

О. С. Іващук¹, В. В. Реутський², О. О. Супрун³
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра хімічної інженерії¹,
 кафедра технології органічних продуктів²,
 ВП “Рівненська АЕС”³

ВИЗНАЧЕННЯ СТРУКТУРИ ПРОМІЖНИХ КАТАЛІТИЧНИХ КОМПЛЕКСІВ У ПРОЦЕСІ ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ

© Іващук О. С., Реутський В. В., Супрун О. О., 2016

Проведено спектрографічні дослідження бінарних каталітичних систем для процесу окиснення циклогексану на основі нафтенату кобальту з використанням органічних модифікаторів різної природи – етанолу та гліцину у циклогексаноні. Проведені дослідження підтверджують припущення про комплексоутворення за участю всіх компонентів каталітичних розчинів. Побудовано структурні формули ймовірних комплексів каталітичних систем.

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

O. S. Ivashchuk, V. V. Reutsky, O. O. Suprun

DETERMINATION OF THE CATALYTIC COMPLEXES STRUCTURE IN THE PROCESS OF THE CYCLOHEXANE OXIDATION

© Ivashchuk O. S., Reutsky V. V., Suprun O. O., 2016

The spectral analysis of binary catalytic solutions based on cobalt naphthenate for the cyclohexane oxidation process with the using of the different organic nature additives – ethanol and glycine in cyclohexanone was conducted. The spektra research indicates the creation and quantitative changes in the solutions that confirms the assumption complexation involving all components of catalytic solutions. The probable structural formulas of the catalytic system complexes were drawn.

Key words: oxidation, catalyst, cyclohexane, complexes.

Постановка проблеми. Використання органічних модифікаторів різної природи в процесі окиснення циклогексану (ЦГ) до циклогексанолу (ЦОЛ) та циклогексанону (ЦОН) у присутності промислового каталізатора – нафтенату кобальту (НК), суттєво впливає як на склад продуктів, так і на швидкість окиснення [1]. Цей ефект пов'язується з участю добавок у створенні проміжних комплексів і асоціатів з каталізатором та продуктами окиснення [2, 3].

Для перевірки та підтвердження цих припущень було проведено спектральні дослідження розчинів складних каталітичних систем.

Експериментальна частина. Дослідження проводили з використанням органічних модифікаторів різної природи: етанолу та гліцину у складі бінарної каталітичної системи з нафтенатом кобальту у масовому співвідношенні [НК:ГЦ] = 1:1 та [НК:ЕТ] = 1:1. Окиснення циклогексану відбувалось за температури 413 К та тиску P=1,0 МПа у реакторі барботажного типу [1]. Як окисник використовували технічний кисень.

Результати та обговорення. Після аналізу результатів досліджень за впливом на процес окиснення циклогексану бінарних каталітичних систем різної природи бачимо, що в присутності

таких добавок до НК, як етанол (ЕТ) та гліцин (ГЦ) (рис. 1) відбуваються зміни в складі продуктів окиснення порівняно із даними, одержаними при застосуванні індивідуального каталізатора (табл. 1).

