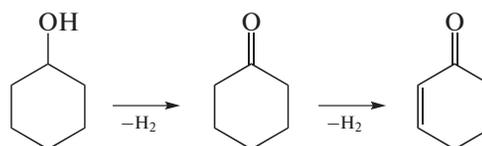
DOI: 10.1134/S002824211805012X

При окислении циклогексанола до циклогексанола в производстве капролактама образуется большое количество кислородсодержащих примесей – более 50 соединений (омыляемых и неомыляемых), обладающих различной реакционной способностью [1–4]. Это затрудняет выбор оптимальных условий синтеза и очистки целевых продуктов.

Согласно литературным данным [5–7], наиболее вредными неомыляемыми примесями, отрицательно влияющими на качество циклогексанола и капролактама, являются альдегиды (например, бутаналь, пентаналь, гексаналь) и непредельные соединения (например, 2-циклогексен-1-он). Линейные альдегиды образуются в результате окисления *n*-бутана, *n*-пентана и *n*-гексана, содержащихся в сыром циклогексане:



Ненасыщенные циклические кетоны образуются в результате как окисления циклогексанола, так и дегидрирования циклогексанола [8]:



Был проведен хромато-масс-спектрометрический анализ промышленных продуктов синтеза циклогексанола [9]. Примеси идентифицированы по имеющимся масс-спектрам спектральных баз данных. В результате было показано, что циклогексанон-сырец содержит порядка 6 мас. % неомыляемых примесей, из них: 3.1% – соединения, содержащие альдегидную группу, 1.5% – соединения, содержащие кето-группу, 1.1% – углеводороды, 0.1% – непредельные соединения. Некоторые из них имеют в своем составе и функциональные группы и ненасыщенные связи, например 2-циклогексен-1-он, 1-бутоксид-2-циклогексен и др. Эти соединения, попадая вместе с циклогексанолом на следующие стадии производства (оксимирование, перегруппировка Бекмана и полимеризация), образуют примеси, из-за которых механическая прочность полиамидного волокна опускается ниже минимальных требований [10]. Так, было обнаружено [6], что 2-циклогексен-1-он превращается в соответствующий ненасыщенный оксим и далее в ненасыщенный лактам (азоциклогептен-2-он) на стадии пере-

Таблица 1. Изученные процессы и условия их исследования в гетерофазной системе

Процесс	Начальные концентрации C_0 , моль/л	T , °C
Взаимодействие 2-циклогексен-1-ола (ц-енол) с циклогексаноном в присутствии и без КМФП (ТОМАХ)	$C_0(\text{ц-енол}) = 0.48$ моль/л; $C_0(\text{NaOH}) = 2.5$ моль/л; $C_0(\text{КМФП}) = 0.01$ моль/л	70–80
Процесс конденсации 2-циклогексен-1-она (ц-енон) с циклогексаноном в присутствии и без КМФП (ТОМАХ)	$C_0(\text{ц-енон}) = 0.50$ моль/л; $C_0(\text{NaOH}) = 1.75$ моль/л; $C_0(\text{КМФП}) = 0.012$ моль/л	50–70
Процесс конденсации гексаналя (г-аль) с циклогексаноном в присутствии и без КМФП (ТОМАХ)	$C_0(\text{г-аль}) = 0.47$ моль/л; $C_0(\text{NaOH}) = 1.75$ моль/л; $C_0(\text{КМФП}) = 0.012$ моль/л	30–60

группировки Бекмана. Последний резко снижает качество капролактама: перманганатное число падает с 22500 до 2500 с уже при концентрации примеси 25 мг на 1 кг капролактама.

