

УДК 544.47

БЕКМАНОВСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА ЦИКЛОГЕКСАНОНОКСИМА В ϵ -КАПРОЛАКТАМ НА СУЛЬФОСМОЛЕ DOWEX DR-2030 В ПРИСУТСТВИИ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

В.В. Брей^{1*}, Н.С. Бодюл¹, А.Г. Гребенюк²

¹ *Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина*

² *Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

Показано, что Dowex DR-2030 обеспечивает 100 % конверсию циклогексаноноксима (17 % раствор в ДМСО) с 80–85 % выходом ϵ -капролактама в проточном режиме ($V = 1 \text{ ч}^{-1}$) при 100–120 °С. По результатам квантовохимического моделирования механизма Бекмановской перегруппировки циклогексаноноксима диметилсульфоксид способствует снижению энергетического барьера реакций протонирования оксима и депротонирования образующегося капролактама.

ВВЕДЕНИЕ

Уже более столетия капролактама остается важнейшим мономером для производства полиамидных волокон. Производственные мощности по выпуску капролактама оцениваются в мире на уровне 5 млн тонн/год [1]. В Украине капролактама по циклогексановой схеме с использованием серной кислоты производит Черкасское ОАО «Азот». В последние годы внимание многих исследователей было направлено на разработку альтернативных олеуму твердых кислотных катализаторов бекмановской перегруппировки оксима в паровой фазе при достаточно высоких (300–450 °С) температурах [2–4]. Установление авторами [5, 6] факта высокого выхода капролактама из растворов циклогексаноноксима в диметилсульфоксиде (ДМСО) на ионообменных смолах при умеренных (100–150 °С) температурах является существенным достижением в этом направлении.

В этом сообщении представлены результаты по дальнейшему [6] изучению этого процесса в стационарном и проточном режимах на катализаторе Dowex DR-2030, а также результаты квантовохимического моделирования бекмановской перегруппировки циклогексаноноксима в присутствии ДМСО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диметилсульфоксид фармакопейный и циклогексаноноксим производства Черкасского ОАО «Азот» использовали как реагенты и сульфосмолу Dowex DR-2030 (Supelco) с содержанием кислотных центров 4.6 ммоль/г как катализатор.

Для установления оптимальной концентрации оксима в ДМСО и определения производительности катализатора была проведена серия экспериментов с применением вращающихся автоклавов (60 об/мин) при 120–140 °С. В тефлоновый вкладыш автоклава (25 мл) помещали навеску оксима (2–5 г), соответствующее количество ДМСО в пределах мольного отношения циклогексаноноксим : ДМСО от 1 : 38 до 1 : 3 и 0.5 – 1 г катализатора. Время реакции составляло от 0.5 до 3 ч.

В дальнейших экспериментах использовали проточный реактор ($d = 8 \text{ мм}$) со стационарным слоем катализатора (2 см³). 17 % раствор циклогексаноноксима в ДМСО (оксим : ДМСО = 1 : 7, моль) подавали с помощью шприцевого дозатора Orion M 361 с объемной скоростью 1 ч⁻¹. Температуру реакции варьировали от 100 до 140 °С с интервалом 10 °С.

*контактный автор brei@ukr.net
ХФТП 2013. Т. 4. № 1

Анализ продукта проводили на газовом хроматографе Chrom-5 с капиллярной колонкой (50 м) и пламенно-ионизационным детектором.

Квантовохимические расчеты пространственного строения и полной энергии молекул циклогексаноноксима и его протонированных форм, а также продуктов их превращений выполнены методом функционала плотности (DFT) с комбинированным обменно-корреляционным функционалом B3LYP и расширенным валентно-расщепленным базисным набором, дополненным поляризационными и диффузными функциями (6-31++G**), с помощью программы GAMESS [7] (версия Firefly 7.1G, созданная проф. А.А.Грановским (МГУ, Москва, Россия)).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов в автоклаве позволили определить такие важные параметры процесса, как рабочая концентрация циклогексаноноксима в ДМСО и производительность катализатора. Приемлемым оказался 17 % раствор оксима в ДМСО, использование которого позволяло получать достаточно высокий выход капролактама на уровне 80–85 % при 95–100 % конверсии оксима. Эта величина примерно в пять раз превышает рабочую концентрацию (3.6 %), которую применяли в [6]. Было также установлено, что катализатор Dowex DR-2030 конверсирует циклогексаноноксим в капролактамы с производительностью 5–7 ммоль оксима/ $\Gamma_{\text{кат}}/\text{ч}$.

