

Новые технологические решения в производстве циклогексанона высокого качества

С.В. Леванова[@], Е.А. Мартыненко, А.А. Моргун, И.Л. Глазко, А.Б. Соколов

Самарский государственный технический университет, г. Самара 443100, Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: kinterm@mail.ru

Цели. Интенсификация современных многотоннажных отечественных технологий требует глубокой проработки теоретических основ этих процессов и поиска путей, которые позволили бы существенно сократить сроки и затраты на их освоение и обеспечить выход на мировой рынок продукции высокого качества. Цель работы заключалась в исследовании вариантов технологических изменений процесса получения циклогексанона на стадиях омыления оксидата (продукта окисления циклогексана после отгонки основной части непрореагировавшего циклогексана) и ректификации целевого продукта, обеспечивающих его высокое качество, не требующих значительных энергетических и инвестиционных затрат.

Методы. Исследования гетерофазного щелочного гидролиза водными растворами NaOH проводили в интервале температур 30–80 °С в присутствии и без катализатора межфазного переноса (КМФП) (режим омыления в промышленности 70 °С); гомофазный процесс изучали в присутствии КОН при температуре 120 °С (промышленный режим ректификации циклогексанона-сырца 90–130 °С) на искусственных смесях, составленных на основе промышленных образцов оксидата с добавлением модельных веществ (кислородсодержащих примесей с содержанием основного вещества не менее 95%). Анализ исходных и полученных продуктов проводили с использованием газо-жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Результаты. Совокупность полученных данных дает теоретическое обоснование реальному факту: при гетерофазном щелочном омылении в промышленных условиях сложные эфиры и неомыляемые примеси могут быть удалены на 50–70%. Доочистка сырого циклогексанона при ректификации в присутствии КОН в 3–5 раз уменьшает эфирное число, однако в кубе резко возрастает количество продуктов конденсации циклогексанона, которое в зависимости от соблюдения режимов колеблется от 10 до 20 кг/т циклогексанона. В присутствии КМФП конверсия эфиров на стадии омыления составляет 95–100%, альдегидов 100%, непредельных кетонов 80%.

Заключение. В случае внедрения предложенной технологии омыления оксидата в присутствии КМФП отпадает необходимость использования щелочи в процессе ректификации сырого циклогексанона, что делает процесс более стабильным, сокращаются потери циклогексанона, уменьшается количество смол и достигаются нормированные показатели качества циклогексанона.

Ключевые слова: капролактан, циклогексанон, очистка, примеси, межфазный катализ.

Для цитирования: Леванова С.В., Мартыненко Е.А., Моргун А.А., Глазко И.Л., Соколов А.Б. Новые технологические решения в производстве циклогексанона высокого качества. *Тонкие химические технологии*. 2019;14(5):21-30. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-5-21-30>

New technological solutions in the production of high quality cyclohexanone

Svetlana V. Levanova[@], Evgeniya A. Martynenko, Alena A. Morgun, Ilya L. Glazko, Alexander B. Sokolov

Samara State Technical University, Samara 443031, Russia

[@] Corresponding author, e-mail: kinterm@mail.ru

Objectives. The intensification of modern large-tonnage Russian technologies requires a deep investigation into the theoretical foundations of these processes and searching for ways that would significantly reduce the time and cost of their development, as well as to ensure the access of high-quality products on the world market. The aim of the work was to study the options regarding technological changes in the process of obtaining cyclohexanone at two stages: 1) oxidate (cyclohexane oxidation product after the stage of neutralization and removal of the main amount of unreacted cyclohexane) saponification and 2) end product rectification. The changes should ensure the high quality of the product without requiring significant energy and investment costs.

Methods. Studies of heterophase alkaline hydrolysis with NaOH solutions were carried out at 30–80 °C in the presence of and without a phase transfer catalyst (PTC) (saponification conditions in the industry are 70 °C). The homophase process was studied in the presence of KOH at 120 °C (industrial conditions for raw cyclohexanone rectification are 90–130 °C) on artificial mixtures based on industrial samples of the oxidate with the addition of model substances (oxygen-containing impurities with a main substance content of no less than 95%). Analysis of the initial and obtained products was carried out using gas-liquid chromatography and chromatography-mass spectrometry.

Results. The totality of the obtained data provides theoretical justification for the fact: 50–70% of esters and unsaponifiable impurities can be removed by using heterophase alkaline saponification in industrial environments. The post-treatment of crude cyclohexanone by rectification in the presence of KOH decreases the ester number by a factor of 3–5, however, the number of cyclohexanone condensation products in the bottom sharply increases. The amount of these substances varies from 10 to 20 kg/t of cyclohexanone depending on compliance with the conditions. In the presence of PTC, the conversion of esters at the saponification stage is 95–100%, aldehydes 100%, and unsaturated ketones 80%.

Conclusions. If the proposed technology for saponification in the presence of PTC is adopted there will be no need to use an alkali during the process of cyclohexanone rectification. This makes the process more stable, reduces the losses of cyclohexanone, reduces the amount of tars, and normalized indicators of cyclohexanone quality are attained.

Keywords: caprolactam, cyclohexanone, purification, impurities, phase-transfer catalysis.

For citation: Levanova S.V., Martynenko E.A., Morgun A.A., Glazko I.L., Sokolov A.B. New technological solutions in the production of high quality cyclohexanone. *Tonkie Khim. Teknol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(5):21-30 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-5-21-30>

Введение

Интенсификация современных многотоннажных отечественных технологий требует глубокой проработки теоретических основ этих процессов и поиска путей, которые позволили бы существенно сократить сроки и затраты на их освоение и обеспечить выход на мировой рынок продукции высокого качества [1–3].

Сложность ситуации в производстве капролактама заключается в том, что, как известно, при окислении циклогексана образуется большое количество (более 50) кислородсодержащих соединений (омыляемых и неомыляемых), принадлежащих к различным классам и обладающих различной реакционной способностью. Это альдегиды, спирты, кетоны, перекисные соединения, карбоновые кислоты, их алифатические и циклогексильные эфиры [4–7].

