

## ВПЛИВ СКЛАДУ РЕАКЦІЙНОЇ СУМІШІ НА ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ У ПРИСУТНОСТІ КАТАЛІТИЧНИХ СИСТЕМ НАФТЕНАТ КОБАЛЬТУ – ОРГАНІЧНА ДОБАВКА

© Мельник Ю.Р., 2011

Вивчено вплив каталітичних систем, які містять органічні добавки (краун-ефіри або полігліколи) на елементарні стадії процесу. Вивчено вплив вищевказаних каталітичних систем за умови присутності продуктів окиснення циклогексану у початковій реакційній суміші. Зроблено припущення про вплив краун-ефірів і полігліколів на стадії перетворення циклогексанолу і циклогексанону.

Ключові слова: каталітичні системи, органічні добавки, продукти окиснення циклогексану.

The article is dedicated to the investigation of influence of the catalytic systems, which contain organic additions (crown-ethers or polyglykols), on the elementary stages of process. Influence of the foregoing catalytic systems is studied on condition of being of products of oxidation a cyclohexane in initial reactionary mixture. Supposition is done about influence of crown-ethers or polyglykols on the stage of transformation of cyclohexanole and cyclohexanone.

Key words: catalytic systems, organic additions, products of oksisnennya of hexamethylene.

**Постановка проблеми.** Основним напрямом інтенсифікації окиснення циклогексану є розроблення нових ефективних каталітичних систем, які містять органічні добавки різної природи [1, 2]. З метою прогнозування ефективності дії цих добавок на процес окиснення потрібно встановити як вони впливають на елементарні стадії процесу.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Під час окиснення циклогексану у присутності каталітичних систем, які містять нафтенат кобальту і краун-ефіри, було встановлено, що органічні добавки впливають на швидкість окиснення циклогексану та селективність утворення цільових продуктів (гідропероксид циклогексилу, циклогексанол, циклогексанон). З метою дослідження впливу краун-ефірів на елементарні стадії процесу окиснення циклогексану було досліджено розклад гідропероксиду циклогексилу у присутності вищевказаних каталітичних систем. Ці дослідження показали, що краун-ефіри впливають на співвідношення напрямків утворення основних цільових продуктів (насамперед циклогексанону). У [3, 4] показано, що зростання кількості утвореного кетону може бути пояснене тим, що частина його утворюється безпосередньо із пероксидних радикалів, мінаючи циклогексанол.

**Мета роботи.** З метою дослідження впливу краун-ефірів і полігліколів на подальші стадії процесу окиснення циклогексану вивчали окиснення циклогексану у присутності вищевказаних добавок та за умови присутності в реакційному середовищі вже з моменту початку досліду певних кількостей ЦОЛ і ЦОН. Порівняння отриманих результатів дозволило б встановити якісний вплив присутності краун-ефірів на окиснення циклогексанолу і циклогексанону.

**Експериментальна частина.** Дослідження проводили в автоклавному реакторі барботажного типу. Температура процесу становила 413 К, тиск – 1,0 МПа. Як каталізатор використовували нафтенат кобальту з концентрацією  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Мольне співвідношення нафтенат кобальту / органічна добавка становило 5/1. Як органічні добавки застосовували краун-ефіри (15-краун-5 (15-КР-5)

і дибензо-18-краун-6 (ДБКР)) та полігліколь ППГ425, для яких раніше було досліджено їх вплив на процес окиснення циклогексану та на стадію виродженого розгалуження. Для забезпечення присутності в реакційній системі з початкового моменту продуктів окиснення в реактор вносили такі кількості циклогексанолу і циклогексанону, щоб їх концентрація становила 0,046 моль/л. Отже, сумарна концентрація продуктів не перевищувала 0,1 моль/л, що відповідає конверсії циклогексану до 1 %.

