ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

**А.С. Фролов, Е.А. Курганова[@], Е.М. Яркина, Н.В. Лебедева, Г.Н. Кошель,
А.С. Каленова**

Ярославский государственный технический университет, Ярославль 150023, Россия

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

Изучено жидкофазное окисление циклогексана в циклогексанол и циклогексанон в отсутствие растворителей, под давлением воздуха 0.5–5 МПа, в интервале температур 115–150 °С, катализируемое N-гидроксифталимидом (Н-ГФИ). Впервые установлено, что использование в качестве катализатора Н-ГФИ вместо традиционно используемых солей металлов переменной валентности позволяет в 2-3 раза повысить конверсию исходного углеводорода, а селективность – с 70-75 до 90%. Совместное применение Н-ГФИ с ацетатом кобальта(III) приводит к дополнительному повышению конверсии циклогексана на 30-40%, селективности образования циклогексанола и циклогексанона – до 94-97%, что, по-видимому, связано с синергетическим эффектом между двумя компонентами катализатора. Обсужден механизм каталитического окисления циклогексана до циклогексанола и циклогексанона. Высказано предположение, что Н-ГФИ в процессе окисления циклогексана выполняет двоякую роль – катализирует превращение циклогексана в циклогексанол и циклогексанон и, с другой стороны, способствует превращению циклогексанола в циклогексанон, тем самым существенно снижая образование адипиновой кислоты и ее эфиров – побочных продуктов реакции и повышает селективность окисления. Это также объясняет необычно высокое (1.3-1.5 : 1) соотношение кетон : спирт в продуктах окисления циклогексана в присутствии Н-ГФИ. Высокая селективность образования целевых продуктов, конверсия циклогексана, умеренная температура, доступный катализатор дают основание считать, что данный метод окисления циклогексана в циклогексанол и циклогексанон может представлять интерес для дальнейшего практического использования.

Ключевые слова: циклогексан, окисление, N-гидроксифталимид, циклогексанол, циклогексанон.

DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-4-50-57

INTENSIFICATION OF THE CYCLOHEXANE LIQUID PHASE OXIDATION PROCESS

**A.S. Frolov, E.A. Kurganova[@], E.M. Yarkina, N.V. Lebedeva, G.N. Koshel,
A.S. Kalenova**

Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl 150023, Russia

[@]Corresponding author e-mail: kurganovaeva@yustu.ru

Liquid-phase oxidation of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone was studied in the absence of solvents under an air pressure of 0.5–5 MPa, in the temperature range 115–150 °C, catalyzed by N-hydroxyphthalimide (N-HPI). It was established for the first time that the use of N-HPI as a catalyst in place of the conventionally used metal salts of variable valence allowed a 2-3-fold increase in the conversion of the initial hydrocarbon and selectivity from 70-75 to 90%. The combined use of N-HPI with cobalt(III) acetate results in an additional increase in the conversion of cyclohexane by 30-40%, the selectivity of cyclohexanol and cyclohexanone formation to 94-97%, which seems to be due to the synergistic effect between the two components of the catalyst. The mechanism of catalytic oxidation of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone is discussed. It has been suggested that N-HPI plays a dual role in the oxidation of cyclohexane: it catalyzes the conversion of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone and, on the other hand, promotes

the conversion of cyclohexanol to cyclohexanone, thereby substantially reducing the formation of adipic acid and its esters, by-products of the reaction, and increases selectivity of oxidation. This also explains the unusually high (1.3-1.5 : 1) ketone: alcohol ratio in the oxidation products of cyclohexane in the presence of N-HPI. The high selectivity of the formation of the desired products, the conversion of cyclohexane, the moderate temperature, the available catalyst, suggest that this method of oxidizing cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone may be of interest for further practical use.

Keywords: cyclohexane, oxidation, N-hydroxyphthalimide, cyclohexanol, cyclohexanone.