О кондициях циклогексанона и капролактама судят по общепринятым показателям качества, которые достаточно чувствительно, хотя и условно, свидетельствуют о примесях иной химической природы. Это перманганатный индекс (ПИ) – показатель качества циклогексанона и капролактама, который характеризует содержание легкоокисляющихся соединений в целевом продукте. Для циклогексанона-ректификата, удовлетворяющего требованиям мировых стандартов, перманганатный индекс должен быть не более 20 единиц¹ [2], качество товарного капролактама (ПИ – 4-5 ед.) напрямую зависит от качества

¹ ГОСТ 26743.7-86. Капролактамы. Метод определения перманганатного индекса. М.: Издательство стандартов, 1981. 6 с. [State Standard GOST 26743.7-86. Caprolactam. Method for determination of permanganate index. Moscow, Standartov Publ., 1981. 6 p. (in Russ.).]

циклогексанона, очистке которого в производстве на протяжении нескольких десятилетий с переменным успехом химики и технологи всего мира уделяют большое внимание [2, 8–21].

В отечественных промышленных производствах получения циклогексанона существует несколько последовательных стадий очистки оксидата, полученного жидкофазным окислением циклогексана в присутствии нафтената кобальта: водная или водно-щелочная отмывка от кислот, омыление (гидролиз) сложных эфиров и ректификация циклогексанона-сырца в присутствии гидроксида калия (0.01–1% масс. на реакцию массу). Основным недостатком реализованных в промышленности способов очистки является отсутствие стабильности показателей и контроля образующихся побочных высококипящих продуктов, большой расход щелочи и потери целевого продукта [2].

На основе анализа имеющейся литературной информации, ранее проведенных нами исследований [2, 3, 14, 17–19] и результатов, полученных в настоящей работе, мы аргументировали возможные варианты внесения изменений на стадиях омыления оксидата и ректификации циклогексанона, обеспечивающие его высокое качество, не требующие значительных энергетических и инвестиционных затрат.

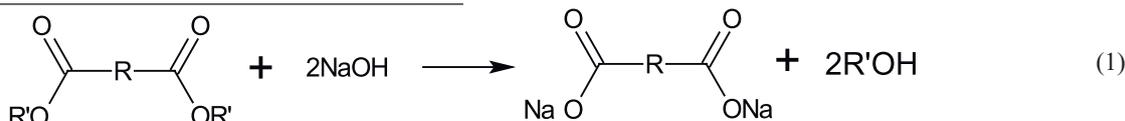
Экспериментальная часть

Для исследований использовали промышленный образец реакционной массы процесса окисления циклогексана, после стадии нейтрализации и удаления основного количества непрореагировавшего циклогексана, % масс.: циклогексан – 38.8; циклогексанон – 35.5; циклогексанол – 24.0; примеси – 1.7.

В качестве модельных объектов исследования были выбраны: гексановый альдегид и циклогексен-2-он как объекты исследования среди альдегидных и непредельных/карбонильных примесей соответственно, дибутиладипинат (ДБА) и дициклогексиладипинат (ДЦГА) – среди эфирных соединений, последний выбран как наиболее трудноомыляемый эфир.

Дибутиладипинат (ДБА) торговой марки “Acros Organics” с чистотой не менее 96% масс. представляет собой бесцветную прозрачную жидкость, $T_{\text{кип.}} = 305 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho^{20} = 0.965 \text{ г/см}^3$.

Дициклогексиладипинат (ДЦГА) был получен этерификацией адипиновой кислоты (марки «чда»)



Как показывают исследования промышленных образцов, сложные эфиры удаётся удалить на стадии омыления только на 50–70%, что говорит о

циклогексильным спиртом (марки «хч»). Полученный продукт – белый порошок, $T_{\text{пл.}} = 35.5 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}} = 324 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho^{20} = 1.037 \text{ г/см}^3$. Чистота полученного эфира составляла не менее 99.8% по данным ГЖХ.

Циклогексен-2-ол был синтезирован бромированием циклогексена *N*-бромсукцинимидом с последующим омылением гидрокарбонатом натрия по методике [22]. Конечный продукт по данным ГЖХ имел чистоту более 85% масс., $T_{\text{кип.}} = 164\text{--}165 \text{ }^\circ\text{C}$.

Циклогексен-2-он и гексаналь производства фирмы “Sigma-Aldrich” имели чистоту не менее 95.0 и 98.0% масс. соответственно.

Катализатор межфазного переноса, триоктилметиламмоний хлорид (торговое название «Аликват-336») фирмы “Acros Organics”, представляет собой тяжелую вязкую бесцветную жидкость с чистотой более 97.0%. Гидроксиды калия и натрия, применяемые в работе, имели маркировки «хч» и «чда» соответственно.

В исследованиях использовали искусственные смеси, составленные на основе промышленных образцов оксидата с добавлением изучаемых объектов в интервале температур 30–90 °С (температура, близкая к условиям стадии омыления) в присутствии и без катализаторов межфазного переноса (КМФП).

Анализ оксидата проводили хроматографически, продукты окисления идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии. Условия проведения анализа: прибор Shimadzu GCMS QP2010 Ultra, капиллярная колонка DB-1ms – 30 м×0.25 мм; режим термостатирования 60 °С (5 мин) – 10 °С/мин – 260 °С; газ-носитель – гелий; деление потока 1/100. Большинство примесных соединений в оксидате идентифицированы на основе масс-спектров, имеющих в базе данных NIST [23]; остальные компоненты – по правилам фрагментации молекулярных ионов [24].

