

УДК 547.473.3-314

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛКАПРОЛАКТОНОВ

* М.Ф.Аббасов, Н.А.Джафарова

**Институт нефтехимических процессов им.Ю.Г.Мамедалиева
Национальной АН Азербайджана,
AZ 1025 Баку, пр.Ходжалы, 30; e-mail: anipcp@dcacs.ab.az
Азербайджанский государственный нефтяной и промышленный университет
AZ 1010 Баку, пр. Азадлыг, 20; e-mail: jafarova-naxida@rambler.ru*

Разработан процесс жидкофазного окисления 2-алкил- и циклоалкилциклогексанонов аддуктом карбамида с 30 %-ным водным раствором пероксида водорода в присутствии соединений молибдена и уксусной кислоты на укрупненной установке получения капролактонов. Составлен сводный материальный баланс процесса. Установлено, что применение молибденсодержащего катализатора приводит к резкому снижению количества используемой кислоты.

Ключевые слова: алкилкапролактоны, алкилциклогексанон, ϵ -гексилкапролактон, окисление гексилциклогексанонов, аддукт карбамида с пероксидом водорода.

ВВЕДЕНИЕ

Лактоны с алкильными заместителями представляют значительный практический интерес в качестве биологически активных, лекарственных, душистых и ароматизирующих соединений [1,2].

Описанные в литературе способы получения лактонов осуществлены традиционно известными методами превращения дикарбоновых кислот и их ангидридов, циклизацией окси- и галоидпроизводных, или непредельных карбоновых кислот, окислением и циклизацией диолов и т.д. [3-5].

Наиболее перспективным и простым методом получения высших лактонов является окисление алифатических кислот [6] или алициклических кетонов [7,8]. Классическими реагентами, применяемыми при окислении кетонов или кислот, являются пероксикислоты в момент их образования из ангидридов или кислот (реакция Байера-Виллигера) или соли пероксикислот. При окислении циклононов, в том числе 2-алкилзамещенных, пероксиуксусной или пербензойной кислотой в момент образования их в

безводной среде, достигается высокий выход лактонов [9].

Отсутствие эффективных и технологически легко осуществимых процессов среди этих работ существенно ограничивает возможность их промышленной реализации.

С целью разработки эффективного процесса получения алкилзамещенного капролактона, ранее нами проведенные лабораторные и опытно-промышленные исследования по разработке процесса получения высших лактонов [10] показали, что требованиям селективного образования лактонов удовлетворяет метод жидкофазного окисления алкилзамещенных циклопентанонов аддуктом пероксида водорода с карбамидом в избытке муравьиной кислоты.

В настоящем сообщении изложены результаты опытной отработки процесса каталитического окисления алкилциклогексанонов в ϵ -алкил- ϵ -капролактоны в присутствии молибденовой каталитической системы, комплексом пероксида водорода с карбамидом в среде уксусной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья для получения алкилциклогексанонов по методу [11], использованы товарные α -олефиновые фракции с температурой кипения 40-140°C и 140-180°C, инициаторов – дитрет-бутилпероксид (катализатор А), трет-бутилпербензоат (катализатор С) и циклогексанон. Для проведения окисления полученного алкилциклогексанона взяты 30%-ный водный раствор пероксида водорода, карбамид, молибденовая синь, уксусная кислота и толуол для экстракции лактона.

Для проведения реакции окисления приготовлен аддукт карбамида и пероксида водорода (содержание активного кислорода 30-35%) по методу, описанному в [12].

Опытную отработку процесса получения ε -алкил- ε -капролактона, методику выделения его из оксидата и нахождение оптимальных условий проводили на примере 2-гексилзамещенного циклогексанона изучением влияния различных параметров на выход и состав продуктов реакции.

Процесс получения алкилкапролактонов проводили на примере окисления гексилциклогексанона на установке мощностью 4-5кг/ч (рис.1), которая включала узлы приготовления каталитического комплекса (1), реактор для получения комплекса пероксида водорода с карбамидом (2), эмалированный реактор окисления (3), эмалированный реактор экстракции и промывки (4), дозаторы для реагентов (5-9), нутч. фильтр (10), ректификационные колонны – атмосферная (16), вакуумная (17).