Среди большого многообразия крупнотоннажных процессов нефтехимического синтеза окисление циклогексана (ЦГ) в циклогексанон (ЦГ-он) и циклогексанол (ЦГ-ол) занимает одно из лидирующих позиций. Это связано с тем, что ЦГ-ол и ЦГ-он являются распространенными растворителями, базовыми мономерами в индустрии полиамидных полимеров, пластмасс, изоляционных материалов и др. [1]. ЦГ-ол также используется в качестве противовспенивателя и гомогенизирующего средства, например, в дезинфицирующих препаратах; матирующего средства для химических волокон; при азеотропном обезвоживании гидразина [2]. Производство и потребление ЦГ-ола и ЦГ-она постоянно возрастают.

Технология окисления ЦГ отличается простой, одностадийностью, доступностью и низкой стоимостью сырья и окислительного агента – воздуха. В то же время, несмотря на отмеченные преимущества, процесс жидкофазного окисления ЦГ имеет ряд существенных недостатков. Так, например, при окислении ЦГ (температура 120–160 °С, давление воздуха 1–2 МПа, в присутствии кобальтсодержащих катализаторов) конверсия ЦГ не превышает 3–5%, селективность образования целевых продуктов 70–75%, а соотношение ЦГ-ола и ЦГ-она в получаемом оксидате близко к 1:1 [3]. Традиционно большие затраты на утилизацию побочных продуктов, выделение и очистку ЦГ в значительной степени снижают рентабельность этого производства.

Несмотря на указанные недостатки, окисление ЦГ до сих пор занимает лидирующее место среди известных методов получения ЦГ-она и ЦГ-ола. В этой связи важной задачей является поиск путей усовершенствования существующей технологии окисления ЦГ.

За длительный (более 50 лет) период промышленной эксплуатации процесса окисления ЦГ в ЦГ-ол и ЦГ-он его технология не претерпела существенных изменений. За это время было предпринято большое количество попыток интенсифицировать этот процесс, однако ни одна из них не нашла своего практического применения [4–6].

Усовершенствование процесса жидкофазного окисления ЦГ, направленное на повышение конверсии ЦГ и селективности образования ЦГ-ола и ЦГ-она, является важной и актуальной задачей, которая может

быть решена с использованием органических катализаторов.

Предлагаемый в данной работе метод аэробного окисления ЦГ в отсутствие растворителя, в присутствии «органического катализатора» – N-гидроксифталимида (N-ГФИ) – один из возможных реальных путей повышения эффективности процесса окисления ЦГ.

Экспериментальная часть

В работе использовали циклогексан и ацетат кобальта марки «х.ч.» без дополнительной очистки. В качестве катализатора применялся N-гидроксифталимид, полученный взаимодействием фталевого ангидрида (0.1 моль) и гидроксилamina солянокислого (0.11 моль) в среде пиридина при температуре 42 °С. Осадок N-ГФИ отделяли, промывали на фильтре 0.01 н. раствором уксусной кислоты и сушили в вакууме. Чистота полученного продукта определялась по его температуре плавления ($T_{пл}$ 231.5 °С, литер. данные $T_{пл}$ = 233 °С [7]).

Окисление циклогексана проводили в установке для окисления сжиженных углеводородных газов (УОСУГ) в реакторе, выполненном из стали 1Х18Н9Т. Схема установки изображена на рис. 1 и состоит из следующих узлов: реактор-окислитель (1) (полый цилиндр объемом 180 см³). На верхней части реактора имеется наружная резьба, при помощи которой он соединяется гайкой с головкой. В крышке реактора укреплены трубки: барботер для воздуха, поступающего на окисление, и карман для термпары. Также в крышке реактора укреплен конец водяного холодильника. На реактор надевается электрическая печь (2) для обогрева реакционной массы. Магнитная мешалка (3) приводится в движение с помощью сердечника и магнитной катушки (4). Попеременное включение и выключение тока в катушке с помощью прерывателя проводит мешалку в движение «вверх-вниз». Магнитная мешалка установлена прямо на водяном холодильнике (5), приваренном к головке реактора, что обеспечивает хорошие условия работы катушки. Все соединения установки выполнены на фторопластовых прокладках. В реактор загружали ЦГ и катализатор. Затем реактор присоединяли к головке с помощью гайки. Воздух из баллона (8) через реактор подавали в систему. Расход воздуха измеряли реометром (6), установленным на

линии сброса. Одновременно осуществляли нагрев реакционной смеси печью и включение мешалки. Процесс окисления продолжали 1–2 ч. По окончании окисления выключали обогрев, реактор охлаждали холодной водой, давление в системе сбрасывали до атмосферного и реактор отсоединяли от головки. После чего полученный оксидат отфильтровывали от выпадающего в осадок *N*-ГФИ и анализировали на содержание ЦГ-ола и ЦГ-она методом газожидкостной хроматографии.