Результаты и их обсуждение

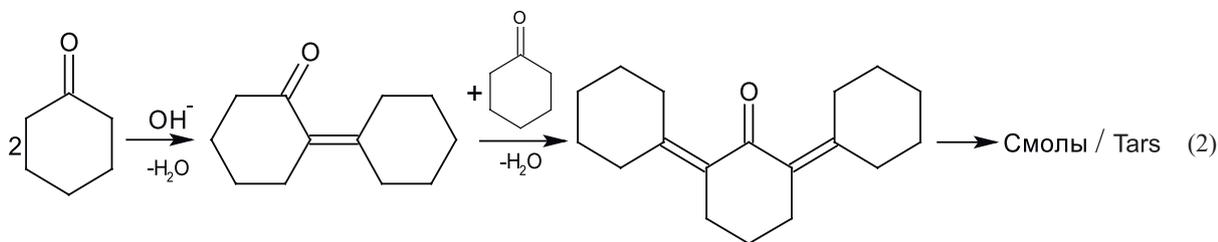
Гидролиз сложных эфиров, катализируемый щелочами, протекает необратимо, благодаря чему он нашел широкое распространение в промышленном органическом синтезе. Большинство сложных эфиров нерастворимы в воде, поэтому гидролиз водными растворами щелочей протекает в двухфазной системе очень медленно, особенно для дициклогексильных эфиров дикарбоновых кислот [5, 25].

Стадия омыления сложных эфиров (5–20%) водными растворами щелочи:

низкой ее эффективности. Некаталитическая реакция в гетерофазной водно-щелочной системе имеет ограничения, связанные с пределом растворимости

субстрата в водной фазе, которая обратно пропорциональна концентрации используемого щелочного раствора [26].

Было высказано предположение о повышении роли эффекта растворения субстрата в водно-щелочных реакциях, что является основополагающим моментом при интенсификации процесса в реакторе



Установлено, что при повышении температуры от 30 до 120 °С количество продуктов конденсации (смол) возрастает в 10 раз.

Увеличение температуры приводит к необходимости вести процесс под давлением, что требует изменения аппаратного оформления процесса и соответственно больших капитальных затрат.

2) Гомогенизация реакционной среды

Переход от гетерофазной системы к гомофазной при проведении процесса в водно-спиртовом растворе щелочи приводит к значительному росту скорости гидролиза сложных эфиров даже при более низких температурах (0–20 °С). Константы скорости возрастают на 2–3 порядка [17]. Так, время достижения 95%-ной конверсии дициклогексилдипината (ДЦГА) при гетерофазном гидролизе составляет 6 ч, при гомогенном гидролизе – 1 мин. Однако недостатком этого метода является использование растворителя для гомогенизации, что несет за собой изменение действующей технологии и значительные затраты на регенерацию растворителя. Следовательно, для интенсификации процесса необходимо искать другие пути.

3) Использование катализаторов межфазного переноса

Межфазный катализ, как известно, является общепризнанным методом интенсификации гетерофазных процессов, в том числе процесса омыления сложных эфиров [27, 28]. Наши исследования показали [17], что наибольшее увеличение скорости гидролиза сложных эфиров наблюдалось при использовании катализатора триоктилметиламмоний-хлорида – $[N(C_8H_{17})_3CH_3]Cl$ (ТОМАХ), который в области концентраций 0.2–1.4% масс. (оптимально 0.5 % масс.) можно отнести к классу межфазных катализаторов, не блокирующих поверхность раздела фаз. При увеличении концентрации более 1.5% масс. наблюдается осмоление. Применение КМФП увеличивает скорость гидролиза сложных эфиров: время достижения 95%-ной конверсии ди-

идеального смешения. Мы рассмотрели несколько вариантов возможного решения проблемы.

1) Изменение температурного режима процесса

В работе [17] показано, что увеличение температуры процесса омыления позволяет более полно удалить сложные эфиры, однако это приводит к появлению продуктов конденсации циклогексанона:

циклогексильных эфиров составляет 2 ч против 6 ч в некаталитическом процессе; количественное превращение дибутиладипината (ДБА) достигается за несколько минут.

В оксидате, как отмечалось выше, помимо омыляемых продуктов, содержатся и неомыляемые примеси: около 6% масс. от общего количества примесей. Из них 3.1% относятся к соединениям, содержащим альдегидную группу, 1.5% – к соединениям, содержащим кето-группу, 1.1% – к углеводородам, 0.1% – к непредельным соединениям [18]. Все перечисленные соединения, кроме углеводородов, в условиях нуклеофильного катализа теоретически могут вступать в реакции конденсации, диспропорционирования, образуя высококипящие побочные продукты, которые должны быть удалены из циклогексанона-сырца.

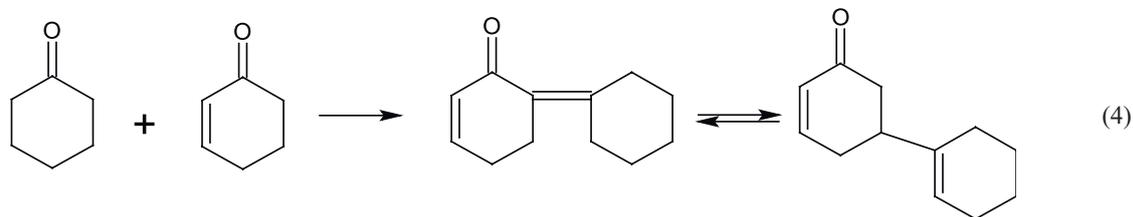
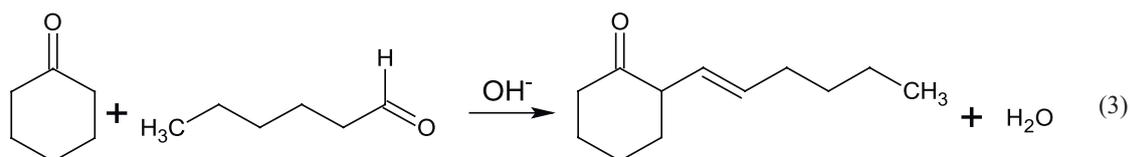
В работе [18] на модельных системах в условиях, близких к промышленным, изучены конкурирующие реакции конденсации циклогексанона с неомыляемыми примесями.

Исследования проводили при гетерофазном щелочном гидролизе водными растворами NaOH в интервале температур 30–80 °С в присутствии и без КМФП (режим омыления 70 °С) и в гомофазных условиях в присутствии KOH при температуре 120 °С (режим ректификации циклогексанона-сырца 90–130 °С).

