

А. М. Лудин, В. В. Реутський
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

ВПЛИВ АМІНОКИСЛОТ НА ПРОЦЕС ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ

© Лудин А. М., Реутський В. В., 2016

Розглянуто гомогенно-каталітичне рідиннофазне окиснення циклогексану в присутності амінокислот різної будови. Проаналізовано вплив амінокислот на показники процесу окиснення циклогексану. Визначено, що використання амінокислот у складі каталітичної системи зменшує швидкість окиснення і збільшує селективність за цільовими продуктами. Ефективність дії амінокислот у процесі гомогенно-каталітичного окиснення циклогексану залежить від їх будови: збільшення довжини і розгалуженості вуглецевого ланцюга збільшує кількісний ефект впливу амінокислоти.

Ключові слова: амінокислота, окиснення, циклогексан, каталізатор.

A. M. Ludyn, V. V. Reutsky

THE IMPACT OF AMINO ACIDS ON CYCLOHEXANE OXIDATION

© Ludyn A. M., Reutsky V. V., 2016

Homogeneously catalytic liquid phase oxidation of cyclohexane in the presence of different amino acid structure was studied. Influence of amino acids on indicators of oxidation of cyclohexane was analysed. It is determined that the use of amino acids in the composition of the catalyst system reduces the rate of oxidation and increases the selectivity for the aim product. Efficiency of amino acids in the homogeneous catalytic oxidation of cyclohexane depends on their structure – increasing the length and branching of the carbon chain increases the quantitative effect of amino acids.

Key words: amino acid, oxidation, cyclohexane, catalyst.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Важливе значення у промисловості мають процеси гомогенно-каталітичного окиснення вуглеводнів. До цих процесів належить процес окиснення циклогексану (ЦГ), який є дуже важливою сировиною для промислового виробництва поліамідних волокон. Цільовими продуктами окиснення ЦГ є циклогексанол (ЦОЛ), циклогексанон (ЦОН), а також гідропероксид циклогексилу (ГПЦГ), який на подальших стадіях розкладається з утворенням ЦОЛ та ЦОН. Як побічні продукти в цьому процесі утворюються естери, основну частину яких складає дициклогексиладипінат та кислоти, переважно – адипінова кислота. Також дуже важливим є співвідношення цільових продуктів ЦОН/ЦОЛ. Збільшення виходу ЦОН дає змогу підвищити виробництво цінного мономера – капролактаму.

У промисловому процесі окиснення ЦГ на діючих підприємствах використовують каталізатор – кобальт нафтенату. Він характеризується низьким значенням конверсії вихідної сировини та невисокими значеннями селективності за цільовими продуктами, що зумовлює потребу пошуку нових ефективних каталітичних систем.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Останніми дослідженнями [2, 3] встановлено, що на параметри процесу каталітичного окиснення циклогексану значною мірою впливають кисне- та азотовмісні сполуки, які в малих кількостях з каталізатором здатні регулювати селективність продуктів внаслідок утворення проміжних комплексів чи асоціатів. Тому доцільним є проведення досліджень із впливу амінокислот на процес окиснення ЦГ у складі каталітичних систем.

Оскільки до складу амінокислот входять дві функціональні групи, то амінокислоти проявляють властивості двох класів сполук: карбонових кислот та органічних амінів. За розміщенням аміногрупи (відносно карбоксильної) розрізняють: α -амінокислоти (аміногрупи розташовані біля першого атома вуглецю, рахуючи від карбоксильної групи), β -амінокислоти (аміногрупа розташована біля другого атома вуглецю), γ -амінокислоти (аміногрупа розташована біля третього атома вуглецю) і т. д. Усі амінокислоти взаємодіють з металами та їх солями. Все це дозволяє очікувати різного впливу амінокислот на швидкість і селективність окиснення циклогексану в присутності органічних солей кобальту.

Мета роботи. Дослідження впливу амінокислот у складі каталітичних систем на конверсію сировини, селективність за цільовими продуктами, а також співвідношення утворених продуктів у процесі окиснення циклогексану.

Виклад основного матеріалу і обговорення результатів. Для досліджень впливу використовували амінокислоти різних структури та властивостей. Було досліджено вплив L – аргініну, DL – серину та гліцину (рис. 1).