Окисление гексилциклогексанона проведено на установке со стационарным эмалированным реактором мешалочного типа с рубашкой (3), объемом реакционной зоны 80л., в котором необходимая температура реакции (30-70°C) поддерживается дымовым газом.

Для проведения процесса окисления из реактора (1) через дозатор подавали смесь каталитического комплекса в уксусной кислоте в реактор (3), включали мешалку и при той же температуре интенсивным перемешиванием, небольшими порциями добавляли комплекс пероксида водорода с карбамидом. После полного растворения комплекса реакционную смесь в течение получаса оставляли в спокойном состоянии, затем включали мешалку и малыми порциями подавали в реактор рассчитанное количество алкилциклогексанона, не допуская резкого повышения температуры в нем.

Продукты реакции вместе с катализатором выводили снизу реактора и подавали в реактор экстракции. Загрузив толуол (30-50% от объема оксидата) для экстрагирования образовавшегося лактона, перемешивали в течение 25-30 мин. и оставляли для расслоения на 30 мин. Экстракцию и промывку оксидата осуществляли при нормальных условиях. Нижний слой, состоящий из уксусной кислоты, катализатора и карбамида, подвергли очистке и отправляли на рециркуляцию. Верхний органический слой, состоящий в основном из толуола, лактона и не превращенного кетона, повторно экстрагировали толуолом. Толуольный экстракт лактона сперва промывали 5-10%-ным водным раствором гидрокарбоната натрия, потом водой и направляли в колонны (16,17) для фракционирования. Для этой цели использовали атмосферную (16) и вакуумную (17) колонны периодического действия. После атмосферной разгонки экстрагент (толуол) направляли в сборник толуола для повторного использования. Целевой продукт – ε -гексил- ε -капролактон собирался в емкость для готового продукта.

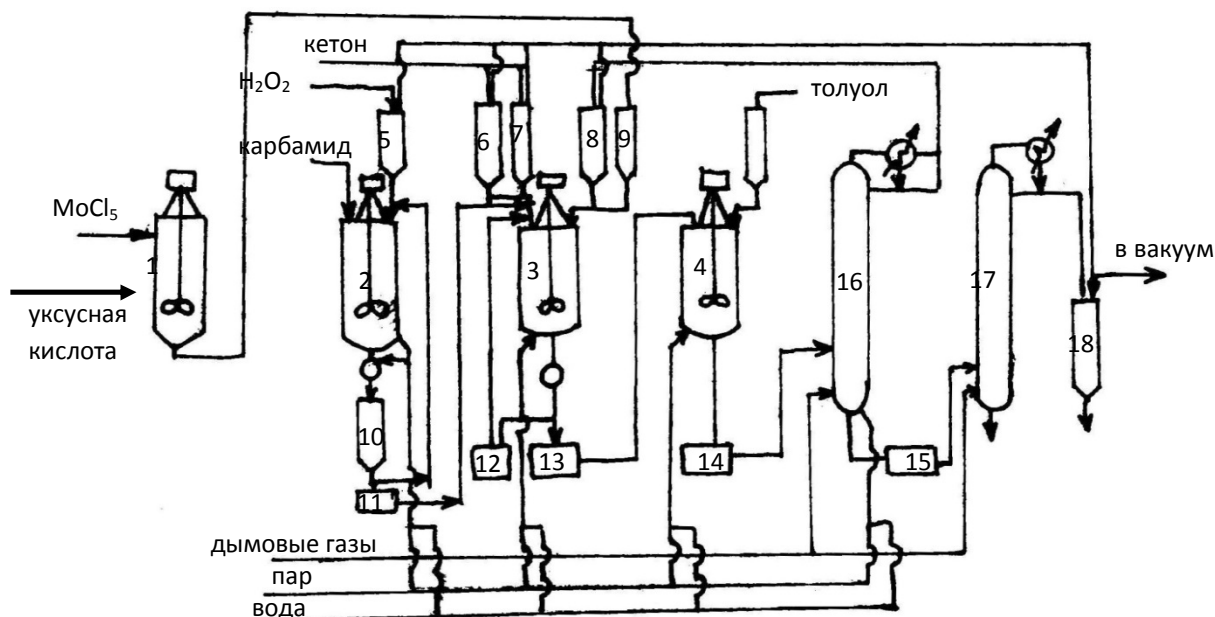


Рис.1. Принципиальная технологическая схема укрупненной установки процесса получения ϵ -гексил- ϵ -капролактона.