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- линейные альдегиды с температурой кипения 75–130 °С в условиях щелочного катализа взаимодействуют с циклогексаноном (реакция 3) с конверсией 30–40% в интервале температур 30–70 °С (режим омыления). В присутствии КМФП скорость увеличивается в 2 раза, конверсия достигает более 80%;

- аналогично ведут себя ненасыщенные циклические кетоны, которые благодаря наличию активной карбонильной группы взаимодействуют с циклогексаноном при температурах 50–70 °С; в присутствии КМФП при 70 °С – почти количественно (реакция 4).



Совокупность полученных данных дает теоретическое обоснование реальному факту: в условиях омыления оксидата при отсутствии КМФП сложные эфиры и неомыляемые примеси не могут быть удалены полностью: ПИ оксидата до омыления составляет 350–400 ед.; после омыления – 80–130 ед.

Дальнейшая доочистка сырого циклогексанона в промышленных условиях осуществляется при ректификации в тарельчатой колонне в присутствии гидроксида калия (до 1% масс. на реакцию массу), при температурах 90–130 °С (средняя по колонне); время пребывания реакционной смеси в колонне 2–2.5 ч. Как продемонстрировано в работах [14, 19, 29], чистота сырого циклогексанона при ректификации при отсутствии щелочи составляет 99.7–99.8%, ПИ остается на уровне 80–100 ед., содержание легкоокисляющихся примесей составляет в среднем $(0.3\text{--}0.5) \times 10^{-5}$ моль эфирных групп/г. Если одновременно с сырьем осуществлять подачу раствора щелочи в колонну ректификации в количестве, эквивалентном содержанию легкоокисляющихся примесей, то ПИ снизится до значений 10–20 ед., эфирное число уменьшится в 3–5 раз $(0.1\text{--}0.3) \times 10^{-5}$ моль эфирных групп/г; однако в кубе резко увеличивается количество продуктов конденсации циклогексанона – его димеров и тримеров (до 20–50 кг/т); димеры циклогексанона появляются в дистилляте, снижая

концентрацию товарного циклогексанона до 99.1–99.4%. Для достижения нормированных показателей качества требуется установка дополнительного пакета насадок или дополнительной колонны ректификации [29]. Однако при этом придется смириться с неизменным образованием тяжелых продуктов, количество которых зависит от соблюдения показателей ректификации (температура, количество подаваемой щелочи, гидродинамические режимы в колонне) и варьируется от 10 до 100 кг/т циклогексанона.

Как показывает анализ проблемы, использование КМФП открывает реальную возможность оптимизации стадии омыления, при этом нет необходимости в изменении аппаратного оформления процесса [18].

В настоящей работе выполнен контрольный опыт стадии омыления промышленного оксидата в присутствии и без КМФП в условиях, рекомендованных на основании кинетических исследований [18]. Был проведен анализ ГЖХ и ГХ–МС реакционных масс до и после гидролиза. Результаты представлены в таблице. Видно, что конверсия эфиров, в том числе трудноомыляемых, составляет 95–100%, альдегидов – 100%, непредельных кетонов – 80%. В этом случае процесс ректификации можно проводить без использования щелочи.

Результаты анализа оксидата до и после щелочного гидролиза сложных эфиров в условиях межфазного катализа
Results of the oxidate analysis before and after alkaline hydrolysis of esters under the conditions of phase-transfer catalysis

№	Название соединения / Compound name	Концентрация / Concentration*, %	
		До гидролиза / Before hydrolysis	После гидролиза / After hydrolysis
1	<i>n</i> -Пропиловый эфир этановой кислоты / Ethanoic acid propyl ester	0.51	0.00
2	Метилциклогексан / Methylcyclohexane	1.38	0.82
3	Этилциклопентан / Ethylcyclopentane	0.39	0.40
4	1-Пентанол / 1-Pentanol	11.90	12.36
5	Толуол / Toluene	1.03	1.14
6	Циклопентанол / Cyclopentanol	2.00	2.64