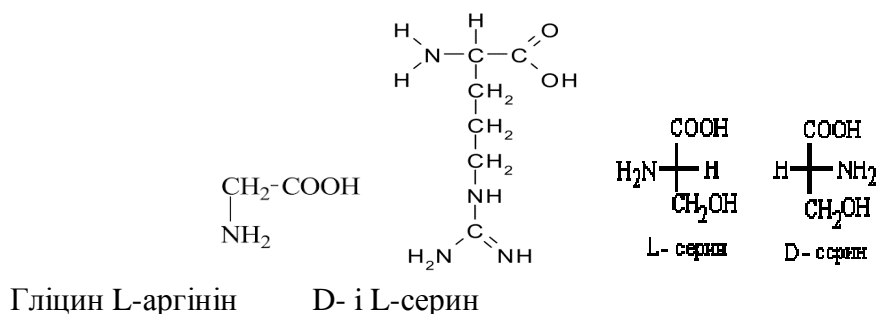


Рис. 1. Структурні формули амінокислот

Закономірності рідиннофазного окиснення циклогексану в присутності амінокислот вивчали за температури 413 К і тиску 1,0 МПа в реакторі барботажного типу. Як каталізатор використовували розчин кобальт нафтенату в циклогексані (базовий) та розчин кобальт нафтенату в циклогексані з добавками амінокислот (досліджуваний). Концентрація кобальт нафтенату в реакційному середовищі становила 10–4 моль/л. Співвідношення каталізатор/амінокислота становило 1:1 (% мас.). Окисником був технічний кисень. Експериментальні дані окиснення циклогексану в присутності досліджуваних каталізаторів порівнювали з тими показниками, яких було досягнуто під час окиснення циклогексану з базовим каталізатором.

Основні показники значень селективності за різних значень конверсії циклогексану дають змогу розглянути залежності динаміки процесу за промислової конверсії та під час розвинутої реакції окиснення (табл. 1).

Значення конверсії $X \sim 4\%$, що є близьким до параметрів промислового окиснення циклогексану, та значення $X \sim 7\%$, що характеризує глибше окиснення, дають змогу прослідкувати за тенденціями розвитку процесу.

Дослідження окиснення циклогексану у присутності бінарних каталітичних систем, до складу яких входили гліцин, аргінін та серин, засвідчили, що добавки амінокислот на визначений час проведення аналізу понижують конверсію вихідної сировини порівняно з таким самим часом реакції в присутності базового каталізатора (рис. 2).

Проте використання амінокислот у процесі окиснення призводить до росту селективності за цільовими продуктами процесу (СЦП) як на початкових стадіях окиснення ($X \sim 4\%$), так і на стадіях розвинутого окиснення ($X \sim 7\%$) порівняно з базовим каталізатором. Надзвичайно важливими є дані, одержані під час конверсії, близької до промислової. Вони дають змогу прогнозувати ефективність каталітичних систем в умовах, близьких до виробничих. Майже однакові показники селективності за цільовими продуктами одержано в присутності аргініну та серину, але в присутності аргініну накопичується більша кількість кетону в реакційному середовищі (табл. 1).

**Показники окиснення циклогексану за значень конверсії
X=4 % та X=7 %**

| X ~ 4 % | | | | | | | | | |
|-------------|-------|------|-------------|-----------|------------|------------|------------|-----------------|-------------------------|
| Каталізатор | t, хв | X, % | S (ГПЦГ), % | S (АК), % | S (ДЦА), % | S (ЦОЛ), % | S (ЦОН), % | S _{ЦП} | $\frac{C(ЦОЛ)}{C(ЦОН)}$ |
| НК+ЦОН | 40 | 4,71 | 7,89 | 6,24 | 16,46 | 21,93 | 47,48 | 69,71 | 0,46 |
| НК+Гліцин | 60 | 4,65 | 7,43 | 9,04 | 0,75 | 23,74 | 59,04 | 82,78 | 0,40 |
| НК+Аргінін | 40 | 3,20 | 11,29 | 2,95 | 3,32 | 23,30 | 59,14 | 82,44 | 0,39 |
| НК+Серин | 40 | 5,07 | 8,54 | 6,97 | 6,28 | 27,41 | 50,80 | 78,21 | 0,54 |
| X ~ 7 % | | | | | | | | | |
| Каталізатор | t, хв | X, % | S (ГПЦГ), % | S (АК), % | S (ДЦА), % | S (ЦОЛ), % | S (ЦОН), % | S _{ЦП} | $\frac{C(ЦОЛ)}{C(ЦОН)}$ |
| НК+ЦОН | 60 | 9,49 | 4,12 | 6,61 | 16,52 | 25,93 | 46,82 | 72,75 | 0,55 |
| НК+Гліцин | 80 | 5,40 | 7,16 | 8,33 | 0,00 | 33,67 | 50,84 | 84,51 | 0,40 |
| НК+Аргінін | 60 | 6,60 | 4,57 | 6,45 | 4,84 | 29,70 | 54,44 | 84,14 | 0,54 |
| НК+Серин | 60 | 7,97 | 5,13 | 9,01 | 4,43 | 29,96 | 51,47 | 81,43 | 0,58 |