Как видно из рис. 1, при 100 °С катализатор сохраняет достаточно высокую активность в течение 3–3.5 часов работы, при повышении температуры он теряет активность быстрее. После промывки сульфосмолы пятикратным по объему избытком трихлорэтилена катализатор можно использовать повторно. Возможность регенерации сульфосмолы после промывки ее этанолом отмечалась также авторами [5].

Селективность по капролактаму в проведенных экспериментах составляет 80–85 %. Основной примесью является циклогексанон, как продукт гидролиза циклогексаноноксима. Это связано с остаточной влажностью (4–5 %) промышленного циклогексаноноксима [8], который был использован в экспериментах. Очевидно, что

циклогексанон может быть отогнан и возвращен на обработку его гидроксил-аминсульфатом для получения оксима. Таким образом, в проведенных опытах достигался 80–85 % выход капролактама от затраченного оксима при 100 % его конверсии.

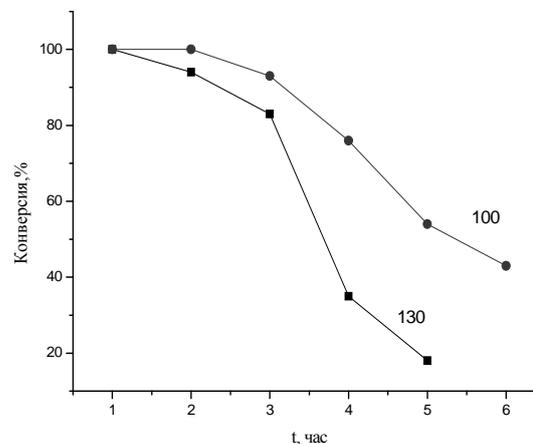


Рис. 1. Конверсия циклогексаноноксима на Dowex DR-2030 при 130 °С и 100 °С в зависимости от времени проведения реакции ($V = 1 \text{ ч}^{-1}$)

Интересно оценить эффективность серной кислоты, как катализатора бекмановской перегруппировки циклогексаноноксима, в сравнении с Dowex DR-2030. В промышленном реакторе перерабатывается примерно 8 м^3 циклогексаноноксима в час. При этом используется мольное отношение оксим : серная кислота = 1 : 1.65 [8], то есть за 1 час перерабатывается $\sim 71 \text{ кг-моль}$ оксима при использовании $\sim 117 \text{ кг-моль}$ кислоты. Это означает, что 1 г H_2SO_4 обеспечивает переработку $\sim 6 \text{ ммоль}$ оксима в час, что близко к производительности катализатора Dowex DR-2030.

Существенным вопросом, который требует самостоятельного изучения, является экстракция образовавшегося капролактама из ДМСО. Предварительные эксперименты показали, что для этой цели можно использовать трихлорэтилен и воду. Капролактамы концентрируются в более тяжелой фазе трихлорэтилена, а ДМСО в воде. Далее можно применять стандартную схему рекстракции капролактама из трихлорэтилена водой [8].

Различные пояснения, почему диметилсульфоксид способствует протеканию бекмановской перегруппировки, приводили авторы [5, 6]. Вместе с тем для изучения

элементарных стадий бекмановской перегруппировки привлекались методы квантовой химии [9–11]. В [12] частично систематизированы данные по моделированию этого процесса с участием кислотных центров твердых катализаторов. Однако в упомянутых работах не рассматривался механизм реакции с участием молекул ДМСО.

Сродство к протону (РА) диметилсульфоксида, циклогексаноноксима и ϵ -капролактама. Величину РА рассчитывали как разность между величинами полных энергий нейтральных и соответствующих протонированных молекул. Из результатов расчетов следует, что сродство к протону молекулы ДМСО составляет 929 кДж/моль (справочное значение 884 кДж/моль [webbook.nist.gov]), а для циклогексаноноксима – 932 (при протонировании атома азота) или 834 кДж/моль (при протонировании атома кислорода). Что касается капролактама, сродство к протону составляет 875 (при

протонировании атома азота) или 929 кДж/моль (при протонировании атома кислорода). Следует отметить, что рассчитанные значения РА для этих трех соединений отличаются весьма незначительно, что позволяет предполагать возможность их конкурентного протонирования с последующим обменом протонами.

