

Висновки. Отже, проведені дослідження показали, що вплив органічних добавок на окиснення циклогексану значною мірою визначається їх дією на стадію утворення і перетворення гідропероксиду циклогексилу та пероксидних радикалів. Інші стадії є менш чутливими до присутності вищевказаних органічних добавок, ймовірно, через більшу реакційну здатність проміжних продуктів окиснення циклогексану, що може нівелювати незначні впливи краун-ефірів на ці стадії.

1. Мельник Ю.Р., Реутський В.В., Мокрий Є.М. Вплив краун-ефірів на каталітичне окиснення циклогексану // *Доп. НАН України*. – К., 2001. – № 1. – С. 154–157. 2. Мельник Ю.Р., Реутський В.В., Мокрий Є.М. Вплив полігліколів на каталітичне окиснення циклогексану // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”*. – 2001. – № 426: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – С. 91–94. 3. Мельник Ю.Р., Реутський В.В., Старчевський В.Л. Вплив органічних добавок на елементарні стадії процесу каталітичного окиснення циклогексану // *Каталіз і нафтохімія*. – К., 2003. – № 12. – С. 56–58. 4. Мельник Ю.Р., Реутський В.В., Іващук О.С. Вплив краун-ефірів та полігліколів на окремі стадії каталітичного окиснення циклогексану // *Вопросы химии и химической технологии*. – Дніпропетровськ, 2004. – № 6. – С. 71–73. 5. *Производство капролактама* / Под ред. В.И. Овчинникова. – М.: Химия, 1977. – 262 с. 6. Эмануэль Н.М., Гал Д. Окисление этилбензола. (Модельная реакция). – М.: Наука, 1984. – 376 с.

УДК 661.7:547.2/4

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

ВПЛИВ КИСНЕ- ТА АЗОТОВМІСНИХ МОДИФІКАТОРІВ НА ПРОЦЕС ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ

© Мудрий С.О., Реутський В.В., Іващук О.С., Супрун О.О., 2011

Досліджено вплив нових кисне- та азотовмісних модифікаторів на рідиннофазне гомогенне окиснення циклогексану. Встановлено оптимальні умови використання бінарної каталітичної системи на основі нафтенату кобальту та 2-біс-ціанетилового етеру.

Ключові слова: кисне- та азотовмісні модифікатори, окиснення циклогексану, бінарна каталітична система.

Research of the influence of oxygen- and nitrogen-containing modifiers in the process of liquid-phase oxidation of cyclohexane has been considered. Optimal conditions of use of binary catalytic systems based on cobalt naphthenate and 2-bis-cyanethyl ether was investigated.

Key words: kisne- and azotovmisni modifiers, okisnennya a hexamethylene, binary catalytic system.

Постановка проблеми. Відомо, що застосування кисне- та азотовмісних добавок до промислового каталізатора дозволяє кількісно впливати на склад продуктів окиснення та змінювати співвідношення між ними [1, 2]. Такий вплив пов'язаний зі здатністю кисню та азоту до донорно-акцепторного зв'язку з металом та подальшим утворенням активного метало-комплексу та зміною лігандного оточення металу за рахунок внутрішньої та міжмолекулярної координації зв'язків атому металу та функціональних груп модифікатора. Проте, незважаючи на численні дослідження каталітичного впливу добавок, наявних експериментальних даних не достатньо для прогнозованого створення ефективних каталітичних систем цілеспрямованої дії.

З огляду на це, необхідне розширення відомостей за рахунок дослідження впливу нових бінарних каталітичних систем на основі промислового каталізатора – нафтенату кобальту (НК), та кисне- і азотовмісних добавок на окиснення циклогексану.

Об'єкти досліджень. Дослідження гомогенно-каталітичного окиснення циклогексану (ЦГ) здійснювали при температурі 418 К та тиску 1,0 МПа. Окиснення здійснювали молекулярним киснем. Як добавки досліджували CN-вмісні сполуки (2-біс-ціанетиловий етер (ЦЕЕ)), четвертинні амонієві солі (тетраетил амоній йодид (ТЕАЙ), тертабутиламоній бромід (ТБАБ)), поліоксетиленгліколеві етери синтетичних первинних вищих жирних спиртів фракції C₁₀-C₁₈ (ДС-10). Експериментальні дані порівнювалися з отриманими при окисненні циклогексану в присутності індивідуального нафтенату кобальту при конверсії сировини K ≈ 4%, що близька до виробничих показників.

