

УДК 661.7:547.2/4

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

БАГАТОАТОМНІ СПИРТИ У ПРОЦЕСІ ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ

© Супрун О.О., Реутський В.В., Іващук О.С., Мудрий С.О., 2013

Розглянуто кількісний та якісний вплив бінарних каталітичних систем складу [нафтенат кобальту – багатоатомний спирт] на рідиннофазне гомогенно-каталітичне окиснення циклогексану.

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

Quantitative and qualitative influence of the binary catalytic systems containing [cobalt naphthenate – polyhydric alcohol] on liquid-phase homogeneous catalytic oxidation of cyclohexane was considered.

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

Постановка проблеми. Одним з основних напрямків регулювання активності та селективності гомогенно-каталітичного окиснення вуглеводнів є використання органічних сполук різної природи, спільною ознакою яких є здатність до утворення проміжних комплексів з каталізатором, чим вони і забезпечують свій вплив на перебіг процесу [1]. При цьому до цих проміжних комплексів входять не тільки сіль металу змінної валентності і органічна складова, але й кисневмісні сполуки, що утворюються у процесі окиснення [2]. Попередніми дослідженнями встановлено, що істотну роль в існуванні цих комплексів відіграють спирти, одержані під час окиснення [3]. З огляду на це, доцільно було провести дослідження з використанням попередньо створених каталітичних сумішей, до складу яких входять спирти різної природи. Був проаналізований вплив на процес гомогенно-каталітичного окиснення циклогексану (ЦГ) бінарних

каталітичних систем, які склалися з нафтенату кобальту (НК) та спиртів – гліцерину (ГЛ) або етиленгліколю (ЕГ).

Експериментальна частина. Окиснення циклогексану у присутності бінарних каталітичних систем проводилось за температури 413 К та тиску $P=1,0$ МПа. Ці умови близькі до тих, які використовуються під час реалізації промислового процесу. Як окисник використовували технічний кисень.

Дослідження проводили на експериментальній автоклавній установці з електричним обігріванням кожуха реактора. Стабільний температурний режим підтримувався силіконовою оливою, що знаходилась у кожуху реактора.

Проби відбирали в ємкості, в які попередньо був внесений ізопропіловий спирт. Це було зроблено для гомогенізації проб і розчинення адипінової кислоти, яка утворюється у значній кількості за зростання ступеня перетворення циклогексану. Склад продуктів аналізувався титриметрично та хроматографічно.

Результати та обговорення. Під час аналізу одержаних експериментальних даних нас цікавили насамперед показники процесу за конверсії циклогексану, близьких до 2 та 4 %. Показник $X = 2$ % вибирається, з огляду на те, що це критична конверсія, за якої можливо спостерігати практичний ефект застосування каталізатора процесу; значення $X = 4$ % є близьким до параметрів виробничого процесу окиснення циклогексану. Результати порівнювались із промисловим каталізатором – НК (табл. 1).

Таблиця 1

Показники окиснення циклогексану за значень конверсії $X = 2$ %, $X = 4$ %

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

Конверсія $X \sim 2$ %							
Каталізатор	S (ГПЦГ*), %	S (АК), %	S (ДЦА), %	S (ЦОЛ), %	S (ЦОН), %	S (ЦП), %	[ЦОЛ/ЦОН]
НК	7,14	6,73	0,00	60,14	25,99	93,27	2,31
НК+ГЛ	4,09	3,37	30,67	47,24	14,62	76,18	3,23
НК+ЕГ	5,45	5,49	54,47	31,77	2,81	58,19	11,29
Конверсія $X \sim 4$ %							
НК	1,77	6,04	10,63	47,25	34,32	86,88	1,38
НК+ГЛ	2,84	6,03	24,38	42,17	24,58	77,72	1,72
НК+ЕГ	2,20	8,46	27,45	37,70	24,19	73,24	1,56

* ГПЦГ – гідропероксид циклогексилу; АК – адипінова кислота; ДЦА – дициклогексиладипінат; ЦОЛ – циклогексанол; ЦОН – циклогексанон; ЦП – цільові продукти.