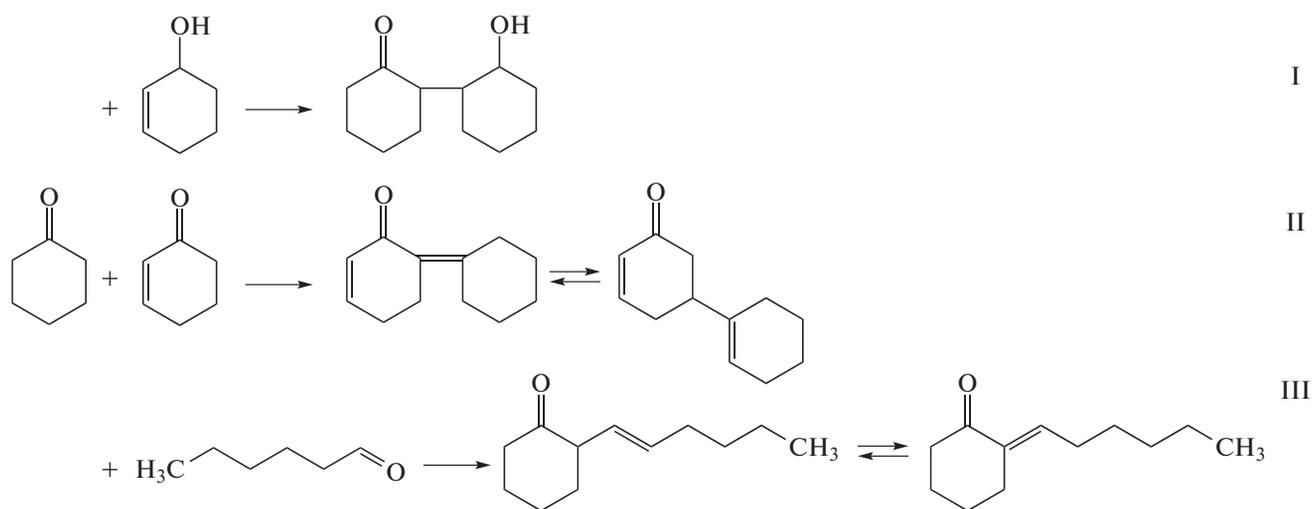
Цель работы – исследование кинетических закономерностей и нахождение оптимальных условий удаления неомыляемых примесей для повышения качества товарного циклогексанона и капролактама.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов для кинетических исследований были выбраны 2-циклогексен-1-ол –

модельное вещество среди непредельных примесей, гексановый альдегид – объект исследования среди альдегидных структур и 2-циклогексен-1-он – среди непредельных/карбонильных примесей.

Изучены три системы реакции конденсации циклогексанона с непредельными и альдегидными соединениями в гетерофазной системе в присутствии щелочных, кислотных катализаторов и катализаторов межфазного переноса (КМФП). В качестве КМФП использовали триоктилметил-аммоний хлорид (ТОМАХ):



В табл. 1 приведены выбранные условия для исследований в гетерофазной системе.

Количественное определение проводили с помощью ГЖХ-анализа на программно-аппаратном комплексе Хроматек–Аналитик на базе хроматографа “Кристалл-2000М”, методом внутреннего стандарта. Для этого определили калибровочный коэффициент для исследуемого соединения отно-

сительно стандарта. В качестве стандарта использовали пентанол-1 (для 2-циклогексен-1-ола), гексанол-1 (для 2-циклогексен-1-она и гексаналя). Идентификацию компонентов осуществляли по относительным временам удерживания чистых веществ или специально синтезированных и тщательно очищенных для этой цели индивидуальных компонентов.

Каталитические исследования проводили на модельных смесях, составленных на основе промышленного оксида (продукт, полученный окислением циклогексана, после стадии нейтрализации и удаления основного количества непрореагировавшего циклогексана следующего состава, мас. %: циклогексан – 38.8, циклогексанон – 35.5, циклогексанол – 24.0, органические примеси – 1.7) с добавлением исследуемых веществ – 2-циклогексен-1-ола, 2-циклогексен-1-она и гексаналя. Соотношение между водной и органической фазой составляло 1 : 1 (об.). В реактор, снабженный перемешивающим устройством, загружали циклогексанон и исследуемую модельную примесь, катализатор межфазного переноса; смесь нагревали до заданной температуры и перемешивали до полного растворения примеси и катализатора. Затем при интенсивном перемешивании быстро вводили раствор щелочи, предварительно нагретый до необходимой температуры. В качестве катализаторов использовали: гидроксид калия (ХЧ); гидроксид натрия (ЧДА); триоктилметил-аммоний хлорид (ТОМАХ) (содержание основного вещества >97.0 мас. %); сульфокатионит Amberlyst 70 (The Dow Chemical Company).

