

ТЕХНОЛОГІЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН, НАФТИ ТА ГАЗУ

УДК 541.145.4

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

СИНТЕЗ ЕСТЕРІВ НА ОСНОВІ ПРОДУКТІВ ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ

© Лудин А. М., Реутський В. В., 2018

Розглянуто спосіб удосконалення процесу рідкофазного окиснення циклогексану. Запропоновано комплексний метод використання продуктів окиснення циклогексану утилізацією одержаних побічних кислот естерифікацією їх зі спиртами. Встановлено позитивний вплив кисневмісної добавки – Біс-2 ціанетилевого етеру – на основні техніко-економічні показники процесу – конверсію сировини, селективність за продуктами окиснення та співвідношення цільових продуктів. Досліджено оптимальне співвідношення компонентів бінарної каталітичної системи.

Ключові слова: окиснення циклогексану, кисневмісна добавка, бінарна каталітична система.

A. M. Ludyn, V. V. Reutsky

SYNTHESIS OF ESTERS BASED ON OXIDATION PRODUCTS OF CYCLOHEXANE

© Ludyn A. V., Reutsky V. V., 2018

Article is devoted to creation and analysis of method of improvement of the liquidphase cyclohexane oxidation process. During researches was proven that oxygen-containing additive – bis-2 of cyanethyl ether – has positive impact on main technical- economical indexes of the process – conversion of raw material, selectivity and ratio of aim oxidation products. Optimal ratio of binary catalytic system components was found and analyzed. Authors also propose complex method of use of by-products of cyclohexane oxidation by utilization of obtained acids through etherification with alcohols.

Key words: cyclohexane oxidation, oxygen-containing additive, binary catalytic system.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Основним недоліком промислових процесів окиснення вуглеводнів є вільнорадикальний механізм, який потребує складних умов (температури та тиску) і викликає низьку селективність під час глибшого окислення. Серед промислових процесів можна виділити окиснення циклогексану (ЦГ) – проміжну стадію виробництва поліамідних волокон. Особливістю процесу є утворення великої кількості побічних продуктів, основну частину яких становить дициклогексил адипінат та кислоти, в основному, – адипінова кислота, що не знаходить кваліфікованого використання у зв'язку з

ускладненим їх виділенням та очисткою. Ці продукти переважно спалюють, що веде до підвищення витратних коефіцієнтів виробництва. Окрім того, низькі значення конверсії вихідної сировини зумовлюють великі енергозатрати на виробництво, що пов'язано з рециркуляцією непрореагованої сировини.

Одними з напрямків вирішення цих проблем є створення технології комплексного використання одержаних продуктів окиснення на основі розроблення нових ефективних каталітичних систем. Перспективним є синтез таких систем на основі органічних солей металів змінної валентності (МЗВ) та їх подальша модифікація за допомогою введення добавок, які мають слабку інгібуючу дію в радикальному процесі. Такими добавками можуть бути ціанвмісні етери, здатні до взаємодії як з каталізатором, так і з проміжними радикалами. Отже, проблема створення ефективніших каталітичних систем, що дають можливість підвищити техніко-економічні показники процесу, і надалі залишається дуже важливою.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Останні дослідження [1, 2] встановили, що на параметри процесу каталітичного окиснення циклогексану значною мірою впливають кисне- та азотовмісні сполуки, які у малих кількостях з каталізатором здатні регулювати селективність продуктів за рахунок утворення проміжних комплексів чи асоціатів. Застосування каталітичних систем, які поряд з нафтенатом кобальту (НК) містять кисневмісні добавки різної природи, є ефективним способом впливу на швидкість та селективність процесів окиснення вуглеводнів різних класів [3]. Результати проведених досліджень розкривають широкі можливості цілеспрямованого створення нових перспективних каталітичних та ініціюючих систем для процесів окиснення. Використання кисневмісних добавок різної природи у процесі окиснення циклогексану дає змогу впливати на склад одержаних продуктів та співвідношення між ними [4].

