

А. А. Гайфуллин, С. Н. Тунцева, Р. А. Гайфуллин,
Х. Э. Харлампи

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРОКСИДА ЦИКЛОГЕКСАНОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРОКСИДСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

Ключевые слова: сточные воды, пероксид водорода, циклогексанон, пероксид циклогексанона.

Представлен способ утилизации пероксида водорода из сточных вод, основанный на получении товарного продукта – пероксида циклогексанона, широко используемого в качестве инициатора полимеризации ненасыщенных полиэфирных смол. Исследованиями установлено, что при взаимодействии циклогексанона с пероксидом водорода в среде сточных вод, содержащих низкомолекулярные органические кислоты, образуется пероксидное производное циклогексанона - 1,1'-дигидроксициклогексилпероксид.

Keywords: sewage, hydrogen peroxide, cyclohexanone, cyclohexanone peroxide.

The way of utilization of hydrogen peroxide from the sewage to production the commodity product of cyclohexanone peroxide widely used as the initiator of polymerization of nonsaturated polyester resins is presented. It is established that at interaction between cyclohexanone and hydrogen peroxide in the sewage medium containing low-molecular organic acids the peroxide derivative of cyclohexanone - 1,1-dihydroxycyclohexylperoxid is formed.

Введение

На стадии окисления этилбензола производства стирола и оксида пропилена при отмывке оксидата от катализатора и органических кислот образуется локальный сток, содержащий пероксид водорода и гидропероксид этилбензола (ГПЭБ). Суммарная концентрация пероксидов в стоке достигает 1,4 моль/л или 48 г/л в пересчете на пероксид водорода. При этом концентрация H_2O_2 на порядок превышает концентрацию ГПЭБ. Пероксидсодержащие стоки плохо поддаются биологической очистке, поэтому их утилизируют методом сжигания.

Нами разработан эффективный способ разложения пероксидов, содержащихся в сточных водах [1, 2]. Однако, проблема утилизации пероксидсодержащих сточных вод не должна сводиться только к методам их деструкции. Необходим и поиск рациональных способов утилизации, обеспечивающих наряду с природо-охранными требованиями и возможность полезного использования пероксидных соединений с получением товарной продукции.

Перспективным в плане утилизации пероксида водорода, содержащегося в сточных водах, представляется применение его в качестве исходного сырья для получения органических и неорганических пероксидных соединений.

Количество опубликованных работ по вопросам синтеза пероксидных соединений с использованием H_2O_2 в периодической литературе весьма обширно. Обобщения исследований по данным вопросам приведены в работах [3-16].

Кислотный характер пероксида водорода делает возможным замещение в нем одного или обоих атомов водорода кислотными, алкильными, арильными или другими радикалами, а также металлом. В результате образуются органические и неорганические производные пероксида водорода [8-11].

Анализ методов синтеза на основе пероксида

водорода показал [13], что в большинстве случаев используется высоко-концентрированный раствор H_2O_2 , а синтезы проводятся в присутствии минеральных кислот и щелочей или в среде органического растворителя. В отдельных случаях требуется сложная технология выделения пероксидов из реакционной среды. Указанные особенности синтеза делают эти методы неприемлемыми в целях утилизации пероксида водорода из сточных вод производства СОП.

Использование стоков в качестве вторичного материального ресурса, содержащего пероксид водорода, наиболее доступно для получения практически нерастворимых в воде и легко отделяемых из водной среды пероксидных соединений, для получения которых используется раствор пероксида водорода с низкой концентрацией 3-5%.

Опубликованные в литературе [6-13] методы синтеза пероксидных соединений на основе H_2O_2 позволяют выбрать наиболее доступный для практических целей способ утилизации пероксида водорода путем синтеза на его основе таких пероксидных соединений, как пероксид кальция и пероксид циклогексанона. Ранее мы показали возможность синтеза пероксида кальция на основе пероксидсодержащих сточных водах производства СОП [17]. Настоящее исследование посвящено получению пероксида циклогексанона (ПЦГ).