*ГПЦГ – гідропероксид циклогексилу; АК – адипінова кислота; ДЦА – дициклогексиладипінат; ЦП – цільові продукти; НК+ЦОН – нафтенат кобальту (базовий каталізатор) + циклогексанон С – концентрація цього продукту; S – селективність за цим продуктом

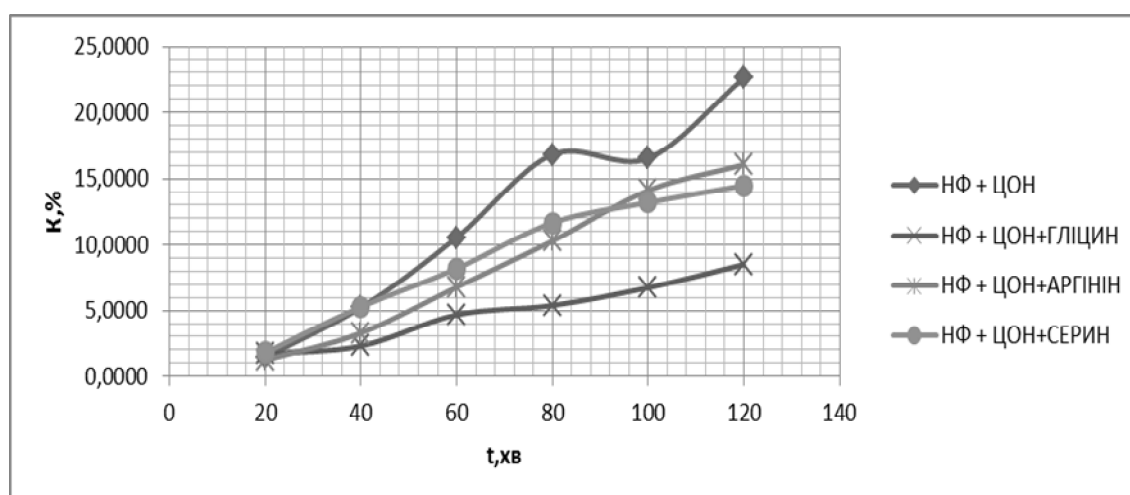


Рис. 2. Залежність конверсії ЦГ від часу реакції в разі окиснення каталітичними системами з добавками амінокислот

З одержаних результатів видно, що в разі глибшого проходження процесу рідиннофазного окиснення циклогексану рівновага незначно зміщується в бік утворення кетону, про що свідчить значення селективності при X~4 % та X~7 % у присутності всіх досліджуваних каталізаторів (табл. 1).

В усіх випадках спостерігається зростання кількості гідропероксидів з початком процесу та подальшим їх зменшенням у разі глибшого окиснення порівняно з базовим каталізатором, що можна пояснити впливом замісників в амінокислотах на радикально-ланцюговий процес. Аналізуючи сумарну селективність цільових продуктів процесу при значеннях конверсії 4 і 7 %, видно, що на обох стадіях спостерігається ріст селективності за цільовими продуктами S_{ЦП} (рис. 3).

У разі використання амінокислот як на початку процесу при X= 4 %, так і при глибокому окисненні при X=7 % спостерігається значне сповільнення процесу естероутворення, який є джерелом утворення побічних продуктів – естерів (рис. 4). Особливо ця закономірність помітна під час окиснення в присутності добавок гліцину, причому вона підсилюється з розвитком глибини процесу.