Мета роботи – удосконалити процес окиснення циклогексану за допомогою створення бінарної каталітичної системи з кисневмісною добавкою та комплексного використання усіх продуктів окиснення.

Вклад основного матеріалу і обговорення результатів. Для досліджень використовували кисне-CN-вмісну сполуку – Біс-2 ціанетилловий етер (ТУ 6-09-3583-74), загальна хімічна формула: $O(CN_2CH_2CN)_2$, скорочена назва – ЦЕЕ.

Параметри реакції окиснення циклогексану в рідкій фазі з досліджуваним етером вивчали за температури 413 К і тиску 1,0 МПа в реакторі барботажного типу. Як каталізатор брали розчин нафтенату кобальту (базовий) та розчин нафтенату кобальту з добавками ЦЕЕ (досліджуваний). Концентрація нафтенату кобальту в реакційному середовищі становила 10^{-4} моль/л. Співвідношення (каталізатор-ЦЕЕ) 1:1 (мас). Окисником був технічний кисень. Експериментальні дані окиснення циклогексану у присутності досліджуваних каталізаторів порівнювалися з тими показниками, які були досягнуті 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 розвиненої 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.

Вже на початкових стадіях окиснення сумарна селективність за цільовими продуктами у присутності досліджуваної добавки переважала цей показник під час окиснення у присутності промислового НК. З побічних продуктів на початковій стадії окиснення спостерігаємо сповільнення реакцій утворення кислот та естерів і прискорення реакції утворення гідропероксиду, що підтверджує участь добавки в радикально-ланцюгових перетвореннях.

Під час проходження реакцій глибшого окиснення та досягнення показників конверсії $K \approx 4\%$ селективність за цільовими продуктами при окисненні у присутності бінарного

катализатора і надалі була вищою за цю селективність при окисненні у присутності НК. На цьому етапі окиснення є дуже помітним зниженням кількості утвореного естеру.

Таблиця 1

Вплив органічних модифікаторів промислового катализатора процесу окиснення циклогексану за конверсії К ~ 2-8 %

к, %	S (ГПЦГ), %	S (АК), %	S (ДЦА), %	S (ЦОЛ), %	S (ЦОН), %	S _{цп сум} , %	[ЦОЛ]/[ЦОН]
НК							
2,0	18,53	12,48	11,58	40,72	16,69	79,79	2,44
НК – ЦЕЕ							
1,8	23,74	10,64	9,97	36,47	19,18	82,71	1,90
НК							
4,6	5,11	18,58	22,08	36,91	17,32	73,69	2,13
НК – ЦЕЕ							
5,3	6,81	18,81	7,53	41,55	25,29	76,16	1,64
НК							
4,6	5,11	18,58	22,08	36,91	17,32	73,69	2,13
НК – ЦЕЕ							
7,3	1,06	20,30	9,99	35,71	32,94	73,04	1,08

* ГПЦГ – гідропероксид циклогексилу; АК – адипінова кислота; ДЦА – дициклогексиладипінат; ЦП – цільові продукти; НК – нафтенат кобальту (базовий катализатор), НК+ЦЕЕ – бінарний катализатор (досліджуваний).

Важливим є те, що використання досліджуваної бінарної каталітичної системи дає змогу за показників конверсії, вищих від промислових значень, не втратити високий показник селективності за цільовими продуктами (не менше 73 %). Так, за високих значень конверсії, вищих від промислових значень у 2 рази (7,3), в присутності досліджуваного катализатора можна спостерігати різке сповільнення реакцій утворення побічних ГПЦГ та ДЦА і прискорення реакції утворення АК. Тому під час використання цієї добавки у промислових умовах виникає питання утилізації кислот (табл. 1).

Проведено дослідження впливу зміни концентрації добавки ЦЕЕ у каталітичній системі [НК–ЦЕЕ] на показники процесу гомогенного рідиннофазного окиснення циклогексану. Для визначення впливу зміни співвідношення компонентів у каталітичній системі на показники процесу було взято співвідношення як в бік надлишку добавки, так і в бік надлишку нафтенату кобальту: [НК: ЦЕЕ] = [1: 1], [1: 1,5], [1: 3], [1: 1/2], [1: 1/4]. Одержані показники процесу окиснення ЦГ, що відповідають конверсії сировини К ≈ 4 %, наведені у табл. 2.