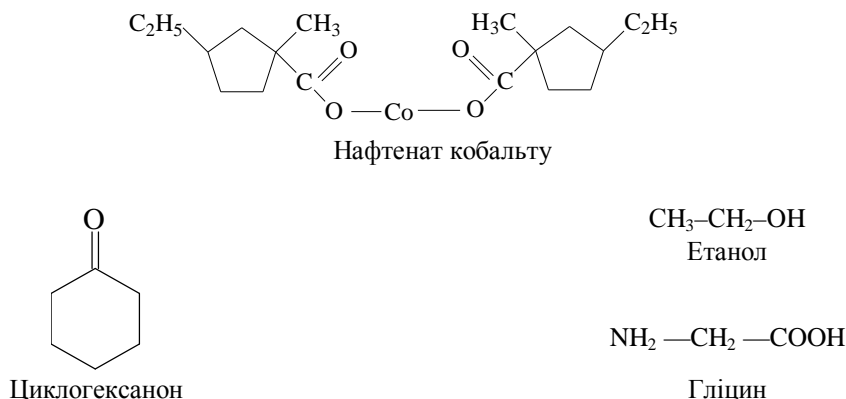


Рис. 1. Структурна будова компонентів каталітичних систем

Проаналізувавши дані, отримані з використанням двох каталізаторів, доходимо висновку, що характер дії цих добавок (НК+ЕТ та НК+ГЦ) на селективність процесу є подібним. Присутність добавок призводить до незначних змін кількості ГПЦГ в оксидаті, до суттєвого зменшення значення селективностей за кислотами та естерами, а також до збільшення концентрації ЦОЛ та ЦОН, а разом з цим і до зсуву співвідношення ЦОЛ/ЦОН у бік накопичення спирту. При цьому вплив на швидкість є різнонапрямленим – ЕТ прискорює процес, а ГЦ сповільнює відносно НК.

Таблиця 1

Показники окиснення циклогексану при значеннях конверсії X ~ 4 %
T = 413 К, P = 1,0 МПа, C_{НК} = 5,0×10⁻⁴ моль/л

Каталізатор	τ, хв	S(ГПЦГ*), %	S(K), %	S(ЕС), %	S(ЦОЛ), %	S(ЦОН), %	[ЦОЛ/ЦОН]	S(ЦП), %	W _{сер} ×10 ³ , моль/л·с
Конверсія X ~ 4 %									
НК	50	10,40	19,62	5,94	37,92	26,11	1,45	76,42	0,12
НК+ЕТ	40	11,78	4,30	0,00	56,52	27,40	2,06	95,69	0,16
НК+ГЦ	60	9,29	6,44	0,00	54,10	30,17	1,79	93,56	0,09

* ГПЦГ – гідропероксид циклогексилу, K – дикарбонові кислоти, ЕС – естери, ЦОЛ – циклогексанол, ЦОН – циклогексанон, ЦП – цільові продукти процесу окиснення, W_{сер} – швидкість процесу окиснення.

Характер дії досліджених каталітичних систем, які містять спирти різної природи та амінокислоти, пов'язуємо з утворенням комплексних сполук чи йонних асоціатів за участю функціональних груп добавок з молекулою металовмісного каталізатора. Задля підкріплення цієї теорії здійснено спектральні аналізи розчинів каталітичних систем.

ІЧ-спектроскопію аналізованих колоїдних розчинів каталітичних систем здійснювали за допомогою спектрометра Specord M-80 у кюветах завтовшки 0,2 мм. Аналіз отриманих спектрів проводили на основі таблиць характерних частот поглинання, наведених у роботах [4, 5].

Як розчинник використовували ЦОН, який в умовах проведення процесу окиснення присутній в реакційному середовищі, а також в якому нафтенат кобальту за нормальних умов краще розчинний, ніж в ЦГ та ЦОЛ. Концентрація солі металу змінної валентності (МЗВ) у досліджуваних розчинах становила 5,0·10⁻⁵ моль/л. Загальна концентрація каталітичного розчину становила 5 % (мас.). Співвідношення між компонентами каталітичної системи становило [НК: Добавка] = (1: 1) (мас.).

Порівнюючи ІЧ-видимі спектри приготованих каталітичних розчинів зі спектром розчину НК, бачимо ряд суттєвих змін у смугах поглинання на певних частотах (табл. 2, рис. 2).

