

О. О. Супрун, В. В. Реутський, О. С. Іващук, С. О. Мудрий
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології органічних продуктів

ВИКОРИСТАННЯ АМІНОКИСЛОТ В ПРОЦЕСІ ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ

© Супрун О. О., Реутський В. В., Іващук О. С., Мудрий С. О., 2014

Досліджено основні закономірності впливу амінокислоти гліцин на рідиннофазне гомогенно-каталітичне окиснення циклогексану.

Ключові слова: циклогексан, окиснення, каталіз, каталітичні системи.

The basic regularities of influence of amino acid glycine in the homogeneous liquid-phase catalytic cyclohexane oxidation was researched.

Key words: cyclohexane, oxidation, catalysis, catalytic systems.

Постановка проблеми. У промисловості органічного синтезу широко використовують окиснення вуглеводнів за участі металів змінної валентності як каталізаторів процесу [1]. Гомогенно-каталітичне окиснення вуглеводнів відбувається за радикальним механізмом, що обумовлює утворення широкої гами побічних продуктів та обмежує конверсію процесу. До цих процесів зокрема належить окиснення циклогексану (ЦГ) до циклогексанолу (ЦОЛ) та циклогексанону (ЦОН), які є сировиною для виробництва нейлону та капрону. Цей промисловий процес характеризується низьким значенням конверсії вихідної сировини (близько 4 %) та порівняно невисокими значеннями селективності за ЦОЛ та ЦОН, що зумовлює актуальність пошуку нових ефективних каталітичних систем.

Попередні дослідження [2, 3] встановили, що на регулювання активності та селективності каталітичного окиснення циклогексану значною мірою впливають кисне- та азотвмісні сполуки, які здатні утворювати з каталізатором комплексні сполуки або йонні асоціати у субстраті оксидату.

Зважаючи на це, було доцільним проведення досліджень з впливу амінокислот на процес окиснення ЦГ – як індивідуального, так і у складі каталітичних систем. Початкові дослідження проводили з використанням гліцину (ГЦ) як добавки до нафтенату кобальту (НК) – промислового каталізатора окиснення циклогексану.

Гліцин як компонент каталітичної системи окиснення ЦГ було обрано з огляду на його доступність, просту будову, а також порівняно низьку вартість.

Експериментальна частина. Дослідження проводили з використанням гліцину, як чистого каталізатора, так і у складі бінарної каталітичної системи з НК у масовому співвідношенні [НК: ГЦ] = 1:1 та [НК: ГЦ] = 1:10. Окиснення циклогексану відбувалось за температури 413 К та тиску $P=1,0$ МПа у реакторі барботажного типу[1]. Як окисник використовувався технічний кисень.

Результати та обговорення. Під час аналізу одержаних експериментальних даних найважливішими є показники процесу при конверсії циклогексану, близькі до $X = 4\%$ – значення, що є найближчим до параметрів виробничого процесу окиснення. Результати порівнювались із даними, одержаними при окисненні ЦГ з індивідуальним промисловим каталізатором – НК (табл. 1).

Таблиця 1

Показники окиснення циклогексану при значеннях конверсії $X = 4\%$

$T = 413\text{ K}$, $P = 1,0\text{ МПа}$, $C_{\text{НК}} = 5,0 \times 10^{-4}\text{ моль/л}$

Каталізатор	$S(\text{ГПЦГ}^*)$, %	$S(K)$, %	$S(EC)$, %	$S(\text{ЦОЛ})$, %	$S(\text{ЦОН})$, %	$[\text{ЦОЛ}/\text{ЦОН}]$	$\square_{\text{сер}} \times 10^{-4}$ моль/с
Конверсія $X \sim 4\%$							
НК	1,77	6,04	10,63	47,25	34,32	1,38	1,12
ГЦ	–	–	–	–	–	–	–
НК+ГЦ	9,29	6,44	0,00	54,10	30,17	1,7931	1,81

* ГПЦГ – гідропероксид циклогексиду; К – дикарбонові кислоти; ЕС – естери; ЦОЛ – циклогексанол; ЦОН – циклогексанон; $\square_{\text{сер}}$ – середня швидкість накопичення продуктів.