З огляду на одержані експериментальні дані встановлено, що зміна співвідношення [НК: ЦЕЕ] в бік збільшення та зменшення вмісту добавки ЦЕЕ призводить до зниження селективності за цільовими продуктами порівняно зі співвідношенням [НК: ЦЕЕ] = [1: 1]. Тенденції накопичення кислот в оксидаті у присутності добавки ЦЕЕ та індивідуального НК подібні. За низьких значень конверсії (К < 3 %) істотних відмінностей не спостерігаємо. Проте при досягненні промислових показників (К ≈ 4 %) та вищих – селективності за кислотами істотно відрізняються залежно від співвідношення компонентів у каталітичній системі.

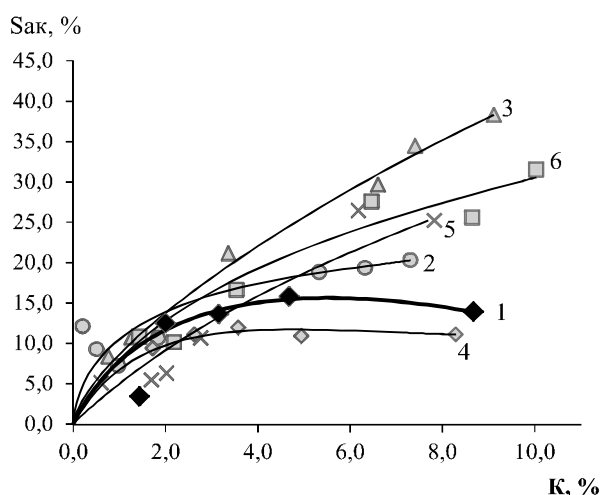
Встановлено, що надлишок кисневмісної добавки ЦЕЕ по відношенню до НК призводить до пришвидшення реакцій утворення кислот (рисунок, криві 5, 6). Зі зниженням вмісту ЦЕЕ відбувається зниження селективності за кислотами. Проте це зниження відбувається через максимум, що відповідає співвідношенню [НК: ЦЕЕ] = [1: 1/2]. Це дає змогу припустити, що бінарна каталітична система є оптимальною для отримання кислоти у процесі окиснення циклогексану, незважаючи на зниження вмісту ЦОЛ та ЦОН (рисунок).

**Вплив співвідношення компонентів у каталітичній системі
на показники процесу окиснення циклогексану за конверсії К ~ 4 %**

к, %	С (ГПЦГ), моль/л	С (АК), моль/л	С (ДЦА), моль/л	С (ЦОЛ), моль/л	С (ЦОН), моль/л	С _{цп} , %	[ЦОЛ]/[ЦОН]	W*10 ⁴ , моль/ (л*с)
НК								
4,7	0,042	0,029	0,067	0,106	0,057	70,7	2,13	2,29
[НК: ЦЕЕ]=[1:1]								
5,3	0,034	0,093	0,012	0,206	0,125	76,2	1,64	5,4
[НК: ЦЕЕ]=[1:1,5]								
2,8	0,029	0,027	0,033	0,048	0,055	63,9	0,89	2,28
[НК: ЦЕЕ]=[1:3]								
3,6	0,031	0,055	0,034	0,073	0,067	62,4	1,10	4,17
[НК: ЦЕЕ]=[1:1/2]								
3,8	0,030	0,066	0,020	0,086	0,072	66,2	1,20	4,51
[НК: ЦЕЕ]=[1:1/4]								
3,6	0,025	0,040	0,050	0,062	0,054	57,9	1,15	2,94

* ГПЦГ – гідропероксид циклогексилу; АК – адипінова кислота; ДЦА – дициклогексиладипінат; ЦП – цільові продукти; НК – нафтенат кобальту (базовий каталізатор), НК+ЦЕЕ – бінарний каталізатор (досліджуваний).