Рис. 1. Принципиальная схема установки окисления сжиженных углеводородных газов (УОСУГ):

- 1 – автоклав; 2 – электропечь; 3 – магнитная мешалка; 4 – электромагнит; 5 – холодильник; 6 – реометр; 7 – редуктор; 8 – баллон со сжатым воздухом; ► ◄ – вентиль регулировочный.

Хроматографический анализ проводили на хроматографе «Хроматек-кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором. Колонка капиллярная СК-5, длиной 30 м, диаметром 0.32 мм, заполнена 5% фенил - 95% диметилполисилоксаном. Газ-носитель – азот, расход 2 см³/мин. Программированный подъем температуры – от 80 до 200 °С со скоростью 8 град./мин. Количественный расчет проводился методом внутреннего стандарта. Погрешность анализа концентраций продуктов окисления – 5%.

ИК-спектроскопический анализ осуществляли на приборе ИК-Фурье RX-1. Обработку спектров проводили по программе «Spektrum», предоставленной фирмой Perkin Elmer [8, 9]. Спектры записывались в области 4000–400 см⁻¹, образцы готовили в виде микрослоя между стеклами из бромиды калия и в кювете из бромиды калия с *d* = 0.0011 см.

Результаты и их обсуждение

Окисление циклогексана до циклогексанола и циклогексанона проводили воздухом под давлением в отсутствие растворителей, с использованием кобальтсодержащих соединений, *N*-ГФИ и их смесей.

Как видно из табл. 1, при использовании кобальтсодержащих катализаторов, независимо от их структуры, содержание ЦГ-ола и ЦГ-она в продуктах окисления ЦГ не превышает 1.5 и 1.6% масс. соответственно при селективности их образования 65–75%. Соотношение ЦГ-она и ЦГ-ола в этом случае близко к 1:1. Кроме целевых, в ходе реакции образуется ряд побочных продуктов, преобладающим является адипиновая кислота, содержание которой составляет около 0.4% масс. Полученные на УОСУГ результаты хорошо совпадают с параметрами окисления ЦГ в промышленных условиях, что позволяет в полной мере использовать эту установку для изучения закономерностей окисления ЦГ с достаточно хорошей воспроизводимостью результатов.

Одним из возможных направлений интенсификации процесса окисления ЦГ в ЦГ-ол и ЦГ-он является использование так называемых «органических катализаторов», наибольшее распространение из которых приобрел *N*-ГФИ и его производные. Их применение, как известно, позволяет существенно повысить селективность и скорость окисления органических соединений в том числе алкил- и циклогексилароматических углеводородов [10–13].

Действительно, как видно из табл. 1, использование в качестве катализатора *N*-ГФИ вместо солей кобальта позволило в 2–3 раза повысить конверсию исходного углеводорода. Так, например, при температуре 150 °С за один час реакции содержание ЦГ-ола и ЦГ-она в продуктах окисления составляет 3.2 и 5.7% масс. соответственно, при конверсии ЦГ 9–10%, а селективности 88–90%. Основным побочным продуктом, образующимся при окислении ЦГ, является адипиновая кислота, которая была выделена из кубового остатка, оставшегося после вакуумной ректификации. Наибольшее влияние на параметры окисления ЦГ оказывает температура: при ее повышении с 125 до 150 °С конверсия возрастает с 0.6 до 8–10%. Повторное использование *N*-ГФИ не снижает его каталитической активности.