Структурные превращения протонированных форм циклогексаноноксима в газовой фазе. Циклогексаноноксим (исходный реагент ИР на рис. 2) протонируется по азоту с энергетическим эффектом – 932 кДж/моль (интермедиат ИМ1). Эта структура может превратиться в менее энергетически выгодную форму (–834 кДж/моль), протонированную по кислороду (интермедиат ИМ2); этот процесс характеризуется активационным барьером в 237 кДж/моль (переходное состояние ПС1 на рис. 2 и 3).

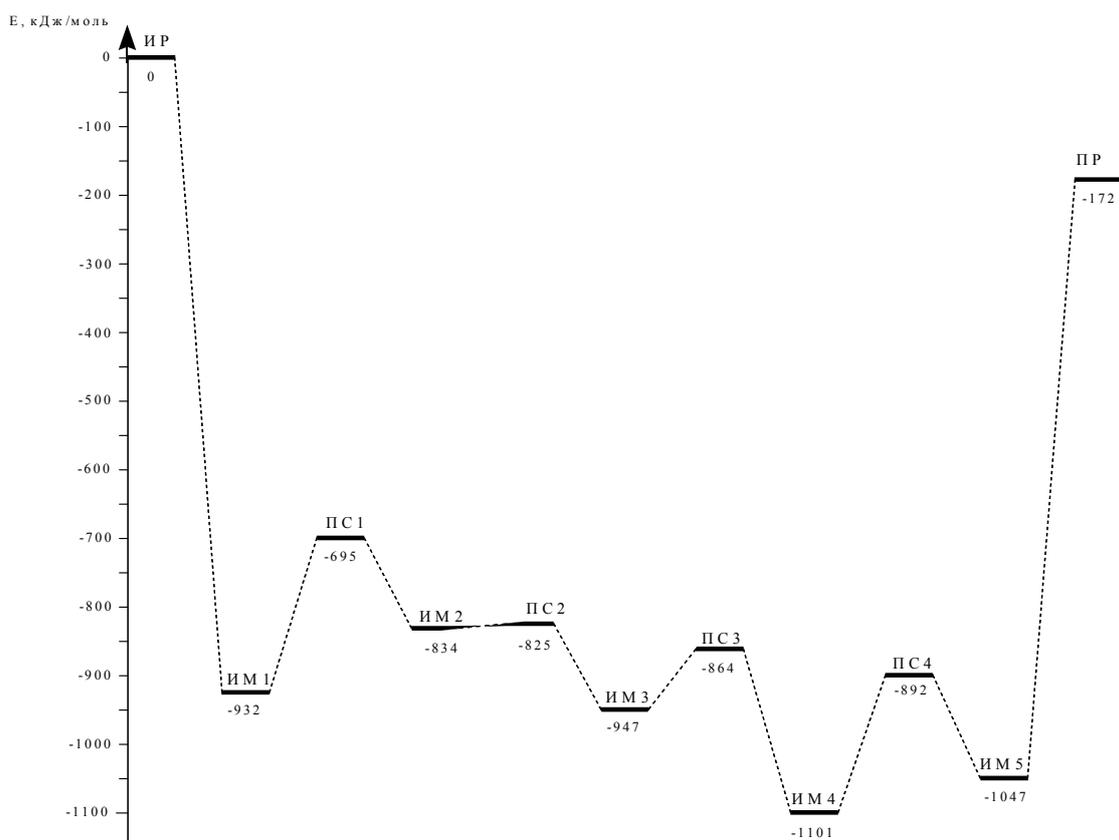


Рис. 2. Энергетическая диаграмма превращения циклогексаноноксима в капролактам с участием протона в газовой фазе

Дальнейшее превращение интермедиата ИМ2 требует преодоления активационного

барьера около 9 кДж/моль (ПС2 на рис. 2 и 3); в результате образуется интермедиат ИМ3,

который отличается наличием семичленного цикла за счет встраивания атома азота в кольцо. Отметим, что в случае моделирования принудительного удаления молекулы воды от структуры ИМ2 полученный шестичленный катион (локализовать его пространственное строение не удастся) безактивационно превращается в семичленную структуру.