Таблица. Окончание
Table. Continued

№	Название соединения / Compound name	Концентрация / Concentration*, %	
		До гидролиза / Before hydrolysis	После гидролиза / After hydrolysis
7	Гексаналь / Hexanal	8.19	0.00
8	1,2-Эпоксидциклогексан / 1,2-Epoxycyclohexane	4.58	1.49
9	2-Циклогексен-1-он / 2-Cyclohexen-1-one	3.33	0.00
10	Циклогексильный эфир метановой кислоты / Methanoic acid cyclohexyl ester	0.39	0.00
11	Гексановая кислота / Hexanoic acid	0.43	0.00
12	1,5-Пентадиол / 1,5-Pentadiol	3.01	1.19
13	Циклогексильный эфир этановой кислоты / Ethanoic acid cyclohexyl ester	1.01	0.00
14	1,2-Циклогександиол / 1,2-Cyclohexanediol	4.00	3.97
15	1,3-Циклогександиол / 1,3-Cyclohexanediol	7.53	3.13
16	2-Этилиденциклогексанон / 2-Ethylidencyclohexanone	0.74	1.20
17	Циклогексильный эфир пропановой кислоты / Propanoic acid cyclohexyl ester	1.23	0.00
18	Гексиловый эфир пентановой кислоты / Pentanoic acid hexyl ester Пентильный эфир гексановой кислоты / Hexanoic acid pentyl ester	0.63	0.00
19	Циклогексильный эфир бутановой кислоты / Pentanoic acid cyclohexyl ester	0.66	0.00
20	Гексадиаль-1,6 / Hexadial-1,6	2.52	1.86
21	Циклогексильный эфир пентановой кислоты / Pentanoic acid cyclohexyl ester	4.19	0.00
22	Гексилциклогексильный эфир / Hexylcyclohexyl ether	0.62	0.57
23	Дициклогексильный эфир / Dicyclohexyl ether	6.45	6.70
24	Пентильный эфир гександиовой кислоты / Hexanedioic acid pentyl ester	0.62	0.00
25	Циклогексильный эфир гексановой кислоты / Hexane acid cyclohexyl ester	0.83	0.00
26	2-(1-Гидрокси-1-гексил)-циклогексанон / 2-(1-Hydroxy-1-hexyl)cyclohexanone	13.74	7.70
27	2-Циклогексенилциклогексанол / 2-Cyclohexenylcyclohexanol	0.72	2.82
28	[1,1'-Бициклогексил]-2-он / [1,1'-Bicyclohexyl]-2-one	1.22	0.96
29	Циклогексильный эфир пентандиовой кислоты / Pentanedioic acid cyclohexyl ester	1.37	0.00
30	2-Циклогексиденилциклогексанон / 2-Cyclohexylidencyclohexanone	0.74	2.15
31	Октагидро-4а-метилнафталиндион-1,5 / 1,5-Octahydro-4a-methylnaphthalenedione-1,5	1.48	2.13
32	Пентильный эфир циклопентанкарбоновой кислоты / Cyclopentanecarboxylic acid pentyl ester	1.08	0.00
33	Дициклогексильный эфир бутандиовой кислоты / Butanedioic acid dicyclohexyl ester	1.79	0.00
34	1'-Гидрокси-[1,1'-бициклогексил]-он-2 / 1'-Hydroxy-[1,1'-bicyclohexyl]-one-2	0.92	40.42
35	1,2'-Дигидрокси-[1,1'-бициклогексил] / 1,2'-Dihydroxy-[1,1'-bicyclohexyl]	1.16	0.00
36	Бициклогексил-2,3'-дион / Bicyclohexyl-2,3'-dione	0.62	1.01
37	Циклогексильный эфир циклопентанкарбоновой кислоты / Cyclopentanecarboxylic acid cyclohexyl ester	1.27	0.00
38	Бициклогексилдионы / Bicyclohexyldiones	2.41	5.33
39	Дибутиловый эфир гександиовой кислоты / Hexanedioic acid dibutyl ester	1.28	0.00
40	Дициклогексильный эфир гександиовой кислоты / Hexanedioic acid dicyclohexyl ester	2.01	0.00
Σ		100.0	100.0

* Содержание представлено в виде процентов от суммарного содержания примесей, равного 1.7%.

* The content is presented as a percentage of the total impurity content equal to 1.7%.

На рисунке приведена блок-схема промышленного процесса выделения и очистки циклогексанона с пред-

лагаемыми вариантами оптимизации на стадии омыления оксидагта и ректификации сырого циклогексанона.

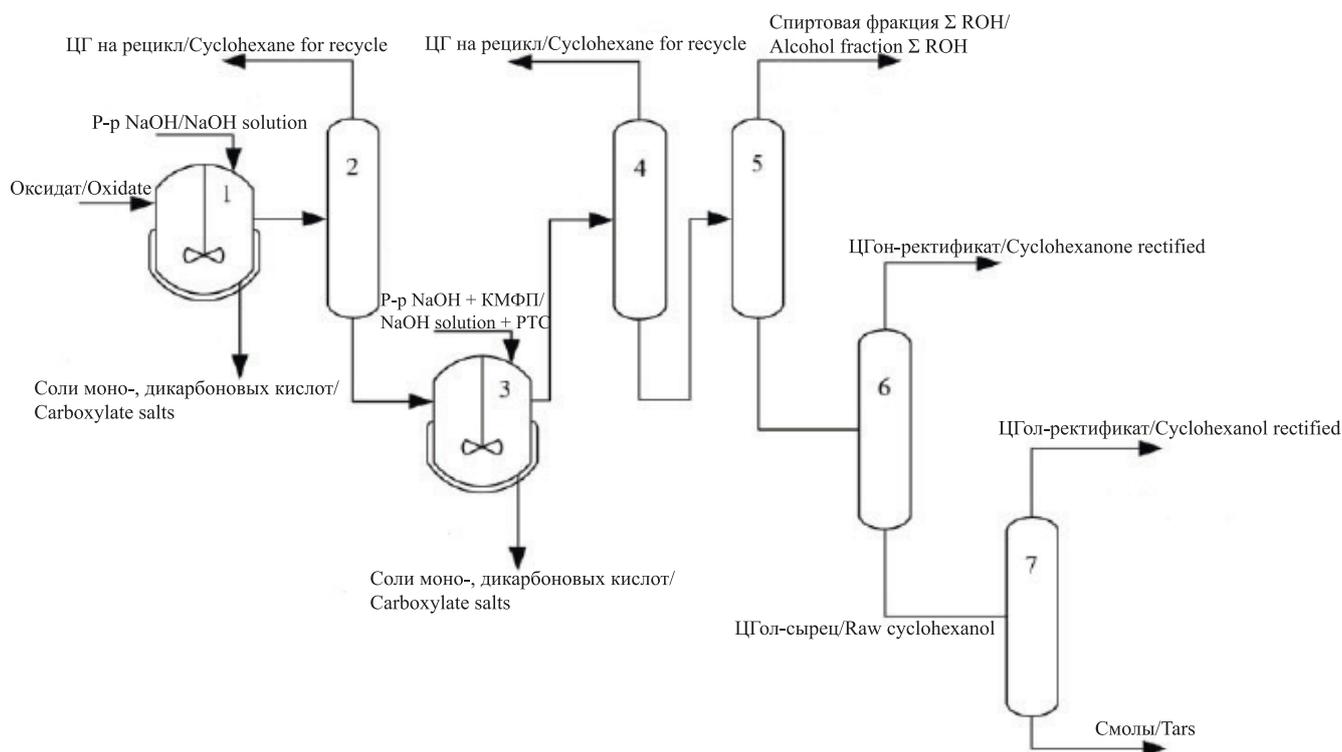


Схема блока выделения и очистки циклогексанона с предлагаемыми вариантами оптимизации (ЦГ – циклогексан, ЦГол – циклогексанол, ЦГон – циклогексанон).
Scheme of an industrial process for cyclohexanone isolation and purification with the suggested optimization options.