Экспериментальная часть

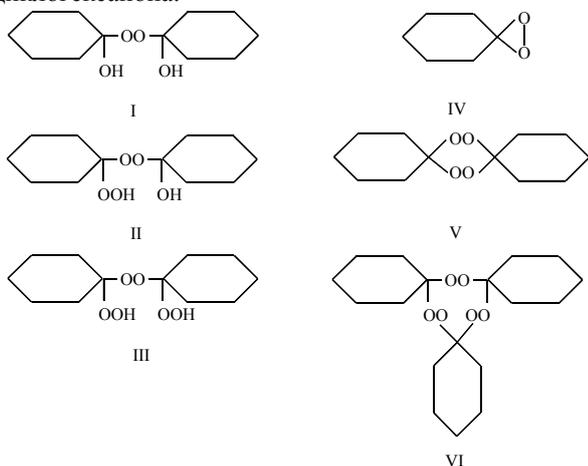
В работе использовали образцы реальных сточных вод производства СОП с концентрацией пероксидов 1,0 моль/л (3,4 % мас. в пересчете на H_2O_2) и значением pH 2,7, циклогексанон ГОСТ 24615-81, H_2O_2 ГОСТ 177-88 (медицинский).

Процесс проводили в термостатируемом реакторе с мешалкой. Концентрацию пероксидов определяли методом йодометрического титрования. Перемешивание и термостатирование продолжали до прекращения расхода пероксида водорода на

реакцию. Затем кристаллы пероксида циклогексана отделяли на фильтре, промывали небольшим количеством воды и сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянного веса.

Обсуждение результатов

При окислении циклогексана пероксидом водорода образуется ряд пероксидных производных циклогексана.



В работах [18-21] детально изучена роль основных факторов в реакции циклогексана с водным раствором пероксида водорода с целью определения условий синтеза индивидуальных соединений 1,1'-дигидроксициклогексилпероксида (I), 1-гидрокси-1'-гидропероксициклогексилпероксида (II) и 1,1'-дигидропероксициклогексилпероксида (III), как наиболее активных инициаторов полимеризации.

Согласно литературным данным, одни и те же исходные вещества – циклогексанон (ЦГ) и пероксид водорода - в нейтральной среде, несмотря на шестикратный избыток пероксида водорода относительно стехиометрии, дают 1,1'-дигидроксициклогексилпероксид, в присутствии минеральных кислот (азотной, серной, соляной) - 1-гидрокси-1'-гидропероксициклогексилпероксид (в слабодиссоциирующей среде) или 1,1'-дигидропероксициклогексилпероксид (в сильноокислой среде). Варьируя условия синтеза - кислотность среды и мольное соотношение H_2O_2 и циклогексана, можно получить смеси пероксидных производных циклогексана.

Исследуемые сточные воды содержат пероксид водорода и имеют кислую реакцию среды (pH=2,7), обусловленную присутствием в воде органических кислот – муравьиной, уксусной, пропионовой и бензойной.

В литературе мы не нашли данных о синтезе пероксидов циклических кетонов в водной среде в присутствии низкомолекулярных органических кислот. Имеются лишь сведения о синтезе циклического пероксида циклогексана в среде уксусной кислоты [22] и гем-дигидропероксициклододеканона при обработке циклододеканона в среде пропионовой или муравьиной кислот пероксидом водорода [9].

В связи с этим представляло интерес оценить перспективность использования сточных вод в качестве источника пероксида водорода для синтеза пероксидных производных циклогексана.

Первая серия опытов была посвящена изучению влияния мольного соотношения H_2O_2 :ЦГ на конверсию пероксида водорода и характеристические показатели получаемого пероксидного соединения. Результаты опытов приведены на рисунке 1 и в таблице 1.