Через определенные промежутки времени отбирали пробы параллельно из органической и водной фазы в равных количествах с целью избежать изменения соотношения между реагентами. Содержание примеси в пробах анализировали методом ГЖХ.

Предварительно была проведена серия экспериментов по определению влияния числа оборотов мешалки на скорость реакции. Все последующие эксперименты проводили при числе оборотов ~3500 об/мин, что соответствует кинетической области протекания процесса.

2-Циклогексен-1-ол был синтезирован нами из циклогексена в две стадии по методике [11, 12]; содержание основного вещества в конечном продукте составило более 85 мас. % (по данным ГЖХ); $T_{\text{кип}} = 164\text{--}165^\circ\text{C}$. 2-Циклогексен-1-он и гексаналя были поставлены для исследований фирмой “Sigma Aldrich” и имели чистоту не менее 98.0 мас. % по данным ГЖХ.

Изучение кинетики реакций конденсации в гетерофазной системе проводили в интервале температур $30\text{--}70^\circ\text{C}$ (что близко к условиям проведения стадии омыления в промышленности) по начальным скоростям методом изоляции [13].

Реакции конденсации 2-циклогексен-1-ола с циклогексаноном в гомофазной системе в присутствии катализатора КОН и в гетерофазной с катализатором Amberlyst 70 исследовали при температуре 120°C , имитируя условия промышленной стадии ректификации, проводимой в температурном интервале $90\text{--}130^\circ\text{C}$.

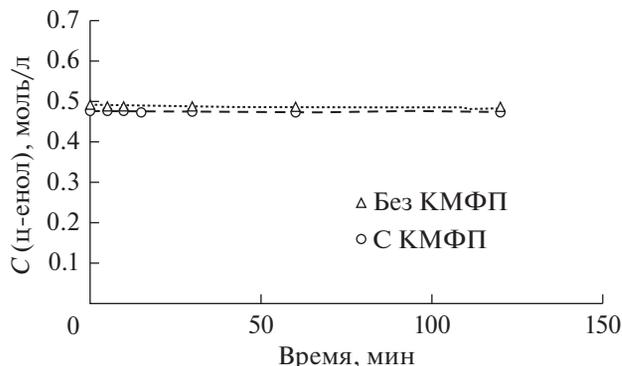
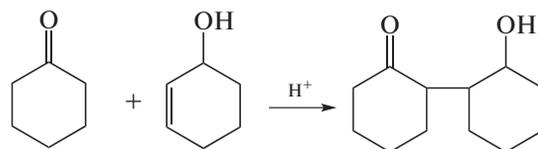


Рис. 1. Изменение концентрации 2-циклогексен-1-ола во времени в процессе конденсации без КМФП и в присутствии ТОМАХ. Условия: $C(\text{ц-енол}) = 0.48$ моль/л; $C_0(\text{NaOH}) = 2.5$ моль/л; $C_0(\text{КМФП}) = 0.012$ моль/л; $T = 70^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие циклогексанона с 2-циклогексен-1-олом. Реакцию конденсации циклогексанона с 2-циклогексен-1-олом проводили в двухфазной системе с водным раствором NaOH в присутствии КМФП (ТОМАХ) и без него:



Результаты экспериментов приведены на рис. 1. Как видно, исследуемая реакция конденсации не протекает при омылении и применение КМФП никак не влияет на процесс. Ужесточение условий и изменение типа щелочи (с NaOH на КОН) также не оказало никакого влияния на скорость реакции конденсации.