Таблиця 2

Результати ІЧ-спектрографічних досліджень каталітичних розчинів

НК+ЦОН		НК+ЦОН+ГЦ		НК+ЦОН+ГЦ**		НК+ЦОН+ЕТ	
$\nu, \delta, \text{см}^{-1}$	група	$\nu, \delta, \text{см}^{-1}$	група	$\nu, \delta, \text{см}^{-1}$	група	$\nu, \delta, \text{см}^{-1}$	група
–	--	992	-C-O-	992 ⁵	-C-O-	–	–
–	–	–	–	920 ⁷	C-O-C	–	–
		1040	C-OH	1040	-C-OH ³		
1260 ¹	-CH ₃	1260 ²	-CH ₃	1260	-CH ₃	1260 ³	-CH ₃
1296 ²	C-H	1296 ¹	C-H	1296	C-H	1296 ³	C-H
–	–	1664	-C=C-	1664	-C=C-	–	–
1640	C=O	1640 ³	C=O	1640	C=O	1640 ³	C=O
3300-2800	ОН...Н	3300-2800	ОН...Н	3300-2800 ⁴	ОН...Н	–	–
3700-3500	–	3700-3500	-ОН	3700-3500	-ОН	–	–
–	–	–	–	–	–	3700-3100 ⁶	-ОН, ОН...Н

Примітки: ¹ великий, ² малий, ³ збільшується, ⁴ зменшується, ⁵ зміщений, ⁶ з'являється (широкий), ⁷ з'являється, ** (НК+ЦОН+ГЦ) розчин після нагрівання $\tau = 10$ хв за $T = 413$ К.

У зразку (ЦОН+НК+ЕТ) немає поглинання при довжинах хвиль 3300–2800 см^{-1} , а є широкий пік в діапазоні 3700–3100 см^{-1} , а у зразках (ЦОН+НК) та (ЦОН+НК+ГЦ) є два широкі піки в межах 3700–3500 і 3300–2800 см^{-1} , які відповідають ОН-групам у комплексах з водневим зв'язком.

У зразку (ЦОН+НК+ГЦ) пік при 1296 см^{-1} великий, а при 1260 малий, коли у зразку (ЦОН+НК) 1296 – малий, а 1260 – великий. Пік 1296 см^{-1} відповідає поглинанню C–H в алканах і зріс внаслідок присутності CH_2 в амінокислоті. У зразку (ЦОН+НК+ГЦ) збільшилась інтенсивність поглинання при 1640 см^{-1} порівняно з (ЦОН+НК), що відповідає C=O в амінокислоті. Пік при 1664 см^{-1} , який відповідає –C=C– в (ЦОН+НК+ГЦ), збільшився внаслідок можливої взаємодії.

Після додавання етанолу (зразок ЦОН+НК+ЕТ) в ІЧ-спектрах піки стали гостріші, більш виражені, що можна пояснити утворенням полярніших молекул – міцел.

Після нагрівання (зразок ЦОН+НК+ГЦ**) з'явився пік при 920 см^{-1} , що відповідає C–O–C зв'язкам, ймовірно, відбулась взаємодія між компонентами каталітичного розчину. Максимум поглинання при 992 см^{-1} змістився у бік більших довжин хвиль, який відповідає C–O.

Після нагрівання зруйновано більшість водневих зв'язків, бо 3400-3000 см^{-1} стало меншим порівняно із зразками (ЦОН+НК) та (ЦОН+НК+ГЦ) без нагрівання. Після нагрівання збільшилась інтенсивність всіх піків, особливо зріс пік поглинання при 1040 см^{-1} , що відповідає –C–ОН-групі атомів, тобто за цією групою відбувалась взаємодія.

Отже, підсумовуючи результати досліджень ІЧ-спектроскопії, робимо такі висновки:

- додавання ЕТ до каталітичних сумішей та нагрівання (ЦОН+НК+ГЦ) сприяє руйнуванню водневих зв'язків, які присутні в ЦОН+НК та ЦОН+НК+ГЦ;
- додавання ЕТ сприяє утворенню більш полярних молекул – міцел;
- взаємодія з утворення комплексів відбулась за участю C–ОН-груп добавок і продуктів реакції.

Отримані результати спектральних досліджень бінарних каталітичних систем на основі НК із використанням добавок різної природи (спирти та азотовмісні модифікатори) дають змогу запропонувати такі структурні формули каталітичних комплексів (рис. 3, 4).