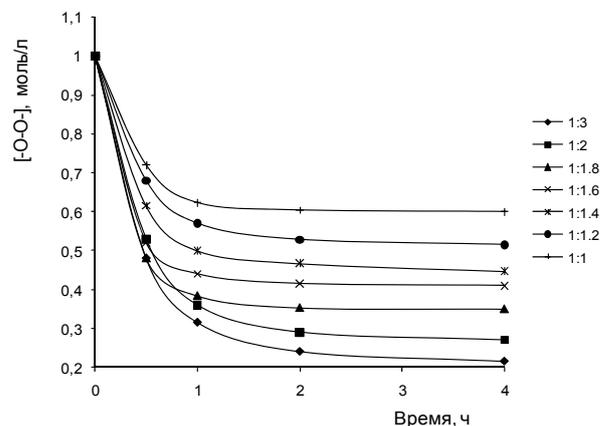


Рис. 1 – Влияние мольного соотношения H_2O_2 :ЦГ на конверсию H_2O_2 ($t=20^\circ C$)

Из экспериментальных данных видно, как по мере увеличения мольного отношения увеличивается и конверсия пероксида водорода, достигая своего максимального значения при соотношении H_2O_2 :ЦГ = 1:3. При этом максимальная степень превращения пероксида водорода в каждом отдельном опыте достигается в течение двух часов.

Следует отметить, что в пределах соотношений H_2O_2 :ЦГ = 1:1-2 в результате реакции получался твердый кристаллический продукт, легко отделяемый от реакционной смеси, в то время как при соотношении реагентов H_2O_2 :ЦГ = 1:3 продукт представлял собой маслянистую массу, которая после выделения из реакционной смеси, промывки водой и осушки приобретала кристаллическую структуру. Образование маслянистого продукта в ходе синтеза является результатом растворения получаемого пероксида циклогексана в избыточном количестве циклогексана.

Качественные характеристики продукта синтеза приведены в таблице 1.

При анализе табличных данных был обнаружен интересный факт. Независимо от мольного соотношения реагентов во всех опытах полученный продукт имел близкие значения показателей по содержанию активного кислорода – $O_{акт}$, температуре плавления – $t_{пл}$, и молярной массе.

Это обстоятельство приводит к выводу о том, что в исследованном интервале соотношений H_2O_2 :ЦГ образуется один и тот же продукт. Сопоставление качественных характеристик полученного продукта с качественными харак-

теристиками пероксидных производных циклогексанола, приведенными в литературе, дало основание предположить, что пероксидный продукт, синтезированный на основе сточной воды, представляет собой 1,1'-дигидроксициклогексилпероксид.

Таблица 1 – Влияние мольного соотношения реагентов на конверсию H_2O_2 и характеристику продукта ($[-O-O-]_0 = 1,0$ моль/л, $pH = 2,7$, $t=20^\circ C$, $\tau = 2$ час)

№ п/п	Мольное соотношение H_2O_2 :ЦГ	Конверсия H_2O_2 , %	Показатели пероксида циклогексанола		
			$O_{акт}$, %	$t_{плав}$, $^\circ C$	Молярная масса
1	1,0:1,0	30,3	6,9	68,3	231,3
2	1,0:1,2	41,5	6,8	69,1	230,1
3	1,0:1,4	49,6	6,8	68,7	228,9
4	1,0:1,6	51,7	6,9	70,2	229,5
5	1,0:1,8	57,9	7,0	70,0	228,7
6	1,0:2,0	73,2	6,9	69,7	230,4
7	1,0:3,0	77,4	6,8	68,4	227,9

По данным литературных источников [18-20] 1,1'-дигидроксициклогексилпероксид это белый кристаллический продукт с молярной массой 230, температурой плавления $68-70^\circ C$ и содержанием активного кислорода 6,9%. Его получают строго в условиях нейтральной среды при продолжительности синтеза 10-12 часов и мольном соотношении реагентов H_2O_2 : ЦГ = 1:2.

Синтезированный нами продукт был получен в условиях кислой среды и продолжительности синтеза 2 часа. В связи с этим, возникла необходимость в дополнительных доказательствах справедливости предположения, что в кислой среде, обусловленной присутствием в сточных водах органических кислот, как и в нейтральной, получается 1,1'-дигидроксициклогексилпероксид.