1 – реактор для приготовления катализатора, 2 – реактор для получения комплекса пероксида водорода с карбамидом; 3 – реактор окисления; 4 – реактор экстракции и промывки; 5-9 – дозаторы; 10 – нутч.фильтр, 11-15 – емкости, 16 – атмосферная ректификационная колонка, 17 – вакуумная ректификационная колонна, 18 – приемник.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью получения соответствующих лактонов высокой степени чистоты процесс окисления следует проводить в условиях, обеспечивающих практически полную конверсию алкилциклогексанона, поскольку в противном случае создаются определенные трудности при разделении непрореагировавшего исходного алкилкетона и продукта методом ректификации из-за близости их температур кипения. С целью снижения потерь лактона и получения целевого продукта с высоким выходом и степенью чистоты отработывалась методика выделения его из оксидата. В результате проведенных исследований установлено, что наиболее полное извлечение лактона из оксидата достигается при трехкратном экстрагировании оксидата толуолом (50;30;20 % от объема оксидата).

Анализ состава оксидата и целевого лактона провели йодометрическим, перманганатометрическим методами и опреде-

лением кислотного числа. Полученные лактоны, выделенные из оксидата после повторной перегонки, охарактеризованы ИК-, ЯМР-, ^1H - и хромато-масс-спектроскопическими методами анализа.

ГЖХ-анализы проводили на хроматографе “Цвет-500М” с длиной колонки 2м, диаметром 3 мм, неподвижной фазой – полиэтиленгликольсукцинатом (ПЭГС) 10% на хромосорбе W. Детектор пламенно-ионизационный. Скорость газ-носителя гелия 30 мл/мин. Температура колонки 120-160 $^{\circ}\text{C}$, температура испарителя 280 $^{\circ}\text{C}$.

ИК спектроскопический анализ осуществляли на приборе “Bruker” в диапазоне 400-4000 cm^{-1} .

Спектры ЯМР ^1H снимали при комнатной температуре в растворах четыреххлористого углерода и дейтероацетона на “Bruker-AM-300”.

Физико-химические показатели синтезированных лактонов следующие:

ϵ -н-гексил- ϵ -капролактон: $t_{\text{кип}}$ 152-153°C/0.27кПа, n_D^{20} -1.4630, d_4^{20} -0.9540, MR_D -57.15 (56.72), 2-циклогексил- ϵ -капролактон: $t_{\text{кип}}$ 146-148°C/0.27кПа, n_D^{20} -1.5185, d_4^{20} -1.0814, MR_D -54.95 (54.57).

Полученный целевой гексилкапролактон соответствует ТУ. На основе полученных результатов составлен материальный баланс процесса (табл.1).

В результате проведенных опытов, прежде всего установлена принципиальная возможность осуществления процесса окисления 2-гексилциклогексанона с полу-

чением ϵ -гексилкапролактона комплексом пероксида водорода с карбамидом в присутствии гомогенных молибденсодержащих катализаторов в среде уксусной кислоты позволяет заменить более дорогостоящую муравьиную кислоту на уксусную, а также воздерживаться от использования хладоагентов. В свою очередь уменьшение количества кислоты по сравнению с известным методом упрощает технологию выделения целевого продукта и утилизацию используемой кислоты.