После окисления циклогексана оксидаг направляется на стадию нейтрализации, где происходит его смешение с водным раствором щелочи в каскаде аппаратов смешения (поз. 1) при температуре 140–160 °С и давлении 1.3–1.65 МПа. Происходит нейтрализация органических кислот и частично гидролиз сложных эфиров. Далее органический слой поступает в колонну ректификации (поз. 2), где отгоняется основная часть непрореагировавшего циклогексана. Кубовая жидкость колонны поступает в каскад аппаратов с мешалками – реакторы омыления, куда подается водный раствор щелочи с добавленным в него КМФП (поз. 3). Температура в реакторах повышается последовательно с 60 °С, в последнем она достигает 90 °С. В этих условиях происходит количественное разложение трудноомыляемых эфиров и конденсация насыщенных и ненасыщенных альдегидов. После омыления органический слой направляется в колонну 4 для удаления остаточного количества циклогексана. Наряду с другими побочными продуктами в реакционной смеси содержатся спирты – амиловый, бутиловый, циклопентанол, кетоны и др. (спиртовая фракция), которые отгоняются в колонне поз. 5. (давление верха не более 0.01 МПа, температура верха колонны не более 160 °С).

Колонны 6, 7 предназначены для разделения циклогексанона ($T_{\text{кип.}} = 155$ °С) и циклогексананола ($T_{\text{кип.}} = 160$ °С). По результатам проведенных исследований предложено исключить подачу щелочи в колонну 6. Ректификационные колонны 6 и 7 работают под вакуумом при давлении верха колонны не более 10 и 6.67 кПа соответственно. Для колонны отгонки циклогексанона-ректификата температура верха – не более 90 °С, куба – не более 125 °С. В колонне 7 происходит разделение циклогексананола-ректификата от тяжелокипящих компонентов (смола), температура верха колонны 74–88 °С, куба – не более 175 °С.

Заключение

На основании анализа работы действующих промышленных установок производства циклогексанона, актуальной отечественной и зарубежной информации и собственных исследований установлено:

1. Основным недостатком реализованных в промышленности способов очистки циклогексанона является отсутствие стабильности показателей и контроля образующихся побочных высококипящих продуктов, большой расход щелочи и потери целевого продукта;

2. Применение КМФП создает возможность оптимизировать стадию омыления без необходимости в изменении аппаратного оформления процесса и

дополнительных инвестиционных затрат: увеличивается конверсия трудноомыляемых эфиров в 3–4 раза (до 90–96%) и в 2 раза повышается скорость конденсации карбонильных примесей;

3. Это, в свою очередь, позволяет отказаться от использования щелочи при ректификации сырого циклогексанона и приведет к сокращению потерь целевого продукта, уменьшению количества смол в 1.5–2 раза при достижении нормативных показателей качества циклогексанона: чистота более 99.9%, ПИ 18–20 ед.

Список литературы:

1. Ritz J., Fuchs H., Kieczka H., Moran W.C. Caprolactam. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005. https://doi.org/10.1002/14356007.a05_031
2. Мартыненко Е.А., Глазко И.Л., Леванова С.В. Циклогексанон в производстве капролактама. Проблемы и решения // Известия АН. Серия химическая. 2016. № 10. С. 2513–2521.
3. Карасева С.Я., Красных Е.Л., Леванова С.В., Петров Г.Г., Садивский С.Я. К вопросу о качестве капролактама и полиамида // Рос. хим. ж. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. L. № 3. С. 54–58.
4. Pohorecki R., Badyga J., Moniuk W., Podgorska W., Zdrojkowski A., Wierzchowski P.T. Kinetic model of cyclohexane oxidation // Chem. Eng. Sci. 2001. V. 56. № 4. P. 1285–1291. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00350-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00350-X)
5. Vereecken L., Nguyen T.L., Hermans I., Peeters J. Computational study of the stability of α -hydroperoxyl or α -alkylperoxyl substituted alkyl radicals // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 393. № 4-6. P. 432–436. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.076>
6. Serinyel Z., Herbinet O., Frottier O., Dirrenberger P., Warth V., Glaude P.A., Battin-Leclerc F. An experimental and modeling study of the low- and high-temperature oxidation of cyclohexane // Combustion & Flame. 2013. V. 160. № 11. P. 2319–2332. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.05.016>
7. Zhang Y., Dai W., Wu G., Guan N., Li L. Cyclohexane oxidation: Small organic molecules as catalysts // Chin. J. Catal. 2014. V. 35. № 3. P. 279–285. [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60024-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60024-3)
8. Лупанов П.А., Чичагов В.Н., Чадаев В.П., Пенский Г.В. Качество капролактама, получаемого по схеме окисления циклогексана // Химическая промышленность. 1975. № 5. С. 336–338.
9. Puffr R., Kubanek V. Lactam-based polyamides. Vol. 1. Polymerization. Structure and Properties. CRC Press, Inc., 1991. 321 p.
10. Theodorou V., Skobridis K., Tzakosb A.G., Ragoussis V. A simple method for the alkaline hydrolysis of esters // Tetrahedron Lett. 2007. V. 48. № 46. P. 8230–8233. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.09.074>
11. Xie D., Zhou Y., Xu D., Guo H. Solvent effect on concertedness of the transition state in the hydrolysis of p-nitrophenyl acetate. Org. Lett. 2005. V. 7. № 11. P. 2093–2095. <http://dx.doi.org/10.1021/ol0502836>
12. Писарева В.С., Глухов П.А., Бекин В.В., Дорохов В.С., Куропаткина А.А. Ингибирующая активность масла ПОД // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18. № 4. С. 41–45.

Благодарности

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

Acknowledgments

This work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research within the framework of scientific project No. 18-08-00307.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflict of interest.