Вплив органічних добавок на склад продуктів окиснення циклогексану неоднозначний. Співвідношення цільових продуктів циклогексанол/циклогексанон (ЦОЛ/ЦОН) залежно від природи добавки змінюється як в бік кетону в присутності ТЕАЙ та ЦЕЕ, так і в бік спирту при ТБАБ та ДС-10 (табл. 1). Це явище переважно пов'язане зі зміною індукційного ефекту за рахунок різної поляризації σ-зв'язків в сполуках ТБАБ та ТЕАЙ, зумовленою різною електронегативністю молекул йоду та бромиду.

Таблиця 1

Показники окиснення циклогексану при значеннях конверсії K ≈ 4 %

Каталізатор	K, %	S(ГПЦГ*), %	S(AK*), %	S(ДЦА*), %	S(ЦОЛ), %	S(ЦОН), %	S _{цп} , %	$\frac{C(ЦОЛ)}{C(ЦОН)}$
НК	4,6	5,11	15,80	22,08	36,91	17,32	73,30	2,13
НК+ТЕАЙ	3,3	8,96	5,73	29,56	36,29	19,45	74,56	1,87
НК+ТБАБ	3,5	12,70	10,60	25,51	36,57	14,62	72,39	2,50
НК+ЦЕЕ	5,3	6,81	18,81	7,53	41,55	25,29	76,17	1,64
НК+ДС-10	3,5	15,27	11,05	23,43	35,06	15,19	73,33	2,30

* ГПЦГ – гідропероксид циклогексилу; АК – адипінова кислота; ДЦА – дициклогексиладипінат; ЦП – цільові продукти

Присутність досліджуваних добавок в реакційному середовищі у всіх випадках веде до збільшення селективності за гідропероксидом циклогексилу (ГПЦГ). У присутності добавки ЦЕЕ вміст ГПЦГ вищий від промислових значень майже в 2,5 раза. Застосування модифікаторів ТЕАЙ та ТБАБ разом із НК дало змогу сповільнити перебіг реакції глибшого окиснення ЦГ та накопичення кислот в оксидаті. В присутності [НК+ТЕАЙ] досягнуто втричі нижчих значень селективності за кислотами порівняно з промисловими показниками (табл. 1).

Відзначимо, що під час дослідження каталітичного впливу системи [НК+ЦЕЕ] на окиснення ЦГ, було досягнуто вищої селективності за кислотами поряд з високою селективністю за ЦОЛ та ЦОН за рахунок значного зниження місту ДЦА (рис. 1, 2). Це дозволяє розглядати сумісний спосіб одержання кислот разом з сумішшю ЦОЛ та ЦОН.

Зважаючи на вищенаведене, доцільно встановити оптимальні умови використання бінарної каталітичної системи [НК+ЦЕЕ], та дослідити вплив співвідношення компонентів в ній. Для цього було проведено окиснення циклогексану в присутності добавки ЦЕЕ за таких масових співвідношень: [НК : ЦЕЕ] = [1 : 1], [1 : 1,5], [1 : 3], [1 : 1/2], [1 : 1/4].

Аналізуючи отримані експериментальні дані бачимо, що зменшення та збільшення вмісту ЦЕЕ в каталітичній системі веде до зниження сумарної селективності за цільовими продуктами. Причому збільшення вмісту добавки призводить до різкішого зменшення селективності за ЦОЛ та ЦОН. Тому можна зробити припущення про те, що співвідношення [НК : ЦЕЕ] = [1 : 1] є оптимальним при конверсії сировини K ≈ 4 % (рис. 3).