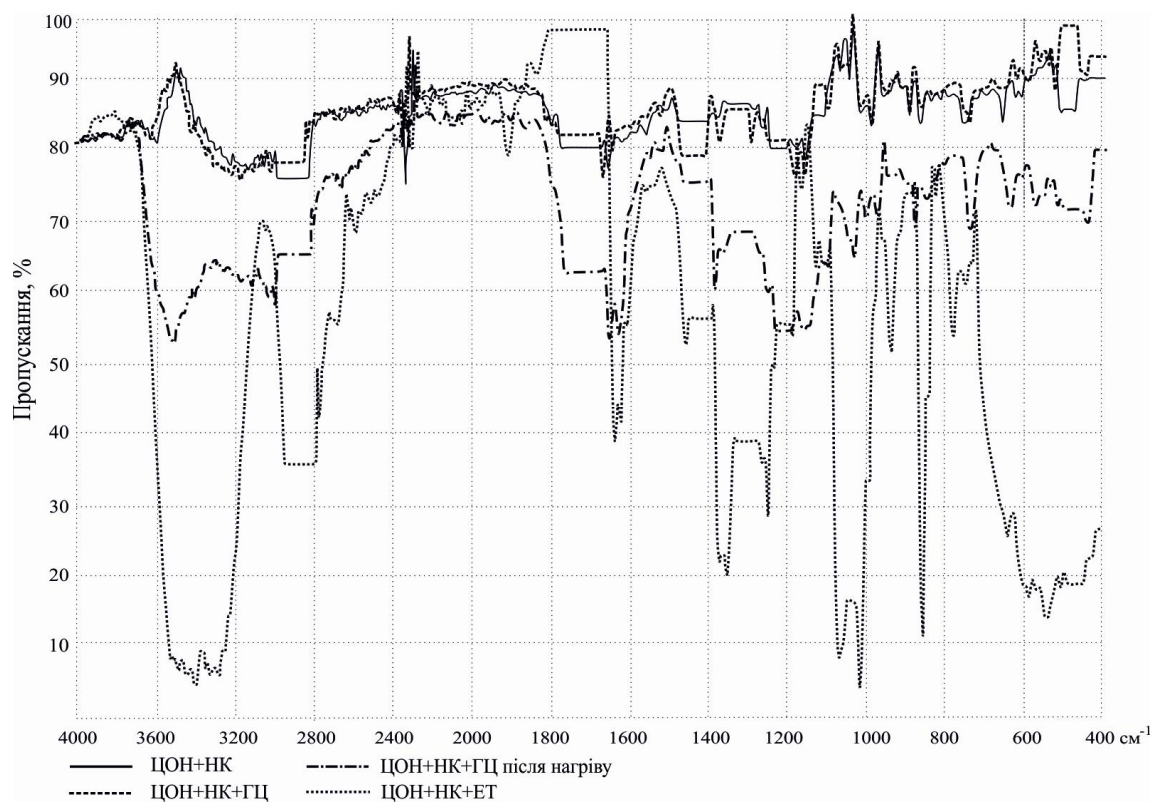


Рис. 2. Результати ІЧ-спектрографічних досліджень каталітичних розчинів

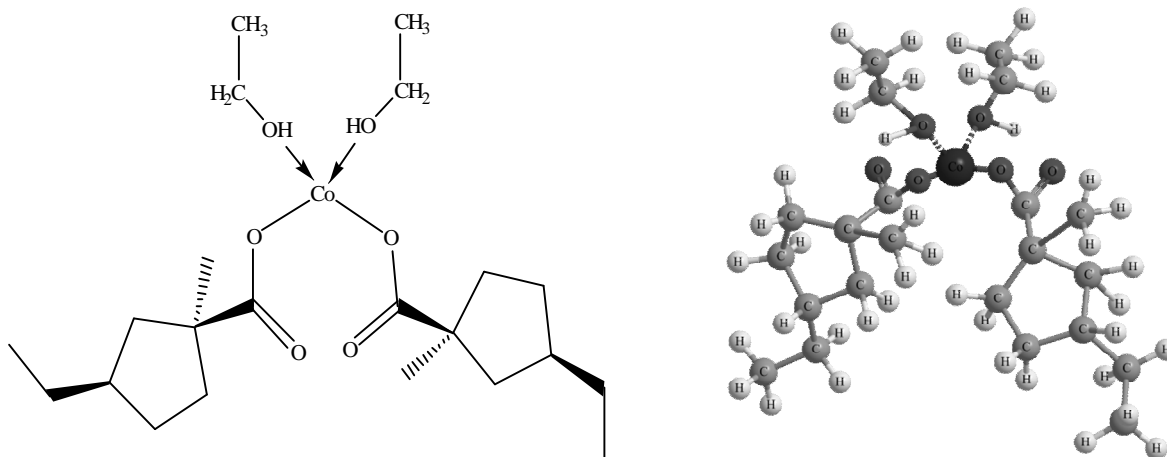


Рис. 3. Передбачуваний проміжний каталітичний комплекс нафтенату кобальту та етанолу

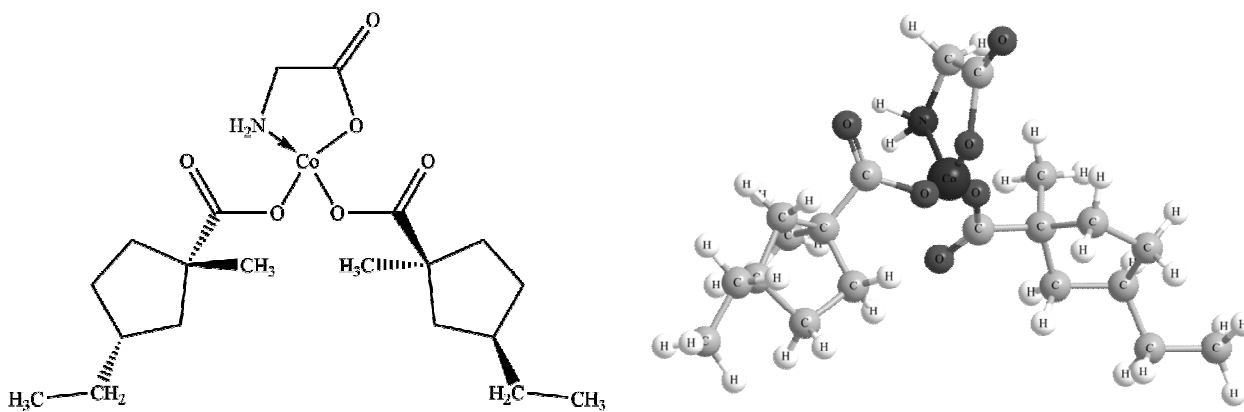


Рис. 4. Передбачуваний проміжний каталітичний комплекс нафтенату кобальту та гліцину

Висновки. Проведено спектральний аналіз колоїдних каталітичних розчинів у циклогексаноні на основі НК з додаванням ГЦ та ЕТ. Результати досліджень (ІЧ-спектрографія) свідчать про утворення та кількісну зміну зв'язків у розчинах, що підтверджує припущення про комплексоутворення за участю всіх компонентів каталітичних розчинів.

За результатами досліджень побудовано структурні формули передбачуваних комплексів каталітичних систем. Зважаючи на те, що одержані дані засвідчили перспективність цього напрямку наукових досліджень, механізм дії проміжних комплексних сполук та їх впливу на процес окиснення циклогексану потребує подальшого докладного вивчення.

1. Іващук О. С. Інтенсифікація каталітичного окиснення циклогексану // Вісник Нац.ун-ту "Львівська політехніка". "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2012. – № 726. – С. 172–176. 2. 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. – No 3. – Lviv. – 2012. – P. 339–343. 3. Супрун О. О., Реутський В. В., Іващук О. С., Мудрий С. О. Використання амінокислот в процесі окиснення циклогексану // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2014. – № 787. – С. 188–191. 4. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК, ЯМР-спектроскопии в органической химии // М.: Высшая школа, 1971. – 264 с. 5. Миронов В. А., Янковский С. А. Спектрография в органической химии: Сборник задач: учебн. пособие для вузов. – М.: Химия, 1985. – 232 с.