References:

1. Ritz J., Fuchs H., Kieczka H., Moran W.C. Caprolactam. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005. https://doi.org/10.1002/14356007.a05_031
2. Martynenko E.A., Glazko I.L., Levanova S.V. Cyclohexanone in the production of caprolactam. Problems and solutions. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya = Russ. Chem. Bull.* 2016;65(10):2513-2521 (in Russ.). <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1616-4>
3. Karaseva S.Ya., Krasnykh E.L., Levanova S.V., Petrov G.G., Sadvitskiy S.Ya. On the quality of caprolactam and polyamide. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal (Zhurnal Rossiiskogo khimicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva) = Russ. Chem. J. (Journal of the D.I. Mendeleev Russian Chemical Society)*. 2006;L(3):54-58.
4. Pohorecki R., Badyga J., Moniuk W., Podgorska W., Zdrojkowski A., Wierzchowski P.T. Kinetic model of cyclohexane oxidation. *Chem. Eng. Sci.* 2001;56(4):1285-1291. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00350-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00350-X)
5. Vereecken L., Nguyen T.L., Hermans I., Peeters J. Computational study of the stability of α -hydroperoxyl or α -alkylperoxyl substituted alkyl radicals. *Chem. Phys. Lett.* 2004;393(4-6):432-436. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.076>
6. Serinyel Z., Herbinet O., Frottier O., Dirrenberger P., Warth V., Glaude P.A., Battin-Leclerc F. An experimental and modeling study of the low- and high-temperature oxidation of cyclohexane. *Combustion and Flame*. 2013;160(11):2319-2332. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.05.016>
7. Zhang Y., Dai W., Wu G., Guan N., Li L. Cyclohexane oxidation: Small organic molecules as catalysts. *Chin. J. Catal.* 2014;35(3):279-285. [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60024-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60024-3)
8. Lupanov P.A., Chichagov V.N., Chadaev V.P., Penskiy G.V. The quality of caprolactam obtained by cyclohexane oxidation. *Khimicheskaya promyshlennost' = Russian Chemical Industry*. 1975;5:336-338 (in Russ.).
9. Puffr R., Kubanek V. Lactam-based polyamides. Vol. 1. Polymerization. Structure and Properties. CRC Press, Inc., 1991. 321 p.
10. Theodorou V., Skobridis K., Tzakosb A.G., Ragoussis V. A simple method for the alkaline hydrolysis of esters. *Tetrahedron Lett.* 2007;48(46):8230-8233. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.09.074>
11. Xie D., Zhou Y., Xu D., Guo H. Solvent effect on concertedness of the transition state in the hydrolysis of p-nitrophenyl acetate. *Org. Lett.* 2005;7(11):2093-2095. <http://dx.doi.org/10.1021/ol0502836>
12. Pisareva V.S., Glukhov P.A., Bekin V.V., Dorokhov V.S., Kurapatkina A.A. Inhibitory activity of POD-oil. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal = Bashkir Chemical Journal*.