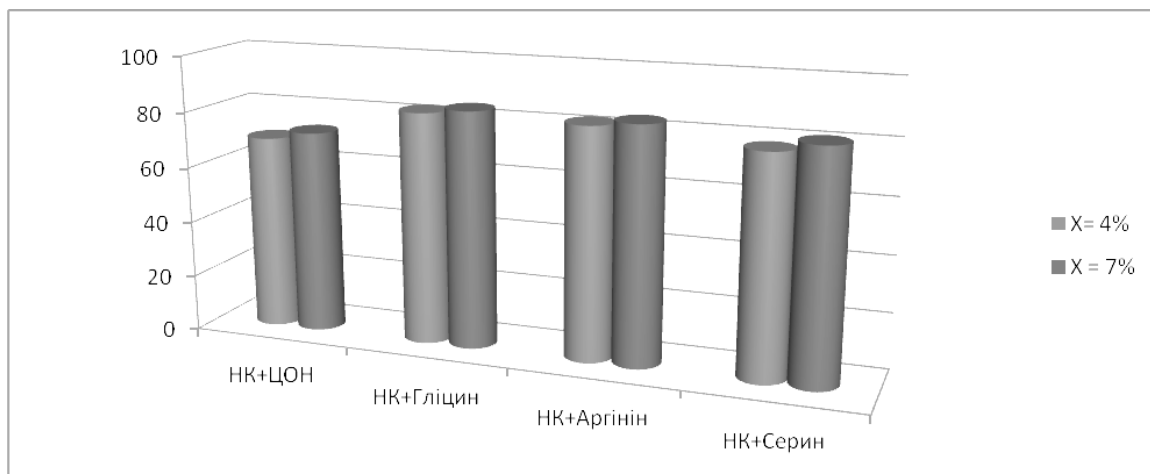


Рис. 3. Порівняльні показники сумарної селективності за цільовими продуктами окиснення під час конверсії $X \sim 4\%$ та $X \sim 7\%$ для каталітичних систем з добавками амінокислот