Интермедиат ИМ3 превращается в молекулу капролактама, протонированную по кислороду (ИМ4), преодолевая активационный барьер 83 кДж/моль (ПС3, рис. 2, 3). Образовавшаяся структура может превратиться в энергетически менее выгодную ИМ5 (протонированная по атому азота молекула капролактама, рис. 2); энергия активации 209 кДж/моль (ПС4, рис. 2, 3). Заключительный этап – депротонирование интермедиата ИМ5 с образованием молекулы ϵ -капролактама.

N-протонированный циклогексаноноксим и O-протонированный капролактама были зарегистрированы в ^{15}N CP/MAS ЯМР спектрах продуктов перегруппировки ^{15}N -циклогексаноноксида на MFI-цеолитах [13, 14]. В целом, результаты выполненных расчетов укладываются в классическую схему перегруппировки Бекмана с удалением молекулы воды и образованием имениевого

катиона (ПС2), который трансформируется в лактамную структуру с обратным присоединением H_2O (ИМ3, рис. 3).

Моделирование стадий переноса протона в перегруппировке циклогексаноноксида в присутствии диметилсульфоксида.

Возможное объяснение влияния диметилсульфоксида на процесс перегруппировки оксида может основываться на конкурентном протонировании его молекул при рассмотрении взаимодействия протонированный ДМСО – циклогексаноноксим. В нашем случае активная сульфогруппа катализатора моделировалась молекулой метилсульфоновой кислоты.

Предварительные расчеты молекулярных ассоциатов метилсульфоновой кислоты с диметилсульфоксидом и циклогексаноноксимом в газовой фазе показали, что в этих системах невозможно локализовать ионные пары, образованные переносом протона от молекулы кислоты к основанию. Поэтому была рассмотрена более реалистичная модель для среды диметилсульфоксида, учитывающая влияние растворителя – бесструктурная модель поляризуемого континуума (PCM), имплементированная в используемый программный пакет.