Після проведення досліджень окиснення циклогексану у присутності бінарних каталітичних систем, до складу яких входили гліцерин та етиленгліколь, доходимо висновку, що використання спиртів у процесі окиснення призводить до зниження селективності за ЦОЛ та ЦОН, як на початкових стадіях окиснення ($X \sim 2$ %), так і в розвиненому окисненні ($X \sim 4$ %), порівняно з НК. Проте добавки мають істотний вплив на співвідношення ЦОЛ/ЦОН в оксидаті. В усіх випадках спостерігається зростання значення співвідношення цільових продуктів, а найбільше зміщення у бік накопичення спирту відбувається за низьких значень X за участі ЕГ – ЦОЛ/ЦОН=11,29. Хоча за розвиненого окиснення максимальне значення ЦОЛ/ЦОН =1,72 досягається з використанням ГЛ. На обох стадіях окиснення добавки спиртів мали істотний вплив на вміст у продуктах дициклогексиладипінату, який, своєю чергою, є сировиною для отримання ЦОЛ. Під час використання ЕГ досягалось зростання селективності за естером за $X \sim 2$ на 54 %, а за $X \sim 4$ – близько 17 %, що дає змогу в процесі виробництва підвищити селективність за ЦОЛ, тим самим ще більше змінити співвідношення ЦОЛ/ЦОН. Також добавка ЕГ за розвиненого окиснення збільшує вміст дикарбонових кислот, більшу частину яких становить адипінова кислота, на 2,4 %. Цей аспект може бути використаний під час одержання адипінової кислоти.

Доцільним стало визначення впливу концентрації добавок на процес окиснення, тому були проведені дослідження процесу за різного співвідношення добавок з НК. Вміст НК у реакційній суміші залишався постійним ($C_{НК} = 5,0 \times 10^{-4}$ моль/л). Були побудовані залежності конверсії ЦГ за різних співвідношень добавок спиртів (рис. 1, 2).

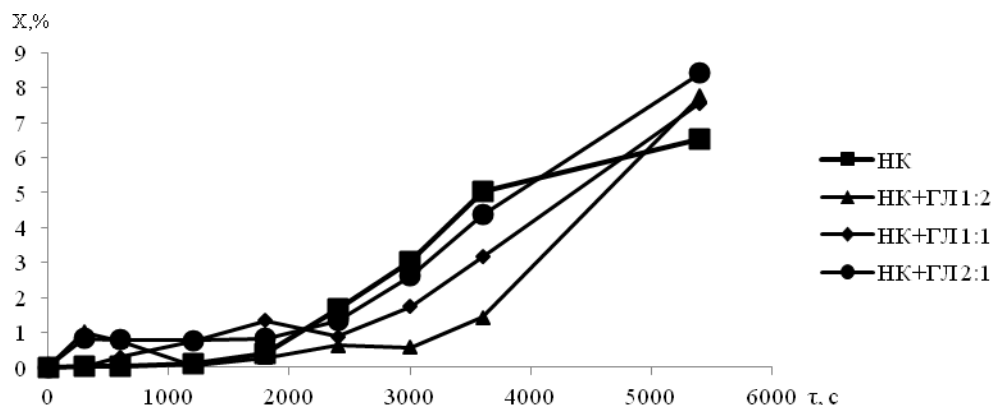


Рис. 1. Залежність ступеня перетворення ЦГ від тривалості проведення окиснення під час використання добавки ГЛ