Другим направлением повышения эффективности окисления ЦГ является использование в качестве катализаторов процесса *N*-ГФИ совместно с солями металлов переменной валентности [1, 14]. Применение *N*-ГФИ с ацетатом кобальта (по сравнению с окислением в присутствии индивидуального *N*-ГФИ) при температуре 145 °С приводит к дополнительному повышению конверсии ЦГ на 30–40%, селективности образования ЦГ-ола и ЦГ-она с 88–90% до 94–97% (табл. 2). По-видимому, это связано с синергетическим эффектом между двумя компонентами катализатора, одной из причин которого может быть образование их промежуточных комплексов с компонентами системы [15].

Таблица 1. Жидкофазное окисления ЦГ, катализируемое *N*-ГФИ (давление 2.0 МПа, продолжительность реакции 60 мин)

Температура, °С	Содержание <i>N</i> -ГФИ, % масс.	Содержание в продуктах окисления, % масс.			Конверсия ЦГ, %	Селективность образования ЦГ-ола и ЦГ-она, %
		ЦГ-ол	ЦГ-он	побочные продукты		
125	1.50	0.2	0.2	0.2	0.6	66.7
130	1.50	0.2	0.6	0.2	1.0	80.0
135	1.50	0.6	0.8	0.5	1.9	73.7
140	1.50	2.9	2.7	0.5	6.1	91.8
145	1.50	3.2	4.5	0.8	8.5	90.6
145	0*	1.5	1.6	1.2	4.3	72.1
145	0**	1.2	1.1	1.2	3.5	65.7
145	0***	1.3	1.3	1.3	3.9	66.7
150	0.10	2.6	2.2	0.5	5.3	90.6
150	0.25	3.6	4.2	0.9	8.7	89.7
150	0.50	3.6	4.7	1.1	9.4	88.3
150	1.00	3.6	5.2	1.1	9.9	88.9
150	1.50	3.2	5.7	1.0	9.9	89.9

* В качестве катализатора использовался ацетат кобальта(II) (0.03% масс.).

** В качестве катализатора использовался стеарат кобальта(II) (0.03% масс.).

*** В качестве катализатора использовался нафтенат кобальта(II) (0.03% масс.).

Таблица 2. Жидкофазное окисление ЦГ, катализируемое *N*-ГФИ с добавкой (0.15% масс.) ацетата кобальта(II)

Температура, °С	Давление, МПа	Время, мин	Содержание <i>N</i> -ГФИ, % масс.	Содержание в продуктах окисления, % масс.			Конверсия ЦГ, %	Селективность образования ЦГ-ола и ЦГ-она, %
				ЦГ-ола	ЦГ-она	побоч. продуктов		
115	1.5	60	1.5	0.4	0.4	0.2	0.9	78.7
120	1.5	60	1.5	1.1	1.0	0.2	2.3	91.3
125	1.5	60	1.5	2.0	2.4	0.1	4.4	97.7
130	1.5	60	1.5	2.4	3.7	0.2	6.3	96.8
135	2.0	60	0.1	3.4	2.8	0.2	6.4	96.9
135	2.0	60	0.25	4.0	4.5	0.4	8.9	95.5
135	2.0	60	0.5	3.7	4.5	0.3	8.5	96.5
135	2.0	60	1	3.9	4.2	0.4	8.5	95.3
135	1.5	60	1.5	2.2	3.1	0.3	5.6	94.7
135	2.0	60	1.5	2.5	6.3	0.4	9.2	95.7
135	5.0	60	1.5	3.6	5.3	0.5	9.4	94.7
135	2.0	60	2	2.5	5.0	0.4	7.9	94.9
135	2.0	60	2.25	2.3	2.0	0.6	4.9	87.8
140	1.5	60	1.5	3.1	3.6	0.3	7.0	95.7
145	0.5	60	1.5	1.2	1.4	0.2	2.8	92.9
145	1.0	60	1.5	4.2	5.8	0.4	10.4	96.2
145	1.5	15	1.5	1.4	1.5	0.1	3.0	96.6
145	1.5	30	1.5	1.9	2.1	0.2	4.2	95.2
145	1.5	45	1.5	3.3	3.5	0.4	7.2	94.4
145	1.5	60	1.5	5.2	7.2	0.8	13.2	93.9
145	1.5	90	1.5	5.0	6.8	1.0	12.8	92.2