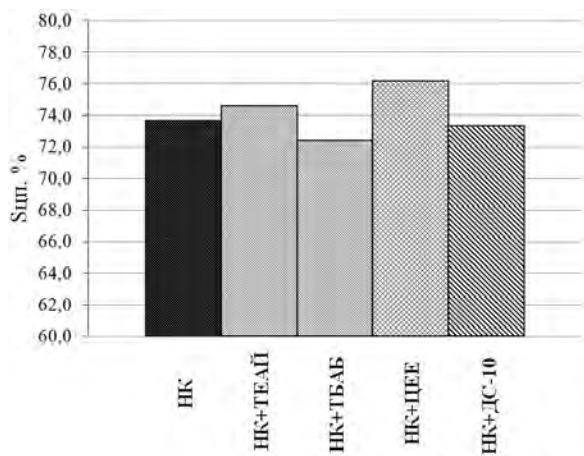


Рис. 1. Селективність за цільовими продуктами під час окиснення ЦГ в присутності кисне- та азотовмісних добавок

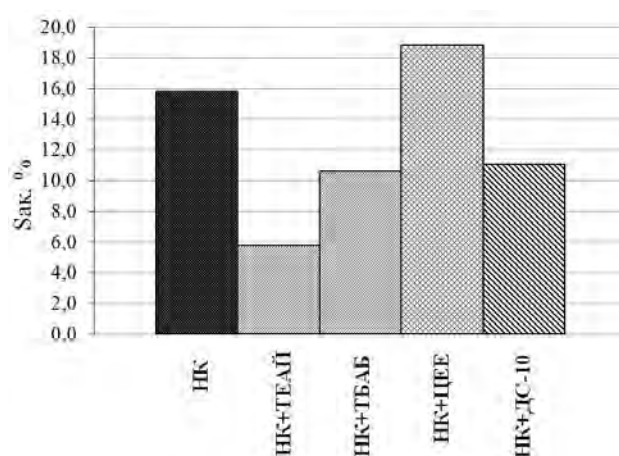


Рис. 2. Селективність за кислотами під час окиснення ЦГ в присутності кисне- та азотовмісних добавок

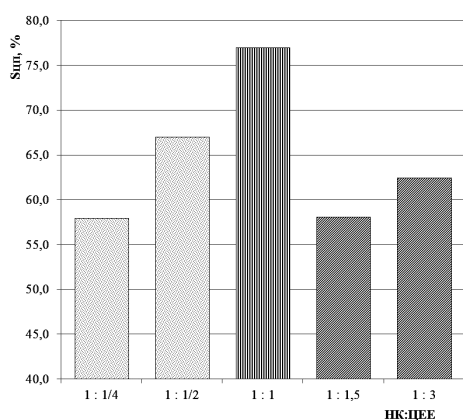


Рис. 3. Залежність селективності за цільовими продуктами від співвідношення [НК : ЦЕЕ]

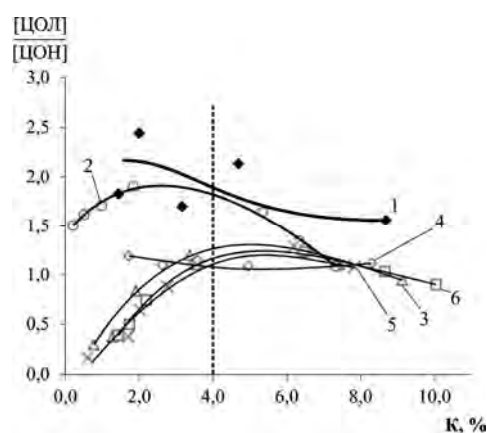


Рис. 4. Залежність співвідношення ЦОЛ/ЦОН для різних співвідношень [НК : ЦЕЕ] від конверсії:

- 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]

Дещо інші тенденції зміни селективностей спостерігаємо для кислот. Збільшення та зменшення вмісту добавки в каталітичній системі на 50 % сприяє перебігу реакцій накопичення кислот, селективності перебувають у межах 25 та 20 % відповідно. Різке зниження селективностей за кислотами у випадку співвідношень [1 : 1/4] та [1 : 3] пояснюється значним накопиченням естерів в оксидаті, переважаючим з яких є дициклогексиладипінат (табл. 2). Криві накопичення естерів в присутності ЦЕЕ мають максимуми, які перебувають у межах $K \approx 2$ %. При вищих значеннях конверсії $K > 5$ % спостерігаємо зниження селективності за естерами порівняно з НК. Відзначимо, що при співвідношенні [НК : ЦЕЕ] = [1 : 1] вдається суттєво сповільнити реакції накопичення естерів, селективність за якими не зростає вище ніж 15 % упродовж всього часу реакції (табл. 2).