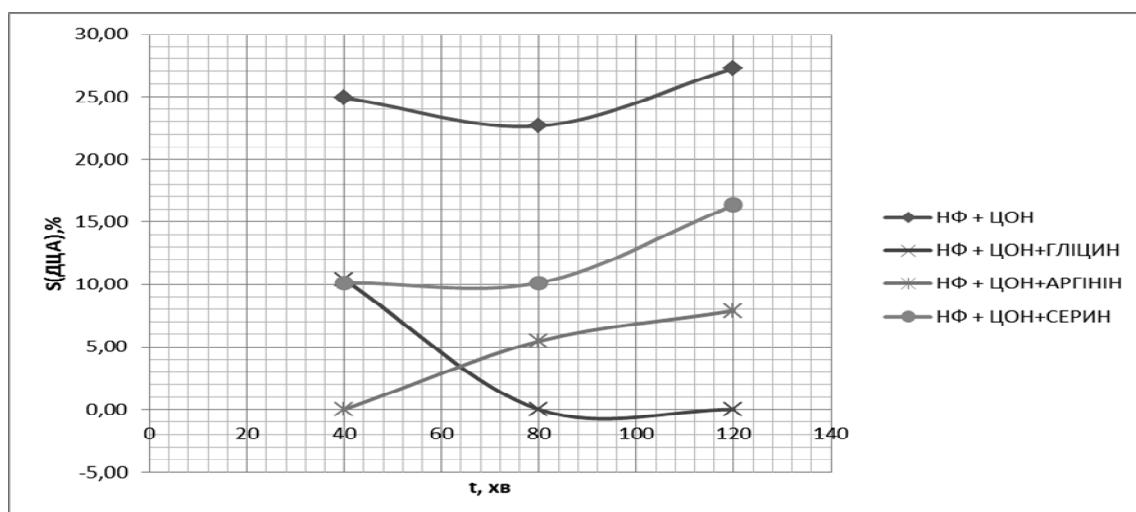


Рис. 4. Залежність селективності за естерами від часу проведення дослідю

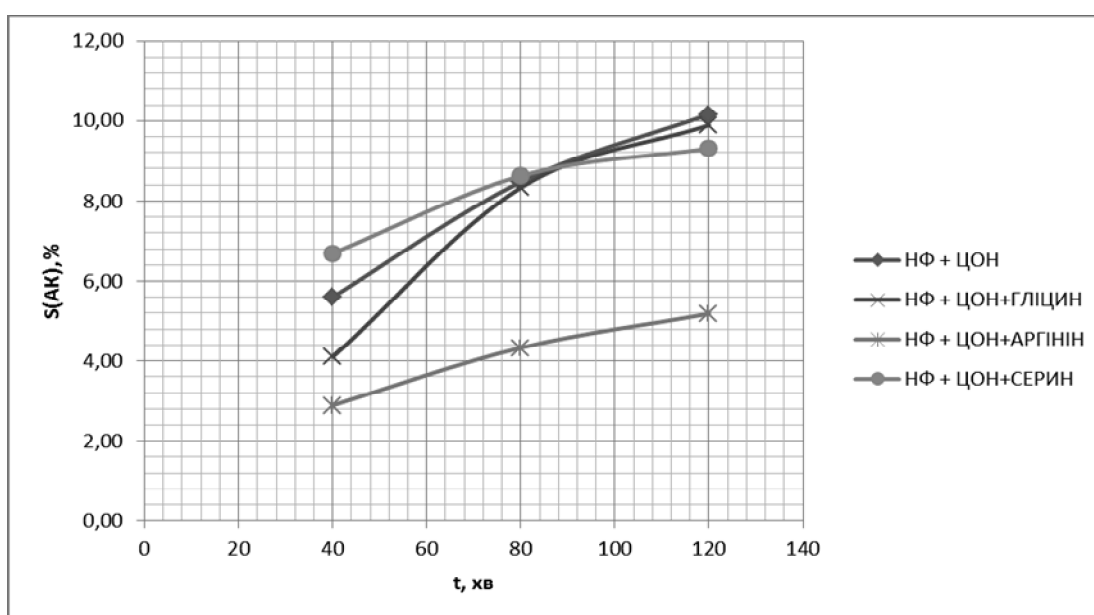


Рис. 5. Залежність селективності за кислотами від часу проведення дослідю

Також додавання амінокислот як на початкових стадіях окиснення, так і на стадіях розвиненого окиснення зменшує вміст дикарбонових кислот порівняно з базовим каталізатором (рис. 5), більшу частину яких становить адипінова кислота.

Висновки. Отже, як свідчать дані експериментів, у процесі окиснення циклогексану в разі використання індивідуальних амінокислот у суміші з промисловим каталізатором – кобальт нафтенатом у розчині з циклогексаном – спостерігається зростання селективності за цільовими продуктами порівняно з окисненням у разі використання чистого кобальт нафтенату. При цьому селективність за побічними продуктами (естерами та кислотами) зменшується порівняно з використанням кобальт нафтенату. За результатами проведених досліджень видно, що співвідношення цільових продуктів ЦОН/ЦОЛ зростає в бік накопичення циклогексанону.

Отже, індивідуальні амінокислоти позитивно впливають на процес гомогенно-каталітичного окиснення циклогексану і можуть використовуватись як ефективні добавки до промислового каталізатора цього процесу.

1. Іващук О. С. Інтенсифікація каталітичного окиснення циклогексану [Текст] / О. С. Іващук // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012. – № 726. – С. 172–176. 2. Ivashchuk O. Cyclohexane oxidation in the presence of variable valency metals chelates [Text] / O. Ivashchuk, V. Reutsky, S. Mudryy, O. Zaichenko, N. Mitina // Chemistry & Chemical Technology. – 2012. – Vol. 6. – No. 3. – P. 339–343. 3. Ozeryanskii Valery A. The first proton sponge-based amino acids: synthesis, acid–base properties and some reactivity // Valery A. Ozeryanskii, Anastasia Yu. Gorbacheva, Alexander F. Pozharskii, Marina P. Vlasenko // Org. Biomol. Chem. – 2015. – Vol. 13. – P. 8524–8532. 4. Супрун О. О. Використання амінокислот в процесі окиснення циклогексану [Текст] / О. О. Супрун, В. В. Реутський, О. С. Іващук, С. О. Мудрий // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2014. – № 787. – С. 187–190. 5. Реутський В. В. Окиснення циклогексану в присутності багатоатомних спиртів [Текст] / В. В. Реутський, О. С. Іващук, С. О. Мудрий, О. О. Супрун // Тези доп. міжнар. наук. конф. (2012) / Львів: АРСТОС, 2012. – С. 24. 6. Christopher R. Oxidation of Cyclohexane by Transition Metal Oxides on Zeolites [Text] / R. Christopher, R. Riley, E. Nancy Montgomery, N. Nada Megally, A. Jessica Gunn, L. Shannon Davis // The Open Catalysis Journal. – 2012. – Vol. 5. – P. 8–13.