Одним из наиболее универсальных методов идентификации функциональных групп и химических соединений является метод ИК-спектроскопии. Мы использовали его для подтверждения идентичности образцов пероксида циклогексанола, синтезированных в различных условиях.

1,1'-Дигидроксициклогексилпероксид получали по методике, опубликованной в [13]. Синтез вели в нейтральной среде, при мольном соотношении H_2O_2 :ЦГ = 1:2, температуре $20^\circ C$ в течение 10 часов. Источником пероксида водорода служил 3%-ый раствор H_2O_2 в дистиллированной воде. В качестве второго образца был использован продукт, полученный в первой серии экспериментов (опыт № 6 табл. 1).

На рисунке 2 приведены ИК-спектры образцов пероксида циклогексанола. Полное совпадение полос поглощения в ИК-спектрах свидетельствует об идентичности вещества образцов.

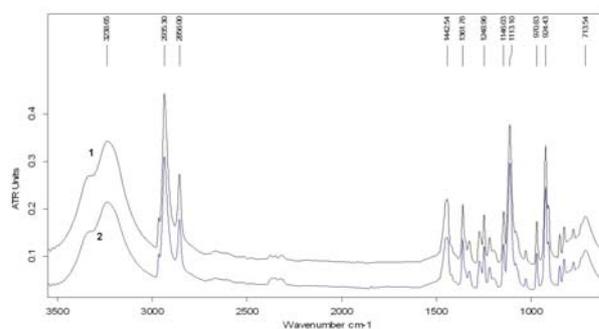


Рис. 2 - ИК – спектры образцов пероксида цикло-гексанола: 1 – ИК-спектр образца, полученного в среде сточных вод, 2 – ИК-спектр 1,1'-дигид-роксициклогексилпероксида, синтезирован-ного по методике [13]

Отметим также, что ИК - спектры исследованных образцов пероксида циклогексанола имеют сходство с ИК спектром 1,1'-дигидроксициклогексилпероксида, приведенным в работе [20].

Таким образом, применение метода ИК-спектроскопии позволило установить, что продуктом взаимодействия циклогексанола с пероксида водорода в среде сточных вод является 1,1'-дигидроксициклогексилпероксид.

Сопоставляя условия синтеза 1,1'-дигидроксициклогексилпероксида, описанные в литературе (нейтральная среда, продолжительность 10-12 часов), с условиями синтеза в среде сточных вод ($pH=2,7$, продолжительность 2 часа) можно заключить, что условия синтеза различаются по продолжительности и кислотности среды. В чем причины такого, что в различных условиях проведения синтеза получается один и тот же продукт? Для ответа на этот вопрос мы провели исследования, целью которых было определить влияние примесей, содержащихся в сточной воде, на синтез пероксида циклогексанола. Состав примесей сточных вод приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Состав примесей сточной воды

Примеси	% мас.
Окись пропилена	0,1
Муравьиная кислота	0,75
Метилэтилкетон	0,26
Уксусная кислота	0,68
Пропионовая кислота	0,13
Пропиленгликоль	0,3
Этилбензол	0,07
Метилфенилкарбинол	0,28
Ацетофенон	0,19
Бензойная кислота	0,12

Влияние отдельных компонентов проверяли на искусственных смесях, приготовленных путем разбавления 30%-го H_2O_2 в дистиллированной воде. В полученный 3%-ый раствор пероксида водорода вводились исследуемая добавка и расчетное количество циклогексанола,

обеспечивающее мольное соотношение $H_2O_2:ЦГ=1:2$.

Концентрация добавок в реакционной смеси соответствовала их концентрации в сточной воде. Реакцию проводили при перемешивании реакционной массы и температуре $20^\circ C$. Продолжительность реакции составляла 2 часа.

Исследованиями установлено, что примеси нейтрального характера не влияют на ход синтеза пероксида циклогексанона. Существенное влияние на скорость и глубину превращения пероксида водорода оказывают муравьиная, уксусная и пропионовая кислоты. На рисунке 3 показано влияние органических кислот на конверсию пероксида водорода.