Застосування ЦЕЕ у будь-яких його співвідношеннях з НК призводить до накопичення ЦОН в оксидаті порівняно з індивідуальним НК. Причому зміна співвідношення [НК : ЦЕЕ] як в бік збільшення, так і в бік зменшення вмісту добавки чинить приблизно однаковий вплив на склад цільових продуктів. При значеннях конверсій, близьких до $K \approx 4$ % – співвідношення ЦОЛ/ЦОН перебуває в межах 1,2–1,4 (рис. 4, табл. 2).

Показники окиснення циклогексану за різних співвідношень [НК : ЦЕЕ]

Каталізатор	K, %	S(ГПЦГ*), %	S(АК*), %	S(ДЦА*), %	S(ЦОЛ), %	S(ЦОН), %	S _{цп} , %	S(ЦОЛ) S(ЦОН)
НК	4,6	5,11	15,80	22,08	36,91	17,32	73,30	2,13
[НК:ЦЕЕ]=[1:1]	5,3	6,81	18,81	7,53	41,55	25,29	76,17	1,64
[НК:ЦЕЕ]=[1:1,5]	2,8	11,19	10,60	38,16	18,72	21,33	63,96	0,88
[НК:ЦЕЕ]=[1:3]	3,6	9,42	16,62	31,42	22,30	20,23	62,43	1,10
[НК:ЦЕЕ]=[1:1/2]	3,4	9,56	21,12	19,01	27,42	22,89	66,20	1,20
[НК:ЦЕЕ]=[1:1/4]	3,6	7,63	11,9	45,30	18,79	16,38	57,90	1,15

Висновки. В результаті досліджень встановлено, що залежно від природи органічного модифікатора можна регулювати склад продуктів окиснення та співвідношення між ними, а саме: селективність за кислотами та співвідношення ЦОЛ/ЦОН. Досліджено вплив зміни концентрації добавки в каталітичній системі на параметри процесу окиснення циклогексану на прикладі 2-біс-ціанетилового етеру, та встановлено оптимальні умови його використання: співвідношення [НК : ЦЕЕ] = [1 : 1] при концентрації нафтенату кобальту $C_{нк}=5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Одержані експериментальні дані дозволили зробити черговий поступ в напрямку пошуку та створення ефективної каталітичної системи, яка дозволяла б прогнозувати кількісний та якісний склад продуктів окиснення циклогексану.

1. Мудрий С.О., Реутський В.В., Іващук О.С. Каталітичне окиснення циклогексану в присутності азотовмісних модифікаторів // Збірка тез доп. I Міжнар. конф. молодих вчених "Хімія та хімічні технології 2010". – Львів, 2010. – 74 с. 2. Мудрий С.О., Реутський В.В., Іващук О.С. Дослідження нових органічних сокаталізаторів для процесу окиснення циклогексану // Збірка тез доп. Четвертої всеукр. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих вчених „Хімічні проблеми сьогодення”. Кінетика та каталіз. – Донецьк, 2010. – С. 101.

УДК 66.094.942 : 66.095.134

М.І. Солод, С.Р. Мельник

Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології органічних продуктів

АЛКОГОЛІЗ ДИБУТИЛАДИПІНАТУ ЦИКЛОГЕКСАНОЛОМ НА ГЕТЕРОГЕННИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

© Солод М.І., Мельник С.Р., 2011

Досліджені закономірності алкоголізу дибутіладипінату циклогексаноном на гетерогенних каталізаторах. Встановлено оптимальний гетерогенний каталізатор алкоголізу. Для оптимального каталізатора досліджено вплив його концентрації та зміни співвідношення реагентів на вихід асиметричного дієстеру (бутилциклогексиладипінату).

Ключові слова: алкоголіз дибутіладипінату, гетерогенні каталізатори.

The rules of the trans-esterification of dibutyl adipate with cyclohexanol at heterogenous catalysts have been investigated. The optimal heterogenous catalyst have been determined. The influence of optimal catalyst's concentration and thus of various molar ratios of reagents on yield of asymmetric diester (buthylcyclohexyl adipate) has been studied.

Key words: alkogoliz of dibutiladipinatu, heterogeneous catalysts.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Беручи до уваги світову тенденцію до зростання попиту на вироби з еластичних пластмас на 10–15 %, актуальним