Таблица 2. Окончание

145	1.5	120	1.5	4.8	6.8	1.1	12.7	91.3
145	2.0	60	1.5	4.3	5.7	0.6	10.6	94.3
145	3.0	60	1.5	4.3	5.4	0.6	10.3	94.2
145	4.0	60	1.5	4.0	5.3	0.7	10.0	93.0
145	5.0	60	1.5	4.2	6.0	0.8	11.0	92.7
150	1.5	60	1.5	5.3	6.1	0.8	12.1	93.4

Как и в случае окисления ЦГ с использованием *N*-ГФИ, особое влияние на селективность и конверсию процесса оказывает температура, при этом соотношение кетона и спирта составляет примерно 1.3-1.5:1. Наибольшего содержания ЦГ-ола и ЦГ-она – 5.2 и 7.2% масс. соответственно удается достичь

за 60 мин окисления ЦГ при температуре 145 °С, давлении 1.5 МПа и массовом соотношении *N*-ГФИ: ацетат кобальта(II) 10:1. Селективность образования целевых продуктов при этом составляет около 94%. Материальный баланс процесса в данных условиях представлен в табл. 3.

Таблица 3. Материальный баланс окисления циклогексана (содержание *N*-ГФИ 1.5% масс., содержание ацетата кобальта(II) 0.15% масс., температура 135 °С, давление 2 МПа, время реакции 1 ч)

Компонент	Загружено		Получено	
	г	% масс.	г	% масс.
ЦГ	38.90	98.35	33.7	82.9
ЦГ-ол	-	-	2.1	5.2
ЦГ-он	-	-	2.9	7.2
Ацетат кобальта	0.06	0.15	0.1	0.1
<i>N</i> -ГФИ	0.60	1.50	0.6	1.5
Адипиновая кислота	-	-	0.2	0.6
Другие побочные продукты	-	-	0.1	0.2
Потери	-	-	0.9	2.2
Сумма:	39.60	100.00	40.7	100.0

Как известно, основной причиной низкой селективности окисления ЦГ в ЦГ-ол и ЦГ-он является то, что эти вещества в большей степени, чем ЦГ, способны к окислительным превращениям. По своей реакционной способности циклогексан, ЦГ-ол и ЦГ-он находятся в соотношении 1:40:27 [16]. Таким образом, для повышения конверсии ЦГ и селективности процесса необходимо выводить продукты окисления из зоны реакции. Предложенный А.Н. Башкировым и реализованный в промышленности метод окисления ЦГ с использованием борной кислоты [3, 16] позволяет повысить селективность и конверсию окисления ЦГ за счет того, что она связывает ЦГ-ол в сложные эфиры, не способные к дальнейшему окислению. Роль *N*-ГФИ при окислении ЦГ, по-видимому, заключается в том, что в ходе ряда последовательных реакций, как показано на рис. 2, ЦГ-ол превращается в ЦГ-он и, таким образом, снижа-

ется возможность дальнейшего превращения ЦГ-ола в адипиновую кислоту и ее эфиры. В результате, соотношение ЦГ-он:ЦГ-ол возрастает с 1:1-2 до 1.5:1.

Основываясь на известных представлениях о механизмах окисления ЦГ, катализируемого солями металлов переменной валентности [3] и углеводов в присутствии фталимидных катализаторов [10], химизм окисления ЦГ с использованием комплексного катализатора (*N*-ГФИ и ацетат кобальта(II)) можно представить следующим образом. В присутствии солей металлов переменной валентности, таких как Co(II), реакция окисления циклогексана не требует термического инициирования. При этом процесс инициирования, вероятнее всего, заключается в образовании радикального комплекса Co(III)OO• (реакция 1), который реагирует с *N*-ГФИ с получением *N*-оксифталимидного радикала (PINO•) (реакция 2):

Превращение ЦГ в продукты окисления протекает по радикально-цепному механизму путем повторяющихся циклов элементарных стадий, особенность которых в том, что участвующие в этих ре-

акциях свободные радикалы, в том числе и $\text{PINO}^\bullet$, регенерируются в пределах каждого цикла [15]. Схема окислительных превращений ЦГ представлена на рис. 2.