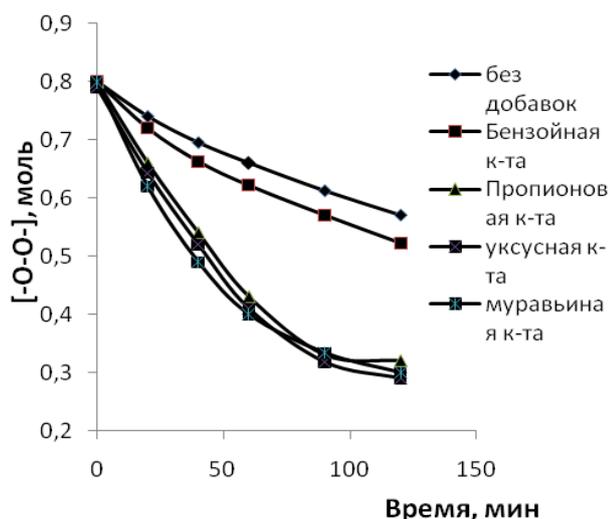
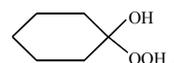


Рис. 3 - Влияние кислот на конверсию H_2O_2 (модельная реакция) $H_2O_2:ЦГ=1:2$, $t=20^\circ C$

Результаты экспериментальных исследований свидетельствуют, что органические кислоты в пределах их концентраций в сточной воде влияют на кинетику процесса, но не влияют на структуру получаемого ПЦГ. В то время как минеральные кислоты влияют как на кинетику, так и на строение ПЦГ.

Известно [20], что первичным продуктом взаимодействия циклогексанона с H_2O_2 является 1-оксициклогексилперекись:

Таблица 3 - Влияние концентрации пероксидов в сточной воде на выход ПЦГ ($t = 20^\circ C$, $[-OO-]:[ЦГ] = 1:2$, $\tau = 2$ часа)

Показатели	[-O-O-], моль/л				
	0,73	0,8	0,98	1,18	1,41
Кислотность среды, г-экв/л	0,15	0,21	0,25	0,29	0,31
Выход продукта, % от теоретического	-	56,6	68,8	69,7	70,3
Содержание $O_{акт}$, %	-	6,8	6,8	6,9	7,0
Выход ПЦГ, кг с $1 м^3$ стока	-	104,1	153,5	187,2	225,7
Вид продукта	в виде масла	кристаллический	кристаллический	кристаллический	кристаллический

Сточные воды с концентрацией пероксидов 0,8 моль/л и более пригодны для синтеза пероксида циклогексанона. Расчетами установлено, что с $1 м^3$ стока содержащего 0,8-1,4 моль/л пероксидов можно

В зависимости от кислотности среды, создаваемой минеральными кислотами, этот продукт может превращаться в другие пероксидные производные циклогексанона.

Согласно [18] синтез пероксидных производных циклогексанона с большей пероксидацией протекает с участием ионов водорода H^+ .

В связи с этим органические кислоты, содержащиеся в стоке, имея низкую степень диссоциации, не могут выступать в роли источника протонов хотя и создают требуемую кислотность среды (0,15-0,31 г-экв/л), необходимую для получения пероксидных производных циклогексанона с более высокой степенью пероксидации.

Увеличение скорости образования 1,1'-дигидроксициклогексилпероксида в присутствии органических кислот можно объяснить предполагая, что органические кислоты с циклогексаном образуют водородные связи, которые ослабляют карбонильную связь в циклогексаноне, что облегчает присоединение H_2O_2 к связи $C=O$. Специально проведенное исследование методом ИК-спектроскопии подтвердило вероятность образования водородных связей между циклогексаном и органическими кислотами.

Представляло интерес определить минимальную концентрацию пероксидов в сточной воде, достаточную для проведения синтеза. С этой целью было исследовано 5 образцов сточных вод с концентрацией пероксидов 0,73; 0,8; 0,98; 1,18; 1,41 моль/л. Опытные данные приведены в таблице 3.