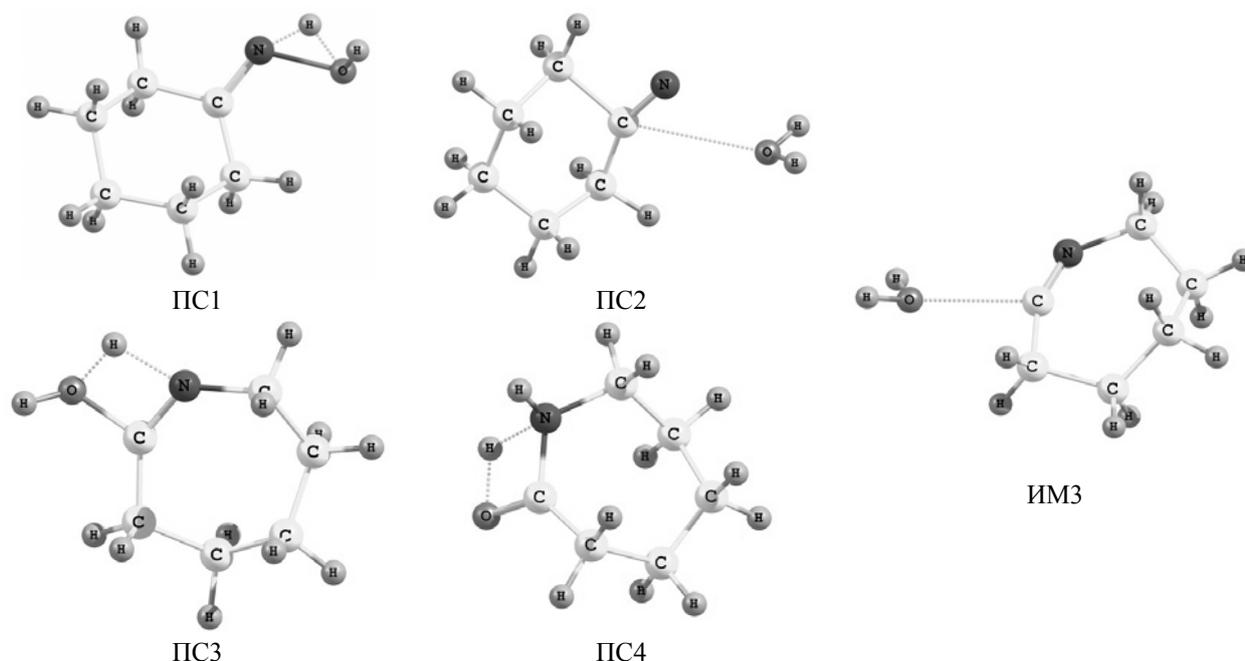


Рис. 3. Пространственное строение интермедиатов и переходных состояний перегруппировки Бекмана

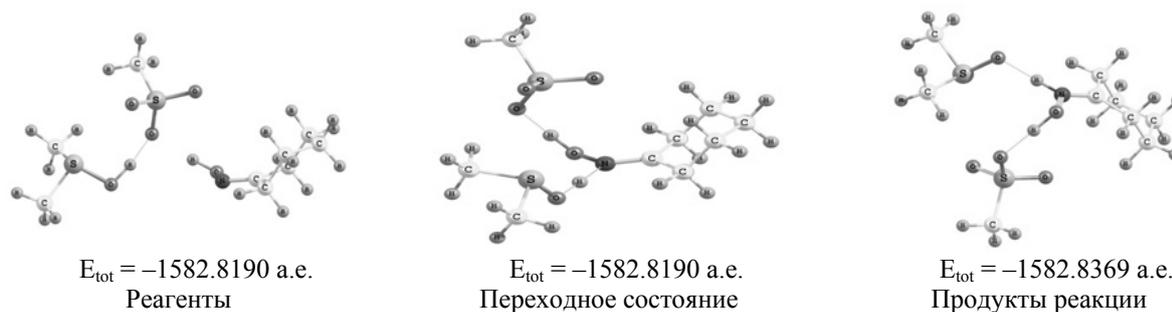


Рис. 4. Пространственное строение и полная энергия различных состояний реакции переноса протона к молекуле циклогексаноноксима от молекулы диметилсульфоксида в присутствии метилсульфоновой кислоты в среде ДМСО



Рис. 5. Пространственное строение и полная энергия различных состояний реакции переноса протона от молекулы капролактама к молекуле диметилсульфоксида в присутствии метилсульфоновой кислоты в среде ДМСО

Из результатов расчетов следует, что в среде ДМСО образование ионной пары – энергетически выгодный процесс ($\Delta E = -1.2$ кДж/моль), протекающий практически безактивационно ($E_a = 2.9$ кДж/моль).

Образовавшиеся ионы протонированного диметилсульфоксида легко ($E_a = 0.1$ кДж/моль) отдают протоны молекулам циклогексаноноксима (рис. 4, энергетический эффект реакции $\Delta E = -46.8$ кДж/моль). Продукты реакции – образовавшиеся в результате перегруппировки O-протонированные молекулы капролактама (рис. 5) также легко ($E_a = 3.1$ кДж/моль) отдают свой протон молекулам диметилсульфоксида ($\Delta E = -16.0$ кДж/моль).

ВЫВОДЫ

Проведение перегруппировки в среде ДМСО значительно снижает энергетический барьер реакции протонирования исходных веществ и продуктов перегруппировки. При этом ключевой стадией является изомеризация протонированной молекулы циклогексаноноксима без отделения молекулы воды.

Известно, что основной проблемой применения твердых кислот в жидкофазной перегруппировке циклогексаноноксима является их быстрая дезактивация за счет блокирования активных центров протонированными молекулами капролактама с последующей их олигомеризацией. Как следует из результатов квантово-химического моделирования, молекулы ДМСО могут препятствовать этому процессу путем вытеснения молекул капролактама от поверхностных В-центров.