Рис. 2. Схема возможных превращений при окислении ЦГ в ЦГ-ол и ЦГ-он.

Образовавшийся радикал $\text{PINO}^\bullet$ (I) отрывает атом водорода от С-Н связи ЦГ (II) с образованием соответствующего циклогексильного радикала (III), который в присутствии кислорода превращается в пероксильный радикал (IV). Последний при взаимодействии с *N*-ГФИ превращается в циклогексилгидропероксид (V), разложение которого приводит к образованию продуктов реакции (VI, VII).

Одновременно с этим, *N*-оксифталимидный радикал $\text{PINO}^\bullet$ отрывает атом водорода от циклогексанола (VII) с образованием α -гидроксикарборадикала (VIII). Последний при взаимодействии с кислородом превращается в α -гидрокси- α -пероксирадикал (IX), который затем трансформируется в циклогексанон (VI) через промежуточное образование α -гидрокси-гидропероксида (X).

Возможность окисления ЦГ-ола в ЦГ-он в условиях реакции была подтверждена в серии экспериментов по окислению чистого ЦГ-ола в присутствии *N*-ГФИ при давлении воздуха 2 МПа и температуре 135 °С.

Высокая селективность (90-93%) образования ЦГ-ола и ЦГ-она, конверсия ЦГ (10-13%), умеренная температура, доступный катализатор дают основание считать, что данный метод окисления ЦГ в ЦГ-ол и ЦГ-он может представлять интерес для дальнейшего практического использования.

Список литературы:

1. Фурман М.С., Гольдман А.М. Производство циклогексанона и адипиновой кислоты окислением циклогексана. М.: Химия, 1967. 240 с.

Заключение

Изучено жидкофазное окисление циклогексана (ЦГ) в циклогексанол (ЦГ-ол) и циклогексанон (ЦГ-он) в отсутствие растворителя, катализируемое *N*-ГФИ, в интервале температур 115–150 °С воздухом под давлением в пределах 0.5–5.0 МПа. Найдены условия (температура 145 °С, давление воздуха 1.5 МПа, время реакции 1 ч), при которых с использованием *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ), по сравнению с ацетатом кобальта(II), конверсия ЦГ возрастает в 2-3 раза при селективности образования ЦГ-ола и ЦГ-она около 90%.

Окисление ЦГ в присутствии катализатора, модифицированного добавкой ацетата кобальта, позволяет дополнительно повысить конверсию ЦГ на 30-40%, а селективность образования целевых продуктов – до 93-95%. Обсужден механизм реакции. Высказано предположение, что *N*-ГФИ в процессе окисления ЦГ выполняет двойную роль – катализирует превращение ЦГ в ЦГ-ол и ЦГ-он и, с другой стороны, способствует превращению ЦГ-ола в ЦГ-он, тем самым существенно снижая образование адипиновой кислоты и ее эфиров – побочных продуктов реакции.

References:

1. Furman M.S., Goldman A.M. The production of cyclohexanone and adipic acid by oxidation of cyclohexane. Moscow: Khimiya Publ., 1967. 240 p. (in Russ.)

2. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 5. Три-Ятр / Редколл.: Зефиоров Н.С. (гл. ред.) и др. М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. 783 с.
3. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1988. 522 с.
4. Tong J., Li Zh., Xia Ch. Highly efficient catalysts of chitosan-Schiff base Co(II) and Pd(II) complexes for aerobic oxidation of cyclohexane in the absence of reductants and solvents II // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005. V. 231. P. 197–203.
5. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А., Мухаметшина Л.Ф. Способ получения циклогексанола: пат. 2420506 Рос. Федерация. № 2009138786/04; заявл. 20.10.2009; опубл. 10.06.2011, Бюл. № 16. 10 с.
6. Faraj M., Hile C.L. Sustained catalytic homogenous oxo-transfer oxidation of alkanes. Interaction of alkyl hydroperoxides with transition metal-substituted polyoxometalates // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987. № 9. P. 1487–1489.
7. Alfa Aesar Research Chemical Metals and Materials. A Johnson Matthey Company, 2008. 2741 p.
8. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. 55 с.
9. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: практическое руководство / Пер. Куплетской Н.Б. и Эпштейн Л.М. М.: Мир, 1985. 216 с.
10. Ishii Y., Sakaguchhi S., Iwahama T. Innovation of hydrocarbon oxidation with molecular oxygen and related reactions // *Adv. Synth. Catal.* 2001. V. 343. № 5. P. 393–427.
11. Курганова Е.А., Сапунов В.Н., Кошель Г.Н., Фролов А.С. Селективное аэробное окисление циклогексил- и втор-алкиларенов до гидропероксидов в присутствии *N*-гидроксифталимида // *Изв. академии наук. Сер. химическая.* 2016. № 9. С. 2115–2128.
12. Frolov A.S., Kurganova E.A., Koshel G.N., Sapunov V.N. Preparation of dimethyl-substituted cumene hydroperoxides // *Chimica Oggi – Chemistry Today.* 2015. V. 33. № 6. P. 54–61.
13. Соловьев М.Е., Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Кошель Г.Н., Фролов А.С. Анализ термодинамики реакции окисления этил- и изопропилбензола в присутствии *N*-гидроксифталимида с помощью квантово-химических расчетов // *Известия ВУЗов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 11. С. 35–37.
14. Shul'pin G.B. Metal-catalyzed hydrocarbon oxidations // *C. R. Chimie.* 2003. V. 6. P. 163–178.
15. Опейда И.А., Плехов А.Л., Куш О.В., Матвиенко А.Г. Комплексы *N*-гидроксифталимида и ацетата кобальта(II) в реакциях окисления алкиларенов
2. Chemical Encyclopedia: in 5 vols. V. 5. Tri-Yatr. Ed. Board: Zefirov N.S. (Editor-in-Chief) et al. Moscow: The Great Russian Encyclopedia, 1998. 783 p. (in Russ.).
3. Lebedev N.N. Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis. Moscow: Khimiya Publ., 1988. 522 p. (in Russ.).
4. Tong J., Li Zh., Xia Ch. Highly efficient catalysts of chitosan-Schiff base Co(II) and Pd(II) complexes for aerobic oxidation of cyclohexane in the absence of reductants and solvents II. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005; 231: 197-203.
5. Dzhemilev U.M., Khusnutdinov R.I., Shchadneva N.A., Mukhametshina L.F. Method of producing cyclohexanol: pat. 2420506 Russian Federation. No. 2009138786/04, filled 10/20/2009; publ. 06/10/2011. (in Russ.).
6. Faraj M., Hile C.L. Sustained catalytic homogenous oxo-transfer oxidation of alkanes. Interaction of alkyl hydroperoxides with transition metal-substituted polyoxometalates. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987; (9): 1487-1489.
7. Alfa Aesar Research Chemical Metals and Materials. A Johnson Matthey Company, 2008. 2741 p.
8. Tarasevich B.N. IR spectra of the main classes of organic compounds. Moscow: Moscow State University, 2012. 55 p. (in Russ.).
9. Nakanishi K. Infrared Absorption Spectroscopy: Practical. San Francisco (Calif.): Holden-Day, 1964. 233 p.
10. Ishii Y., Sakaguchhi S., Iwahama T. Innovation of hydrocarbon oxidation with molecular oxygen and related reactions. *Adv. Synth. Catal.* 2001; 343(5): 393-427.
11. Kurganova E.A., Sapunov V.N., Koshel G.N., Frolov A.S. Selective aerobic oxidation of cyclohexyl- and sec-alkylarenes to hydroperoxides in the presence of *N*-hydroxyphthalimide. *Russ. Chem. Bull.* 2016; 65(9): 2115-2128. DOI: 10.1007/s11172-016-1560-3
12. Frolov A.S., Kurganova E.A., Koshel G.N., Sapunov V.N. Preparation of dimethyl-substituted cumene hydroperoxides. *Chimica Oggi – Chemistry Today.* 2015; 33(6): 54-61.
13. Soloviev M.E., Kurgamiva E.A., Rummyantseva Yu.B., Koshel G.N., Frolov A.S. Analysis of the thermodynamics of the reaction of the oxidation of ethyl and isopropylbenzene in the presence of *N*-hydroxyphenylimide by means of quantum chemical calculations. *Izvestiya VUZov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* (Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology). 2013; 56(11): 35-37. (in Russ.).
14. Shul'pin G.B. Metal-catalysed hydrocarbon oxidations. *C. R. Chimie.* 2003; 6: 163-178.
15. Opeida I.A., Plekhov A.L., Kushch O.V., Matvienko A.G. Complexes of *N*-hydroxyphthalimide