Аналогичный результат был получен и при проведении реакции конденсации 2-циклогек-

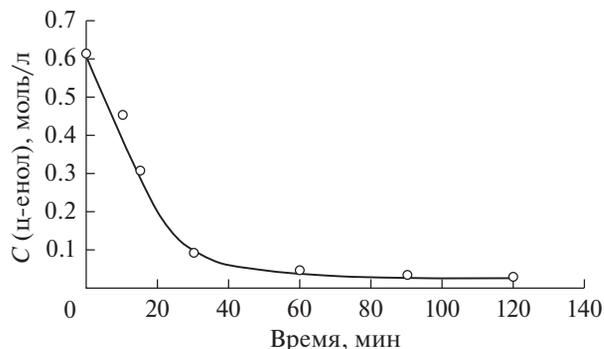


Рис. 2. Изменение концентрации 2-циклогексен-1-ола во времени в процессе конденсации с циклогексаноном на катализаторе Amberlyst 70. Условия: $C(\text{ц-енол}) = 0.6$ моль/л; $C_0(\text{кат}) = 10$ мас. %; $T = 120^\circ\text{C}$.

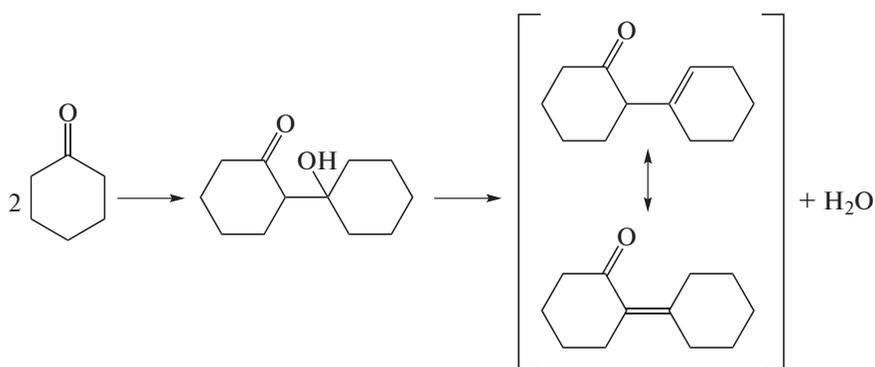
сен-1-ола с циклогексаноном в гомофазных условиях в присутствии КОН при температуре 120°C. Это позволяет утверждать, что ни на стадии омыления в мягких условиях (температура около 70°C), ни на стадии ректификации в более жестких условиях (температура 90–130°C), конденсации 2-циклогексен-1-ола с циклогексаноном в присутствии щелочи не происходит и, таким образом, примесь не может быть удалена.

Был проведен эксперимент в металлических ампулах (герметичных цилиндрических реакторах из нержавеющей стали объемом 5 мл) при температуре 120°C в присутствии гидроксида калия и кислотного катализатора Amberlyst 70 в течение 2-х ч. В реактор последовательно загружали циклогексанон, 2-циклогексен-1-ол и катализатор. Затем реактор герметизировали и помещали в воздушный термостат. По истечении времени

реакции реактор охлаждали, разгерметизировали, полученные продукты реакции конденсации анализировали методом ГЖХ.

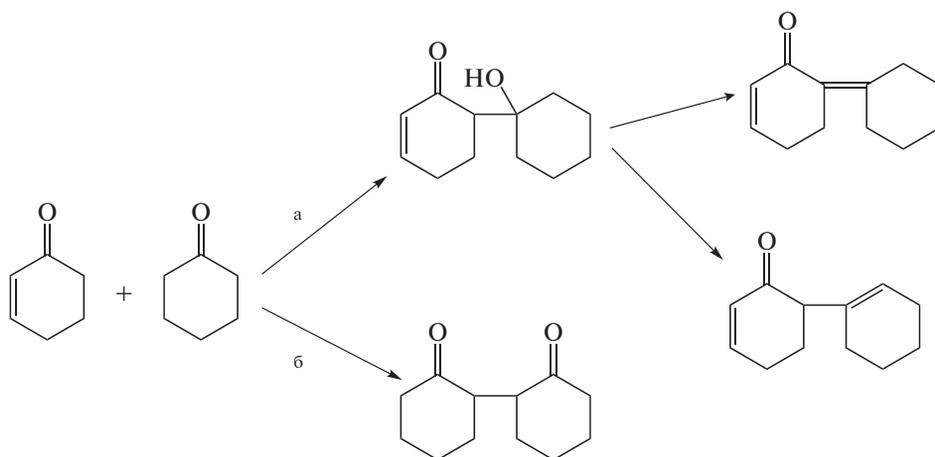
Установлено, что в присутствии кислотных катализаторов (высокотемпературные макропористые сульфокатиониты) конденсация протекает интенсивно: степень превращения исходного 2-циклогексен-1-ола составила 87%; наблюдаемая константа скорости для конденсации 2-циклогексен-1-ола циклогексаноном: составила $k^0 = 0.044 \text{ мин}^{-1}$ при 120°C (рис. 2).