ЛИТЕРАТУРА

1. <http://www.chinaseatbelt.com/safetybeltsblog/2012/01/06/caprolactam>
2. Ichihashi H., Kitamura M. Some aspects of the vapor phase Beckmann rearrangement for the production of ϵ -caprolactam over high silica MFI zeolites // Catal. Today. – 2002. – V. 73. – P. 23–28.
3. Forni L., Fornasari G., Tosi C. et al. Non-conventional sol-gel synthesis for the production of boron-alumina catalyst applied to the vapour phase Beckmann rearrangement // Appl. Catal. A. – 2003. – V. 248. – P. 47–57.
4. Mao D., Chen Q., Lu G. Vapor-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over

- B₂O₃/TiO₂-ZrO₂ // Appl. Catal. A. – 2003. – V. 244. – P. 273–282.
5. You K., Mao L., Yin D. et al. Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to caprolactam catalyzed by sulfonic acid resin in DMSO // Catalysis Communications – 2008 – V. 9. – P. 1521–1526.
 6. Бодюл Н., Брей В. Бекманівське перегрупування циклогексаноноксиму на твердих кислотах // Вісник Львів. Ун-ту. Серія хімічна. – 2010. – Вип. 51. – С. 211–215.
 7. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. General atomic and molecular electronic-structure system: a review // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 4, N 11. – P. 1347–1363.
 8. Производство капролактама / Под ред. В.И. Овчинникова и В.П. Ручинского. – Москва: Химия, 1977. – 263 с.
 9. Shinohara Y., Mae S., Shouro D., Nakajima T. A quantum chemical study of vapor-phase Beckmann rearrangement mechanisms on oxide catalysts // J. Mol. Struct. (Theochem). – 2000. – V. 497, N 1–3. – P. 1–9.
 10. Sirijaraensre J., Truong Th.N., Limtrakul J. Density functional study of the mechanism of the Beckmann rearrangement catalyzed by H-ZSM-5: a cluster and embedded cluster study // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109, N 24. – P. 12099–12106.
 11. Verevkin S.P., Emel'yanenko V.N., Toktonov A.V. et al. Thermochemistry of ionic liquid-catalyzed reactions: theoretical and experimental study of the beckmann rearrangements. Kinetic or thermodynamic control // Ind. Eng. Chem. Res. – 2009. – V. 48, N 22. – P. 9809–9816.
 12. Hafner J. Adsorption and reaction of organic molecules on solid surfaces – abinitio density functional investigations // Monatsh. Chem. – 2008. – V. 139, N 4. – P. 373–387.
 13. Marthala V.R.R., Rabl S., Huang J. et al. In situ solid-state NMR investigations of the vapor-phase Beckmann rearrangement of ¹⁵N-cyclohexanone oxime on MFI-type zeolites and mesoporous SBA-15 materials in the absence and presence of the additive ¹³C-methanol // J. Catal. – 2008. – V. 257. – P. 134–141.
 14. Lezcano-Gonzales I., Boronat M., Blasco T. Investigation on the Beckmann rearrangement reaction catalyzed by porous solids: MAS NMR and theoretical calculations // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. – 2009. – V. 35, N 2. – P. 120–129.

Поступила 10.09.2012, принята 18.01.2013

Бекманівське перегрупування циклогексаноноксиму в ϵ -капролактама на сульфосмолі Dowex DR-2030 у присутності диметилсульфоксиду

В.В. Брей, Н.С. Бодюл, А.Г. Гребенюк

Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, brei@ukr.net

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

Показано, що Dowex DR-2030 забезпечує 100 % конверсію циклогексаноноксиму (17 % розчин у ДМСО) із 80–85 % виходом ϵ -капролактама у проточному режимі ($V = 1 \text{ год}^{-1}$) при 100–120 °С. За результатами квантовохімічного моделювання механізму перегрупування циклогексаноноксиму диметилсульфоксид сприяє зниженню енергетичного бар'єру реакцій протонування оксиму і депротонуванню утвореного капролактама.

Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime into ϵ -caprolactam over Dowex DR-2030 sulforesin catalyst in presence of dimethylsulfoxide

V.V. Brei, N.S. Bodyul, A.G. Grebenyuk

Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, brei@ukr.net

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

It has been shown that Dowex DR-2030 provides 100 % conversion of cyclohexanone oxime (17 wt. % solution in DMSO) with 80–85 % ϵ -caprolactam yield at 100–120 °C ($LHSV = 1 \text{ h}^{-1}$). By the results on quantumchemical simulation of Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime, DMSO promotes lowering of energy barrier of the reactions of oxime protonation and deprotonation of formed caprolactam.