*Залежність селективності за кислотами
від співвідношення компонентів
у каталітичній системі [НК–ЦЕЕ] T = 418 K,
P = 1,0 Мпа: 1 – НК; 2 – [НК: ЦЕЕ]=[1:1];
3 – [НК: ЦЕЕ]=[1:1/2]; 4 – [НК: ЦЕЕ]=[1:1/4];
5 – [НК: ЦЕЕ]=[1:1,5]; 6 – [НК: ЦЕЕ]=[1:3]*



За гомогенно-каталітичного окиснення ЦГ у присутності НК кислоти утворюються, проте їхня кількість не є значна (Sак = 15,8 за конверсії К = 4,6 %), і тому у промислових умовах їх нейтралізують лугом та спалюють. У разі застосування запропонованої каталітичної системи НК–ЦЕЕ кислот значно більше (Sак = 20,3 % за конверсії К = 7,3 %), тому виникає необхідність застосування комплексного методу використання продуктів окиснення ЦГ з метою одержання додаткових цільових продуктів та зниження витратних коефіцієнтів по сировині.

Одним із методів утилізації одержаних кислот є отримання естерів з кислот їх естерифікацією зі спиртом. В подальшому отримані естери можна використати як пластифікатори для полімерів. У разі естерифікації з нижчими спиртами одержані естери можна розділити за температурою кипіння та використати як сировину для виділення індивідуальних кислот.

Для проведення процесу естерифікації був взятий оксидат, отриманий окисненням ЦГ у присутності каталітичної системи [НК–ЦЕЕ] (НК: ЦЕЕ = 1:1). Склад продуктів окиснення наведено в табл. 3.

Одержані кислоти з суміші решти продуктів вимивали водою. Отриманий водний розчин органічних кислот концентрували випарюванням води. Склад одержаного розчину кислот наведено у табл. 4.

Була проведена естерифікація водного шару кислот у надлишку н-бутанолу у присутності іонообмінної смоли КУ-2 за температури кипіння утвореного азеотропу вода-н-бутанол $T = 365 \text{ K}$.

Таблиця 3

Склад продуктів, одержаних окисненням циклогексану у присутності бінарної каталітичної системи НК–ЦЕЕ

к, %	С (ГПЦГ), моль/л	С (АК), моль/л	С (ДЦА), моль/л	С (ЦОЛ), моль/л	С (ЦОН), моль/л	[ЦОЛ]/[ЦОН]
11,96	0,026	0,433	0,090	0,177	0,225	0,78
	S (ГПЦГ),%	S (АК), %	S (ДЦА),%	S (ЦОЛ), %	S (ЦОН), %	
	0,24	39,15	8,09	15,98	20,37	

Таблиця 4

Склад водного розчину кислот

С (АК), моль/л	С (ГПЦГ), моль/л	С (ДЦА), моль/л	С (ЦОЛ), моль/л	С (ЦОН), моль/л
0,476	0,001	0,023	0,009	0,014

Після процесу естерифікації проводили відгонку води та непрореагованого н-бутанолу. Маса одержаної суміш естерів становить $m(\text{сум})=4,467 \text{ г}$. Був проведений аналіз складу одержаної суміші продуктів, який наведено у табл. 5. Вихід естерів становить $n = 57,6 \%$.

Таблиця 5

Склад одержаного куба етерифікації адипінової кислоти та н-бутанолу за $T=365 \text{ K}$

С (АК), моль/л	С (ГПЦГ), моль/л	С (ДБА), моль/л	С (ЦОЛ), моль/л	С (ЦОН), моль/л
0,090	0,000	0,668	0,000	0,000

Для наближеної порівняльної оцінки ефективності застосування цього комплексного методу використання продуктів окиснення зробимо перерахунок кількості одержаних продуктів на 1000 кг прореагованого ЦГ та порівняємо їх з аналогічними даними, отриманими у присутності індивідуального НК, за умови нейтралізації кислот та спалення одержаних адипатів (табл. 6, 7).