Таблица 1. Сводный материальный баланс получения гексилкапролактона на укрупненной установке

Наименование	Гексилкапролактон	
	Масса, кг	В процентах, %
Взято:		
2-гексилциклогексанон	11.2	38.58
комплекс пероксида водорода с карбамидом	11.5	39.61
уксусная кислота	0.72	2.48
еолуол	5.6	19.29
пентахлорид молибдена	0.01	0.04
Итого:	29.03	100.0
Получено:		
2-гексилциклогексанон (возврат)	1.2	4.13
ϵ -гексил- ϵ -капролактон	10	34.45
кислотный слой	11.2	38.58
толуол	5.0	17.22
остаток	1.0	3.44
потери	0.63	2.18
Итого:	29.03	100

ЛИТЕРАТУРА

1. Даев Н.А., Скворцова Н.И. Химия и технология душистых веществ и эфирных масел. Труды ВНИИСНДВ. 1968, вып.8. 382 с.
2. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Ч.1. М.: Медицина, 1978. 622с.
3. Реакции и методы исследования органических соединений. М.: Госхимиздат, 1961, с.38
4. Разин В.В., Макарычев Ю.А., Золотарев Р.Н. 7-фенилбицикло-[3.1.1]-гептан-6,7-карболактон. // ЖОрХ, 1998, т.34, вып.10, с.1568.
5. Касьян Л.И., Оковитый С.И., Бомбушкарь М.Ф., Дрюк В.Г.

- Эпокси́дирование стереоизомерных замещенных норборненов. Кинетические и теоретические исследования. // ЖОрХ, 2000, 36, №2, с. 218-225.
6. Троянский Э.И., Свитанько И.В., Никишин Г.И. Прямое окисление алкановых кислот в лактоны. // Изв. АН СССР, сер.хим.,1982, №10, с.2318-2325
 7. Пат.6562984, США, 2003. Lactonization process. / Synthon B.V., Peters T.H.A., Picha T., Limmens J.M. Оpubл. РЖХ, 2004, 2, 19.0.76П.
 8. Аббасов М.Ф., Алимарданов Х.М., Сулейманова Э.Т. Каталитические превращения алкил- и циклоалкилцикланонов в лактоны. // Журн.прикл. химии, 1997, т.70, вып.4, с.648-655.
 9. Кацуки Т. Асимметрическое окисление по Байеру-Виллигеру: управление стереоселективными требованиями. // Известия РАН, сер.хим., 2004, 9, с.1784.
 10. Аббасов М.Ф., Сулейманова Э.Т., Велиев Ф.Г., Джафарова Н.А. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2008, № 3-4, с. 264-268.
 11. Аббасов М.Ф. Исследование реакции свободнорадикального присоединения н-гексена-1 к циклогексанону на установке непрерывного действия. //Азерб.химич. журнал.1999, №2. с. 32-36.
 12. А.с.1132508 СССР. Способ получения δ-лактонов оксикаприновой и оксилариновой кислот.// Мехтиев С.Д., Сулейманова Э.Т., Аббасов М.Ф. и др.