Одновременно была отмечена интенсивно протекающая в этих условиях побочная реакция автоконденсации циклогексанона: димеры образовывались в количестве до 30 мас. % за 120 мин реакции:



Взаимодействие циклогексанона с 2-циклогексен-1-оном. 2-Циклогексен-1-он имеет в своем составе активную карбонильную группу, что позволило нам

предположить возможность протекания двух типов реакции с циклогексаноном: реакция и по типу альдольной конденсации (а) или по типу алкилирования (б):



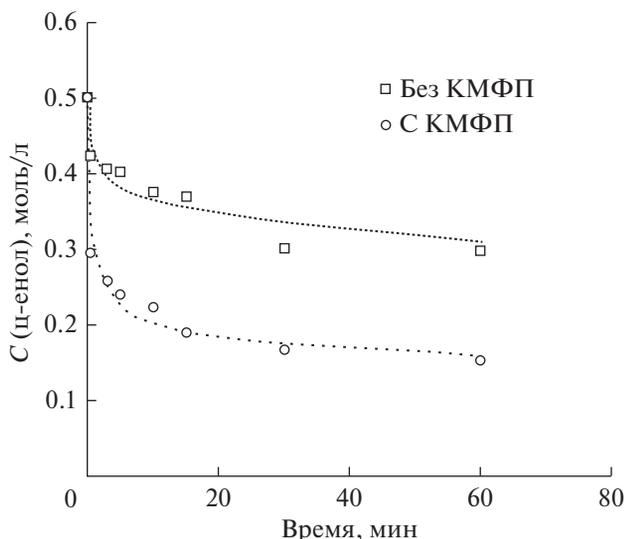
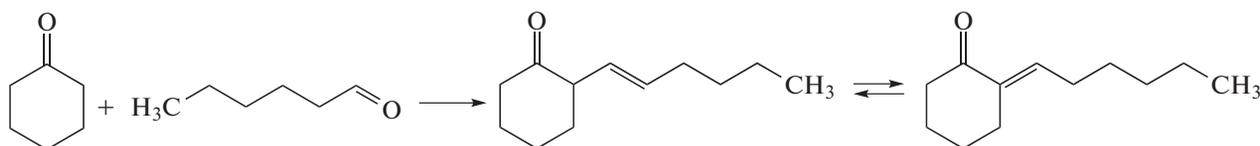


Рис. 3. Изменение концентрации 2-циклогексен-1-она во времени в процессе конденсации без КМФП и в присутствии ТОМАХ. Условия: $C(\text{ц-енон}) = 0.50$ моль/л; $C_0(\text{NaOH}) = 1.75$ моль/л; $C_0(\text{КМФП}) = 0.012$ моль/л; $T = 50^\circ\text{C}$.

Для подтверждения этого был проведен эксперимент по конденсации 2-циклогексен-1-она с циклогексаноном в двухфазной системе с водным раствором NaOH в присутствии КМФП и без него.

Результаты экспериментов приведены на рис. 3. Как видно, в случае реакции конденсации 2-циклогексен-1-она с циклогексаноном применение



Было показано (рис. 4), что применение КМФП также ускоряет процесс конденсации более чем в 2 раза: степень превращения за 1 ч составляет 70% против 30% в случае процесса без КМФП.

Кинетические исследования проводили в условиях псевдонулевого порядка по циклогексанону и по щелочи (реагент и катализатор были взяты в 8- и 4-кратном избытке относительно гексаналя, соответственно). Порядок реакции по альдегиду принят равным 1, согласно литературным данным [14]. Результаты представлены на рис. 5 и 6.