13. Остапенко Г.И., Денисова Д.А., Капустин П.П., Трошина М.А., Садивский С.Я. Исследование димера циклогексанона в качестве ингибитора коррозии сталей в кислой среде // Вектор науки ТГУ. 2012. № 1 (19). С. 36–39.
14. Глазко И.Л., Леванова С.В., Мартыненко Е.А., Соколова А.А. Оптимизация стадии ректификации циклогексанона в присутствии щелочи // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. Вып. 10. С. 1675–1679.
15. Жданук Е.Н., Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. Исследование факторов, влияющих на качество капролактама // Труды БГТУ. 2011. № 4. С. 21–25. <https://elib.belstu.by/handle/123456789/2285>
16. Hu H., Sun B., Wang E. An analysis of impurities affecting the volatile base content in caprolactam // *Petroleum Proces. & Petrochem.* 2011. V. 42. № 6. P. 84–87.
17. Мартыненко Е.А., Глазко И.Л., Леванова С.В., Портнова Ю.В. Интенсификация стадии очистки циклогексанона от примесей в производстве капролактама с использованием межфазного катализа // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. Вып. 7. С. 907–912.
18. Мартыненко Е.А., Леванова С.В., Глазко И.Л., Моргун А.А. Каталитическая конденсация карбонильных соединений при синтезе циклогексанона в производстве капролактама // *Нефтехимия.* 2018. Т. 58. Вып. 5. С. 602–607. <http://dx.doi.org/10.1134/S002824211805012X>
19. Мартыненко Е.А., Глазко И.Л., Леванова С.В. К вопросу о повышении качества циклогексанона при ректификации в производстве капролактама // *Химическая промышленность сегодня.* 2013. № 8. 43–47.
20. Овчинников В.И., Ручинский В.П. Производство капролактама. М.: Химия, 1977. 264 с.
21. Чернышев А.К., Герасименко В.И., Сокол Б.А., Гумеров Ф.М., Левин Б.В., Чернышев К.А., Сиротин А.В., Вольфсон С.И. Капролактамы: свойства, производство, применение: в 2-х т. Т. 1. М.: «Галлея принт», 2016. 755 с.
22. Fuchs S., Berl V., Lepoittevin J.-P. A highly stereoselective divergent synthesis of bicyclic models of photoreactive sesquiterpene lactones // *Eur. J. Org. Chem.* 2007. V. 7. P. 1145–1152. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200600611>
23. NIST Chemistry Webbook [Электронный ресурс]. <http://webbook.nist.gov/>
24. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.
25. Zhan C.G., Landry D.W., Ornstein R.L. Reaction pathways and energy barriers for alkaline hydrolysis of carboxylic acid esters in water studied by a hybrid supermolecule-polarizable continuum approach // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 11. P. 2621–2627. <https://doi.org/10.1021/ja9937932>
26. Sharma R.C., Sharma M.M. Kinetics of fast alkaline hydrolysis of esters // *J. Appl. Chem.* 1969. V. 19. P. 162–166. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010190602>
27. Яновская Л.А., Юфит С.С. Органический синтез в двухфазных системах. М.: Химия, 1982. 184 с.
28. Ревякин В.А., Леванова С.В., Сировский Ф.С. Кинетика и механизм дегидрохлорирования 3,4-дихлорбутена в условиях межфазного катализа // *Кинетика и катализ.* 1988. Т. 29. № 4. С. 962–966.
29. Глазко И.Л., Мартыненко Е.А., Леванова С.В., Соколов А.Б. Способ очистки циклогексанола: пат. РФ 2523011. № 2012144159/04; заявл. 16.10.2012; опубл. 20.07.2014. Бюл. 20.
- 2011;18(4):41-45 (in Russ.).
13. Ostapenko G.I., Denisova D.A., Kapustin P.P., Troshina M.A., Sadivskiy S.Ya. Investigation of the cyclohexanone dimer as steel corrosion inhibitor in acidic media. *Vector nauki TGU* = Science Vector of Togliatti State University. 2012;1(19):36-39 (in Russ.).
14. Glazko I.L., Levanova S.V., Martynenko E.A., Sokolova A.A. Optimization of cyclohexanone rectification in the presence of alkali. *Zhurnal prikladnoi khimii* = Russian Journal of Applied Chemistry. 2011;84(10):1675-1679 (in Russ.).
15. Zhdanuk E.N., Krut'ko E.T., Prokopchuk N.P. Study of factors affecting the quality of caprolactam. *Trudy BGTU* = Proceedings of BSTU. 2011;4:21-25 (in Russ.).
16. Hu H., Sun B., Wang E. An analysis of impurities affecting the volatile base content in caprolactam. *Petroleum Proces. & Petrochem.* 2011;42(6):84-87.
17. Martynenko E.A., Glazko I.L., Levanova S.V., Portnova Yu.V. Intensification of cyclohexanone stage from impurities in caprolactam production using phase transfer catalysis. *Zhurnal prikladnoi khimii* = Russian Journal of Applied Chemistry. 2014;84(7):907-912 (in Russ.).
18. Martynenko E.A., Levanova S.V., Glazko I.L., Morgun A.A. Catalytic condensation of carbonyl compounds during the synthesis of cyclohexanone in the production of caprolactam. *Neftekhimiya* = Petroleum Chemistry. 2018;58(5):602-607 (in Russ.). <http://dx.doi.org/10.1134/S002824211805012X>
19. Martynenko E.A., Glazko I.L., Levanova S.V. On the issue of improving the quality of cyclohexanone during rectification in the production of caprolactam. *Knimicheskaya promyshlennost' segodnya* = Chemical Industry Today. 2013;8:43-47 (in Russ.).
20. Ovchinnikov V.I., Ruchinskiy V.P. Caprolactam Production. Moscow: Khimiya Publ., 1977. 264 p. (in Russ.).
21. Chernyshev A.K., Gerasimenko V.I., Sokol B.A., Gumerov F.M., Levin B.V., Chernyshev K.A., Sirotn A.V., Vol'fson S.I. Kaprolaktam: svoystva, proizvodstvo, primeneniye [Caprolactam: Properties, Production, Application]: in 2 v. V. 1. Moscow, Galleya-print Publ., 2016. 755 p. (in Russ.).
22. Fuchs S., Berl V., Lepoittevin J.-P. A highly stereoselective divergent synthesis of bicyclic models of photoreactive sesquiterpene lactones. *Eur. J. Org. Chem.* 2007;7:1145-1152. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200600611>
23. NIST Chemistry Webbook [Electronic resource]. <http://webbook.nist.gov/>
24. Lebedev A.T. Mass Spectrometry in Organic Chemistry. Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy Publ., 2003. 493 p. (in Russ.).
25. Zhan C.G., Landry D.W., Ornstein R.L. Reaction pathways and energy barriers for alkaline hydrolysis of carboxylic acid esters in water studied by a hybrid supermolecule-polarizable continuum approach. *J. Am. Chem. Soc.* 2000;122(11):2621-2627. <https://doi.org/10.1021/ja9937932>
26. Sharma R.C., Sharma M.M. Kinetics of fast alkaline hydrolysis of esters. *J. Appl. Chem.* 1969;19:162-166. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010190602>
27. Yanovskaya L.A., Yufit S.S. Organic Synthesis in Two-Phase System. Moscow: Khimiya Publ., 1982. 184 p. (in Russ.).
28. Revyakin V.A., Levanova S.V., Sirovskiy F.S. Kinetics and mechanism of dehydrochlorination of 3,4-dichlorobutene using phase-transfer catalysis. *Kinetika i kataliz* [Kinetics and Catalysis]. 1988;29(4):962-966 (in Russ.).
29. Glazko I.L., Martynenko E.A., Levanova S.V., Sokolov A.B. The method of purification of cyclohexanol: patent RU 2523011. Appl. no. 2012144159/04; filed 10/16/2012; publ. 07/20/2014.

Об авторах:

Леванова Светлана Васильевна, доктор химических наук, профессор кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244).

Мартыненко Евгения Андреевна, кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244).

Моргун Алена Александровна, магистрант, инженер кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244).

Глазко Илья Леонидович, кандидат химических наук, доцент кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244).

Соколов Александр Борисович, кандидат химических наук, доцент кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244).

About the authors:

Svetlana V. Levanova, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor of the Chair “Technology of Organic and Petrochemical Synthesis”, Samara State Technical University (244, Molodogvardeiskaya ul., Samara 443100, Russia).

Evgeniya A. Martynenko, Cand. of Sci. (Chemistry), Researcher of the Chair “Chemical Technology of Oil and Gas Refining”, Samara State Technical University (244, Molodogvardeiskaya ul., Samara 443100, Russia).

Alena A. Morgun, Master’s Degree Candidate, Engineer of the Chair “Technology of Organic and Petrochemical Synthesis”, Samara State Technical University (244, Molodogvardeiskaya ul., Samara 443100, Russia).

Ilya L. Glazko, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor of the Chair “Technology of Organic and Petrochemical Synthesis”, Samara State Technical University (244, Molodogvardeiskaya ul., Samara 443100, Russia).

Alexander B. Sokolov, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor of the Chair “Technology of Organic and Petrochemical Synthesis”, Samara State Technical University (244, Molodogvardeiskaya ul., Samara 443100, Russia).

*Поступила: 05.07.2019; Получена после доработки: 25.07.2019; Принята к опубликованию: 23.09.2019.
Submitted: July 05, 2019; Reviewed: July 25, 2019; Accepted: September 23, 2019.*