Отримані експериментальні дані свідчать, що гліцин у процесі окиснення має істотний вплив на склад продуктів у оксидаті. За участі гліцину значною мірою зростають селективності за ЦОЛ, що своєю чергою призводить до збільшення значення співвідношення цільових продуктів $[\text{ЦОЛ}/\text{ЦОН}]$, та гідропероксиду ГПЦГ. Знижується селективність за ЦОН порівняно з використанням індивідуального НК та дещо зростає вміст кислот. Застосування гліцину як добавки призводить до виключення естерів з продуктів окиснення, що є цікавим моментом, що потребує додаткового ґрунтовного дослідження. Бінарна каталітична система [НК – гліцин] покращує показники окиснення, проте в той же час застосування індивідуального ГЦ як каталізатора повністю інгібує процес окиснення.

Попередні дослідження засвідчили, що вплив добавок на процес гомогенно-каталітичного окиснення залежить від співвідношення компонентів у складі каталітичної системи, тому були проведені дослідження процесу за співвідношення НК з гліцином 1:10 (табл.2). Вміст НК в реакційній суміші залишався сталим ($C_{\text{НК}} = 5,0 \times 10^{-4}\text{ моль/л}$).

Таблиця 2

Показники окиснення циклогексану при значеннях конверсії $X = 4\%$

$T = 413\text{ K}$, $P = 1,0\text{ МПа}$, $C_{\text{НК}} = 5,0 \times 10^{-4}\text{ моль/л}$

Каталізатор	$S(\text{ГПЦГ}^*)$, %	$S(K)$, %	$S(EC)$, %	$S(\text{ЦОЛ})$, %	$S(\text{ЦОН})$, %	$[\text{ЦОЛ}/\text{ЦОН}]$	$\square_{\text{сер}} \times 10^{-4}$ моль/с
Конверсія $X \sim 4\%$							
[НК: ГЦ] = 1:1	9,29	6,44	0,00	54,10	30,17	1,7931	1,81
[НК: ГЦ] = 1:10	8,33	5,19	11,11	49,11	26,26	1,8702	3,03

Експериментальні дані свідчать, що зменшення вмісту гліцину в складі каталітичної системи все таки призводить до появи і накопичення естерів у оксидаті. Використання [НК: ГЦ] = 1:10 призводить до зниження селективностей за ГПЦГ, К, ЦОЛ та ЦОН, проте значною мірою підвищує середню швидкість накопичення продуктів. Окрім кількості естерів, якісний вплив бінарної каталітичної системи [НК: ГЦ] за зміни співвідношення компонентів залишається ідентичним.

Порівняння впливу добавок на співвідношення основних продуктів ЦОЛ/ЦОН наведені на рис. 1.

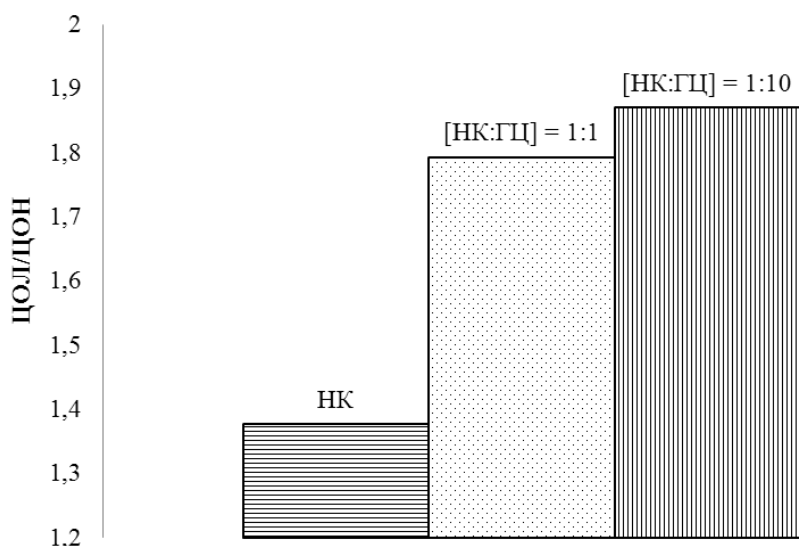


Рис. 1. Значення співвідношення ЦОЛ/ЦОН під час використання каталітичних систем [НК: ГЦ] = 1:1 та [НК: ГЦ] = 1:10