Эксперимент показал, что на сточной воде, содержащей наименьшую концентрацию пероксидов (0,73 моль/л), получается продукт в виде масла не кристаллизующийся продолжительное время.

получить от 104 до 225 кг ПЦГ. Для практической реализации можно рекомендовать использование сточных вод с концентрацией пероксидов 1,0 моль/л и более.

Литература

1. Р.А. Гайфуллин, Т.Н. Преображенская, А.А. Гайфуллин, Х.Э. Харлампиди, Вестник Казанского технол. ун-та, 6, 84-88 (2008)
2. Р.А. Гайфуллин, Т.Н. Преображенская А.А. Гайфуллин, Х.Э. Харлампиди, Вестник Казанского технол. ун-та, 6, 89-93 (2008)
3. Химия и технология перекиси водорода. Под ред. Г.А. Серышева. Химия, Ленинград, 1984. 200 с.
4. У. Шамб, Ч. Сеттерфелд, Р. Вентвор, Перекись водорода: Пер. с англ. Иностранная литература, Москва, 1958. 578 с.
5. Перекись водорода и перекисные соединения. Под ред. М.Е. Позина. Гос. Науч.-Тех.-Издат, Ленинград. 1951. 476 с
6. И.И. Вольнов, Перекиси, надперекиси и озониды щелочных и щелочноземельных металлов. Наука, Москва, 1983. 135 с.
7. И.И. Вольнов, Современные воззрения на природу неорганических перекисных соединений. Знание, Москва, 1977. 63 с.
8. И.И. Вольнов, Перекисные соединения щелочноземельных металлов. Наука, Москва, 1983. 135 с.
9. В.Л. Антоновский Органические перекисные инициаторы. Химия, Москва, 1972. 448 с.
10. В. Карножицкий Органические перекиси Пер. с франц., Иностранная литература, Москва, 1961. 156 с.
11. Э. Дж. Хавкинс Органические перекиси, их получение и реакции: Пер. с англ., Химия, Москва, 1964. 584 с.
12. В.Л. Антоновский, С.Л. Хурсан, Физическая химия органических пероксидов. ИКЦ «Академкнига», Москва 2003. 391 с.
13. А.И. Рахимов Химия и технология органических перекисных соединений. Химия, Москва, 1979. 392 с.
14. Davies A.G, Organic Peroxides. Butterworths, London, 1961. 215p,
15. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. Под ред. Н.М. Эмануэля. Химия, Москва, 1969. 496 с.
16. Неорганические перекисные соединения. Под ред. И.И. Вольнова. Наука, Москва, 1975. 212 с.].
17. А.А. Гайфуллин, Т.Н. Преображенская, Р.А. Гайфуллин, Х.Э. Харлампиди, Вестник Казанского технол. ун-та, 1, 238-243 (2010)
18. В.Л. Антоновский, А.Ф. Нестеров, О.К. Ляшенко, ЖПХ, 40, 2555-2561 (1967)
19. В.Л. Антоновский А.Ф. Нестеров, Х.В. Цубина, И.М. Альшиц. В сб. «Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления». Под ред. Н.М. Эмануэля. Химия, Москва, 1969. 495 с.
20. M.Kharasch, G. Sosnovsky, J. Org. ch., 23, 1322-1326, (1958).
21. В.Л. Антоновский, Химическая промышленность 7, 496-499 (1964).
22. Пат. Франции 1163205 (1958).

© **А. А. Гайфуллин** - канд. техн. наук, доцент каф. общей химической технологии КНИТУ, gaifullin@kstu.ru;
С. Н. Тунцева – соиск. каф. общей химической технологии КНИТУ; **Р. А. Гайфуллин** – канд. техн. наук, инженер I кат. каф. общей химической технологии КНИТУ; **Х. Э. Харлампиди** – д-р хим. наук, проф., зав. каф. общей химической технологии КНИТУ.