REFERENCES

1. Daev N.A., Skvorcova N.I. *Himija i tehnologija dushistyh veshhestv i jefirnyh masel*. [Chemistry and technology of aromatic compounds and essences]. Moscow, 1968, v.8, 382 p.
2. Mashkovskij M.D. *Lekarstvennye sredstva* [Medical drugs]. Moscow, Medisina Puble, 1978. 622 p.
3. *Reakcii i metody issledovanija organicheskikh soedinenij* [Reactions and methods of analysis of organic compounds]. Moscow, Goshimizdat Puble, 1961, p.38.
4. Razin V.V., Makarychev Ju.A., Zolotarev R.N. 7-phenylbicyclo-[3.1.1]-heptan-6,7-carbolacton. *Zhurnal Organicheskoi Khimii - Russian Journal of Organic Chemistry*. 1998, vol.34, no.10, pp.1568.
5. Kas'jan L.I., Okovityj S.I., Bombushkar' M.F., Drjuk V.G. Epoxydation of stereo-isomer-substituted norbornens. Kinetic and theoretical studies. *Zhurnal Organicheskoi Khimii - Russian Journal of Organic Chemistry*. 2000, vol.36, no.2, pp. 218-225.
6. Trojanskij Je.I., Svitan'ko I.V., Nikishin G.I. Direct oxidation of alkan acids into lactones. *Izv. AN CCCP, Ser.Him - Russian Chemical Bulletin* 1982, no.10, pp.2318-2325. (In Russian).
7. Synthon B.V., Peters T.H.A., Picha T., Limmens J.M. Lactonization process Pat. 6562984, USA, 2003.
8. Abbasov M.F., Alimardanov H.M., Sulejmanova Je.T. Catalytic conversions of alkyl- and cycloalicyclanons into lactones. *Zhurnal Prikladnoi Khimii - The Russian Journal Of Applied Chemistry*. 1997, vol.70, no.4, pp.648-655.
9. Kasuki T. Asymmetric oxidation after Bayer-Willieger: control over stereo-selective requirements. *Izv. RAN, Ser.Him - Russian Chemical Bulletin*. 2004, no.9, pp.1784. (In Russian).
10. Abbasov M.F., Sulejmanova Je.T., Veliev F.G., Dzhafarova N.A. *Processy neftehimii i neftepererabotki - Processes of Petrochemistry and Oil Refining*, 2008. № 3-4. С. 264-268. (In Azerbaijan).
11. Abbasov M.F. Research into reaction of free-radical addition of hexen-1 to cyclohexanon on a continuous operation plant. *Azerb. Kimya Jurnalı - Azerb.Chem.Journal*. 1999, no.2, pp. 32-36. (In Azerbaijan).
12. Mehtiev S.D., Sulejmanova Je.T., Abbasov M.F. i dr. Obtaining of δ-lactones of oxicaprine and oxilaurin acids. Pat. USSR. 1132508.

DEVELOPMENT OF ALKYLCAPROLACTONES PRODUCTION PROCESS

**M.F.Abbasov, N.A.Jafarova*

**Institute of Petrochemical Processes named after. Yu.Mamedaliyev
Khojali pr., 30, Baku AZ1025, Azerbaijan Republic; e-mail: anipcp@dcacs.ab.az
Azerbaijan State University of Oil and Industry
Azadlig ave., 20, AZ 1010 Baku, Azerbaijan Republic; e.mail: jafarova-naxida@rambler.ru*

The process of liquid phase oxydation of 2-alkyl and cycloalkylcyclohexanones by adduct of karbamid with 30% water solution of hydrogen peroxyde in the presence of molybdenum compounds and acetic acid on an integrated plant for caprolactone production has been developed and a concolidated material balance of the process made. It revealed that the use of molybdenium-containing catalyst leads to sharp lowering of acid amount.

Keywords: *alkylcaprolactones, alkylcyclohexanon, g-hexilcaprolacton, oxidation of hexillihexasanon, adduct of carbamid with hydrogen peroxyde.*

ALKILKAPROLAKTONLARIN ALINMASI PROSESİNİN İŞLƏNMƏSİ

**M.F.Abbasov, N.Ə.Cəfərova*

**AMEA Y.H.Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutu
Az 1025 Bakı, Xocalı prospekti, 30; e-mail: anipcp@dcacs.ab.az
Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti
AZ 1010, Azadlıq pr., 20; e-mail: jafarova-naxida@rambler.ru*

Hidrogen peroksidin 30%-li sulu məhlulunun karbamid adduktu ilə 2-alkil- və tsikloalkiltsikloheksanonların molibden birləşmələri və sirkə turşusu iştirakında, maye fazalı oksidləşmə prosesi nəticəsində irihəcmli qurğuda kaprolaktonların alınmasının əsasları işlənmişdir. Prosesin uyğun material balansı hazırlanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, molibdentərkibli katalizatorların istifadəsi turşunun miqdarının kəskin azaldılmasına imkan yaradır.

Açar sözlər: *alkilkaprolakton, maye fazalı oksidləşmə, heksiltsikloheksanon, hidrogen peroksidin karbamidlə adduktu, irihəcmli istehsal prosesi.*

Поступила в редакцию 21.01.2016.