Таблиця 6

Кількість одержаних цільових продуктів з 1 т прореагованого циклогексану у присутності НК

Речовина	Витрачено, кг	Отримано, кг
Циклогексан	1000	–
н-бутанол	–	–
Гідроксид натрію	228	–
ЦОЛ + ЦОН	–	863
Адипати	–	462
Дибутіладипінат	–	–
Сума цільових продуктів (ЦОЛ+ЦОН)	–	863

Кількість одержаних цільових продуктів з 1 т прореагованого циклогексану у присутності каталітичної системи НК–ЦЕЕ

Речовина	Витрачено, кг	Отримано, кг
Циклогексан	1000	–
н-бутанол	417	–
Гідроксид натрію	31	–
ЦОЛ + ЦОН	–	860
Адипати	–	69
Дибутіладипінат	–	727
Сума цільових продуктів*	–	1587

* Суміш ЦОЛ, ЦОН та естеру, що отриманий естерифікацією адипінової кислоти та н-бутанолу.

Отже, при окисненні 1 т циклогексану під час застосування промислового каталізатора НК було отримано $m(\text{ЦОЛ, ЦОН, АК}) = 863$ кг суміші ЦОЛ, ЦОН та адипінової кислоти, на нейтралізацію якої пішло $m(\text{NaOH}) = 228$ кг гідроксиду натрію (табл. 6). А при окисненні ЦГ у присутності бінарної каталітичної системи НК–ЦЕЕ (1:1) отримано $m=860$ кг суміші ЦОЛ та ЦОН, дибутиладипінату $m = 727$ кг та $m=69$ кг адипатів (табл. 7). Порівнявши отримані дані, бачимо, що кількість одержаної суміші ЦОЛ та ЦОН в обох випадках фактично рівні, проте в присутності НК–ЦЕЕ отримано більше кислот, які використали як сировину для одержання додаткової кількості цільових продуктів, а саме – дибутиладипінату.

Висновки. Встановлено позитивний вплив досліджуваної кисневмісної добавки на основні техніко-економічні показники процесу окиснення циклогексану – селективність за продуктами окиснення та співвідношення цільових продуктів. Селективність утворення цільових продуктів зростає на 3–4 % порівняно з окисненням на промисловому каталізаторі і зберігається максимальною – 73 % за конверсії. Це у два рази перевищує конверсію у промислових умовах – 7,3 %. Встановлено, що в присутності досліджуваного бінарного каталізатора за конверсії, вищої від 4 %, зростає кількість утворених кислот до 20,3 %. У зв'язку з цим запропоновано метод утилізації одержаних кислот їх естерифікацією зі спиртом.

Отже, запропонований метод комплексного використання продуктів окиснення циклогексану дає можливість отримати додаткову кількість цільових продуктів за допомогою кориснішого використання одержаних кислот, які у промислових умовах нейтралізують та спалюють.

1. Реутський, В. В. Окиснення циклогексану в присутності багатоатомних спиртів [Текст] / В. В. Реутський, О. С. Іващук, С. О. Мудрий, О. О. Супрун // тез. доп. Міжнар. наук. конф. (2012). – Львів: АРСТОС, 2012. – С. 24. 2. 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. 1. – P. 8–13.1. 3. Лудин А. М., Реутський В. В. Вплив амінокислот на процес окиснення циклогексану [Текст] / А. М. Лудин, Реутський В. В. // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2016. – № 841. – С. 108–113. 4. Ivashchuk, O. Cyclohexane oxidation in the presence of variable valency metals chelates [Text] / O. Ivashchuk, V. Reutskyy, S. Mudryy, O. Zaichenko, N. Mitina // Chemistry & Chemical Technology. – 2012. – Vol. 6, No. 3. – P. 339–343. 5. Супрун О. О. Використання амінокислот в процесі окиснення циклогексану [Текст] / О. О. Супрун, В. В. Реутський, О. С. Іващук, С. О. Мудрий // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2014. – № 787. – С. 187–190.