молекулярным кислородом // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 7. С. 1223–1228.

16. Suresh A.K., Sharma M.M., Sridhar T. Engineering aspects of industrial liquid-phase air oxidation of hydrocarbons // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. P. 3958–3997.

and cobalt(II) acetate in the reactions of oxidation of alkylarenes with molecular oxygen. *Russ. J. Phys. Chem.* 2011; 85(7): 1119–1223.

16. Suresh A.K., Sharma M.M., Sridhar T. Engineering aspects of industrial liquid-phase air oxidation of hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000; 39: 3958–3997.

Об авторах:

Фролов Александр Сергеевич, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры «Общая и физическая химия» ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский проспект, д. 88). E-mail: frolovas.11@ystu.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0491-7452>, ResearcherID I-8533-2018.

Курганова Екатерина Анатольевна, доктор химических наук, профессор кафедры «Общая и физическая химия» ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский проспект, д. 88). E-mail: kurganovaeva@ystu.ru. ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0087-1784>, ResearcherID B-4021-2018.

Яркина Елизавета Михайловна, магистрант 2 года обучения, ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский проспект, д. 88).

Лебедева Нина Валентиновна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Общая и физическая химия» ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский проспект, д. 88). E-mail: lebedevanv@ystu.ru.

Кошель Георгий Николаевич, доктор химических наук, профессор кафедры «Общая и физическая химия» ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский проспект, д. 88). E-mail: koshelgn@ystu.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1020-4643>, ResearcherID I-7782-2017.

Каленова Александра Сергеевна, студентка 5 курса, ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский проспект, д. 88).

About the authors:

Aleksandr S. Frolov, Ph.D. (Chem.), Senior Lecturer, General and Physical Chemistry Chair, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskiy Pr., Yaroslavl 150023, Russia). E-mail: frolovas.11@ystu.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0491-7452>, ResearcherID I-8533-2018.

Ekaterina A. Kurganova, D.Sc. (Chem.), Professor, General and Physical Chemistry Chair, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskiy Pr., Yaroslavl 150023, Russia). E-mail: kurganovaeva@ystu.ru. ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0087-1784>, ResearcherID B-4021-2018.

Elizaveta M. Yarkina, Student, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskiy Pr., Yaroslavl 150023, Russia).

Nina V. Lebedeva, Ph.D. (Chem.), Associated Professor, General and Physical Chemistry Chair, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskiy Pr., Yaroslavl 150023, Russia). E-mail: lebedevanv@ystu.ru.

Georgiy N. Koshel, D.Sc. (Chem.), Professor, General and Physical Chemistry Chair, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskiy Pr., Yaroslavl 150023, Russia). E-mail: koshelgn@ystu.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1020-4643>, ResearcherID I-7782-2017.

Aleksandra S. Kalenova, Student, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskiy Pr., Yaroslavl 150023, Russia).

Для цитирования: Фролов А.С., Курганова Е.А., Яркина Е.М., Лебедева Н.В., Кошель Г.Н., Каленова А.С. Интенсификация процесса жидкофазного окисления циклогексана // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 4. С. 50–57.

For citation: Frolov A.S., Kurganova E.A., Yarkina E.M., Lebedeva N.V., Koshel G.N., Kalenova A.S. Intensification of the cyclohexane liquid phase oxidation process. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(4): 50–57. (in Russ.)