Оценены наблюдаемые константы скорости реакции псевдопервого порядка при различных температурах для гетерофазного процесса конденсации гексаналя с циклогексаноном (табл. 2).

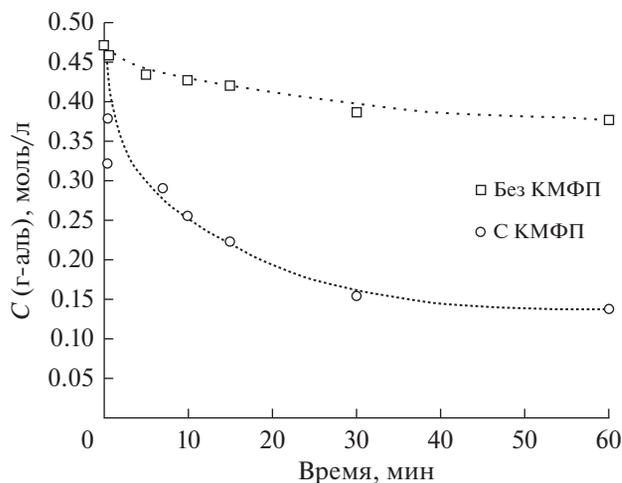


Рис. 4. Изменение концентрации гексаналя во времени в процессе его конденсации с циклогексаноном в присутствии и без КМФП. Условия: $C_0(\text{NaOH}) = 1.75$ моль/л; $C_0(\text{г-аль}) = 0.47$ моль/л; $C_0(\text{КМФП}) = 0.012$ моль/л; $T = 30^\circ\text{C}$.

межфазного катализа ускоряет процесс конденсации: скорость увеличивается почти в 2 раза; степень превращения за 1 ч составляет около 70% против 40% в случае процесса без КМФП.

Конденсация альдегидов с циклогексаноном.

Была проведена конденсация циклогексана с гексаналями в гетерофазной системе с NaOH в присутствии и без катализатора ТОМАХ:

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать следующие выводы: линейные альдегиды (гексаналя) в условиях щелочного катализа легко взаимодействуют с циклогексаноном в ин-

Таблица 2. Значения наблюдаемых констант реакции конденсации гексаналя с циклогексаноном

№	$T, ^\circ\text{C}$	$k_{\text{набл}}^0, \text{мин}^{-1}$	
		с КМФП	без КМФП
1	30	0.125	0.077
2	40	0.208	0.133
3	50	0.286	0.135
4	60	0.435	—

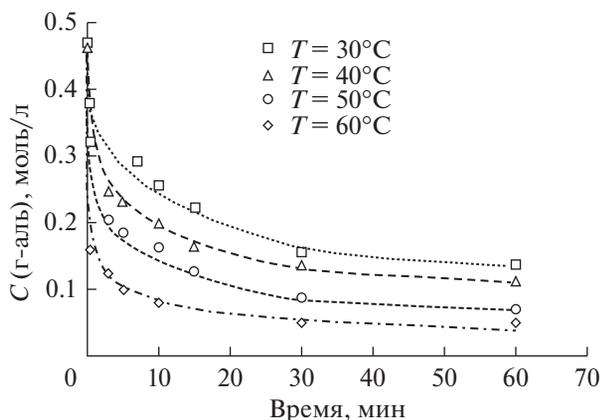


Рис. 5. Изменение концентрации гексаналь во времени при различных температурах для процесса конденсации в присутствии ТОМАХ. Условия: $C_0(\text{NaOH}) = 1.75$ моль/л; $C_0(\text{г-аль}) = 0.47$ моль/л; $C_0(\text{КМФП}) = 0.012$ моль/л; $T = 30\text{--}60^\circ\text{C}$.