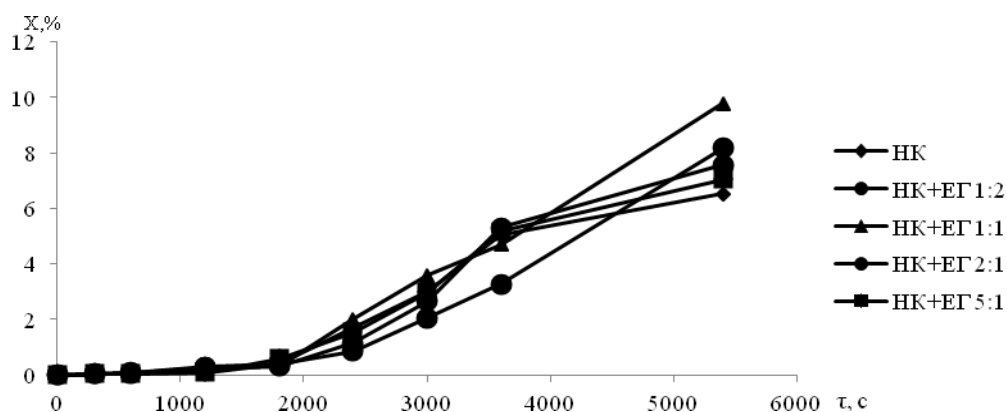


Рис. 2. Залежність ступеня перетворення ЦГ від тривалості проведення окиснення під час використання добавки ЕГ

З графічних залежностей зрозуміло, що добавки до НК спиртів інгібують процес на початкових стадіях окиснення, проте після накопичення достатньої кількості кисневмісних сполук прискорюють реакцію. Наочним прикладом є порівняння швидкостей накопичення продуктів (табл. 2).

Таблиця 2

Значення швидкості накопичення продуктів бінарних каталітичних систем

Каталізатор	$v_{сер}^{**}, 10^{-4} \times \text{моль/с}$	$v_x, 10^{-4} \times \text{моль/с}$	Каталізатор	$v_{сер}, 10^{-4} \times \text{моль/с}$	$v_x, 10^{-4} \times \text{моль/с}$
НК	1,12	0,764	НК+ЕГ 1:2	1,4	2,53
НК+ГЛ 1:2	1,33	3,25	НК+ЕГ 1:1	1,68	2,61
НК+ГЛ 1:1	1,29	2,25	НК+ЕГ 2:1	1,29	1,16
НК+ГЛ 2:1	1,44	2,09	НК+ЕГ 5:1	1,21	0,97

** $v_{сер}$ – середня швидкість накопичення продуктів; v_x – швидкість накопичення продуктів розвинутого окиснення

Експериментальні дані свідчать про зростання $v_{\text{сер}}$ та v_x (v_x відповідає швидкості накопичення продуктів після 3600 с проведення реакції) в усіх випадках використання добавок спиртів порівняно з НК. Найвищі значення середньої швидкості були досягнуті з використанням ЕГ у співвідношенні 1:1 з НК – $1,68 \times 10^{-4}$ моль/с, а швидкості розвиненого окиснення під час використання НК+ГЛ 1:2 – $3,25 \times 10^{-4}$ моль/с. Варто відмітити, що збільшення частки добавки підвищує швидкість накопичення продуктів розвиненого окиснення. Цей чинник вимагає глибшого дослідження.

Висновки. Використання бінарних каталітичних систем, хоч і приводить до зниження селективності за ЦОЛ та ЦОН, проте має істотний вплив на їх співвідношення, а саме: добавка ГЛ (за $X \sim 4\%$) дає змогу збільшити значення ЦОЛ/ЦОН на 24 % (відн.) порівняно з індивідуальним НК. Також добавка ЕГ (за $X \sim 4\%$) збільшує вміст дикарбонових кислот в оксидаті, більшу частину яких становить адипінова кислота, на 2,4 % (відн.). Встановлено залежності швидкості реакції рідиннофазного окиснення від природи добавок та співвідношення між компонентами. Визначено, що найпозитивніший вплив, як на вміст продуктів в оксидаті, так і на швидкість реакції має добавка ЕГ у рівному співвідношенні з НК – 1:1.

Результати проведених експериментів свідчать про перспективність подальших досліджень у цьому напрямку.

1. Іващук О.С. Інтенсифікація каталітичного окиснення циклогексану // Вісник НУ „Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2012. – №726. – С.172–176.
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.
Реутський В.В., Іващук О.С., Мудрий С.О., Супрун О.О. Окиснення циклогексану в присутності багатоатомних спиртів // Матер. Міжнар. наук. конф. “Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин”. – Львів, 2012. – С.24.