Використання бінарної каталітичної системи [НК: ГЦ] = 1:10 дозволяє збільшити значення ЦОЛ/ЦОН на 0,49, ніж за використання індивідуального НК.

Встановлено, що добавка гліцину істотно впливає не тільки на склад продуктів реакції, але і на швидкість їх накопичення (рис. 2).

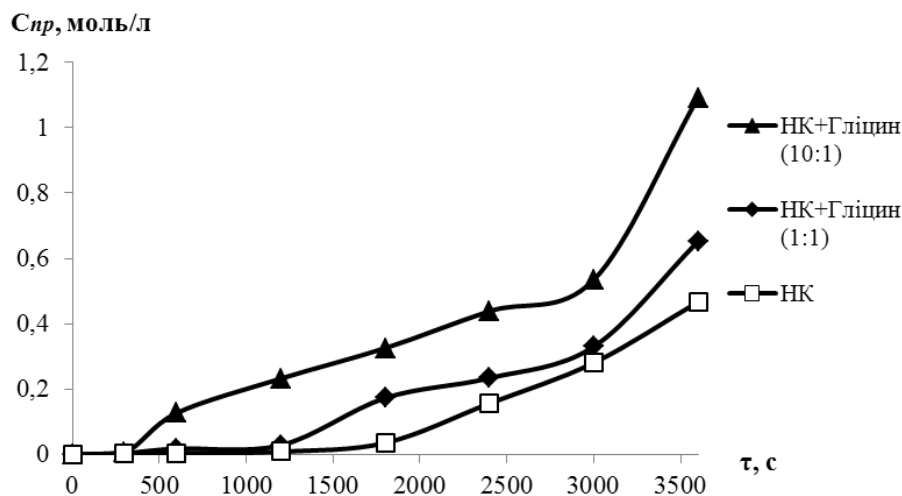


Рис. 2. Залежність швидкості накопичення продуктів від часу

З графічної залежності можна зробити висновок, що добавка гліцину сприяє зростанню швидкості накопичення продуктів, максимальне значення якої досягається при використанні [НК: ГЦ] = 1:10.

Висновки. Встановлено, що гліцин істотно впливає як на співвідношення продуктів, так і на швидкість їх накопичення під час гомогенно-каталітичного окиснення циклогексану. Визначено, що кількісний вплив каталітичних систем залежить від масового співвідношення їх компонентів. Використання гліцину, як добавки до НК дозволяє максимально знизити вміст естерів у оксидаті, а також підвищити селективність за ЦОЛ, тим самим збільшити значення співвідношення ЦОЛ/ЦОН.

Одержані експериментальні дані засвідчили перспективність цього напрямку наукових досліджень. Визначення механізму впливу амінокислот на процес окиснення циклогексану потребує подальшого докладного вивчення.

1. Ivashchuk O., Reutsky V., Mudryy S., Zaichenko O., Mitina N. Cyclohexane oxidation in the presence of variable valency metals chelates // *Chemistry & Chemical Technology*. – Vol.6. – Number 3. – Lviv. – 2012. – P. 339–343. 2. Іващук О. С. Інтенсифікація каталітичного окиснення циклогексану // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування*. – Львів. 2012. № 726. – С. 172–176. 3. Ivashchuk O., Reutsky V., Mudryy S. Chelates in the oxidation process of cyclohexane // *Materials of 14th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers “Advances in Chemical and Mechanical Engineering”. Volume I*. – Gdansk, Poland. – 2011. – P. 238–241.