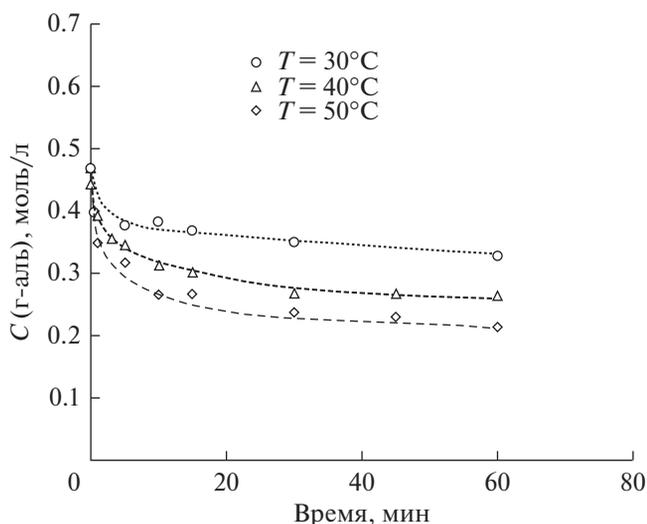


Рис. 6. Изменение концентрации гексаналь во времени при различных температурах для процесса гетерофазной конденсации с циклогексанолом. Условия: $C_0(\text{NaOH}) = 1.75$ моль/л; $C_0(\text{г-аль}) = 0.47$ моль/л; $T = 30\text{--}50^\circ\text{C}$.

тервале температур $30\text{--}60^\circ\text{C}$; в присутствии КМФП скорость увеличивается почти в 2 раза.

Ненасыщенные циклические кетоны (2-циклогексил-1-он) благодаря наличию активной

карбонильной группы, взаимодействуют с циклогексанолом по типу алкилирования и по типу альдольной конденсации при температурах $50\text{--}70^\circ\text{C}$. С помощью межфазного катализа можно увеличить скорость изученных реакций в 2 раза.

Ненасыщенные циклические спирты (2-циклогексил-1-ол) реагируют с циклогексанолом только в условиях кислотного катализа при температурах выше 100°C .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-08-00307.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fuchs P.L.* Handbook of Reagents for Organic Synthesis: Catalytic Oxidation Reagents. John Wiley & Sons Ltd., 2013. P. 782.
2. *Hermans I., Jacobs P., Peeters J.* // Chem. Eur. J. 2007. V 13. № 3. P. 754.
3. *Serinyel Z., Herbinet O., Frottier O., Dirrenberger P., Warth V., Glaude P.A., Battin-Leclerc F.* // Combustion and Flame. 2013. V. 160. № 11. P. 2319.
4. *Мартыненко Е.А., Глазко И.Л., Леванова С.В.* // Известия АН. Сер. хим. 2016. № 10. С. 2513.
5. *Dominick A. Burlone (US), Lake Jackson (US), R. Merritt Sink, Lake Jackson (US), Joann Lanza (US), Farmington Hills (US); Karl Gust (US)* // Пат. US 20060189829 A1. 2006.
6. *Romero A., Santos A., Yustos P., Rodriguez S.* // J. Ind. Eng. Chem. 2005. V. 11. № 1. P. 88.
7. *Wyatt, Larry (US), Benneker, Arno Herald (NL), Schouteten, Augustinus Petrus Hubertus (NL)* // Пат. EP 1433774 A1. 2004.
8. *Romero A., Santos A., Escrig D., Simon E.* // Appl. Catal. A. 2011. V. 392. № 1. P. 19.
9. *Мартыненко Е.А., Глазко И.Л., Леванова С.В., Портнова Ю.В.* // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. Вып. 7. С. 907.
10. *Hexin Hu, Sun Bin, Wang Enquan* // Petroleum Processing and Petrochemicals. 2011. V. 42. № 6. P. 84.
11. *Fuchs S., Berl V., Lepoittevin J.-P.* // Eur. J. Org. Chem. 2007. V. 2007. № 7. P. 1145.
12. *Bellucci G., Chiappe C., Pucci L., Gervasi P.G.* // Chem. Res. Toxicol. 1996. V. 9. № 5. P. 871.
13. *Потехин В.М., Потехин В.В.* Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: учебник для вузов. СПб: Химиздат, 2007. С. 944.
14. *Lorenzo D., Santos A., Simon E., Romero A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. № 45. P. 15780.