**Обговорення результатів.** Окиснення циклогексану у присутності каталітичних систем, що містять краун-ефіри за умови, що у реакційній суміші вже з перших секунд процесу окиснення присутні циклогексанон і циклогексанол показало, що введення продуктів окиснення циклогексану до реакційної суміші приводить до зменшення швидкості окиснення циклогексану та підвищення мольного співвідношення циклогексанон/циклогексанол у присутності каталітичних систем, що містять краун-ефіри, та індивідуального нафтенату кобальту. Зменшення швидкості окиснення циклогексану та збільшення індукційного періоду може бути пояснене присутністю у реакційній суміші циклогексанолу, адже згідно літературних даних [5], спирти, які є слабкими інгібіторами, можуть дещо сповільнювати окиснення вуглеводнів (табл. 1).

Таблиця 1

**Вплив присутності продуктів реакції на окиснення циклогексану. Температура – 413К, тиск – 1,0 МПа, концентрація нафтенату кобальту –  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, мольне співвідношення нафтенат кобальту/органічна добавка – 5/1**

Каталізатор	Концентрація на початку реакції, моль/л		Час, хв	К, %	ЦОН/ЦОЛ	Селективність утворення, %					Середня швидкість окиснення циклогексану, моль/(л*с), $10^4$
	ЦОЛ	ЦОН				ГПЦГ	ЦОЛ	ЦОН	Кислоти	Естери	
НК	0,046	0,046	60	5,7	0,77	6,7	40,8	31,6	9,6	11,3	1,2
НК	–	–	50	6,0	0,62	2,4	38,4	23,9	14,7	20,7	2,4
НК-15-КР-5	0,046	0,046	50	5,2	0,75	8,3	41,5	31,0	10,6	8,7	2,3
НК-15-КР-5	–	–	40	5,8	0,74	6,4	34,7	25,7	13,5	19,7	4,9
НК-ДБКР	0,046	0,046	50	4,0	0,78	11,5	43,1	33,7	8,1	3,6	1,8
НК-ДБКР	–	–	40	4,2	0,57	10,4	37,4	21,4	10,9	19,8	3,0
НК-ППГ425	0,046	0,046	60	2,5	0,80	13,7	43,1	36,6	6,6	0,0	0,9
НК-ППГ425	–	–	40	2,5	1,00	16,6	35,4	35,3	10,2	2,5	1,7

Також присутність циклогексанолу може бути зумовлено деяке збільшення вмісту в реакційному середовищі кетону. Це пояснюється тим, що кетон утворюється із гідропероксиду чи гідропероксидних радикалів, із циклогексанолу. Тому присутність циклогексанолу в реакційній суміші вже з початкового моменту реакції може призводити до того, що кетон за другим шляхом почне утворюватися відразу.

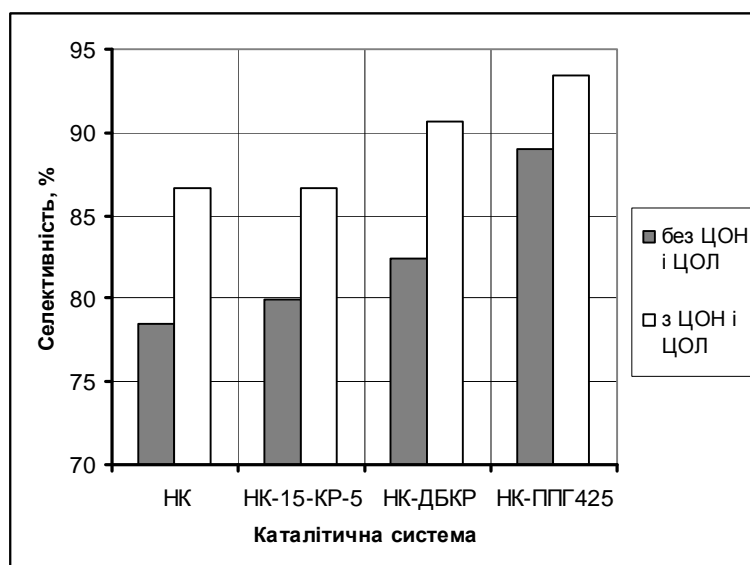
Введення у початкову реакційну суміш продуктів окиснення циклогексану приводить також до деякого збільшення селективності процесу за гідропероксидом у присутності каталітичних систем, що містять краун-ефіри, та у присутності індивідуального нафтенату кобальту.

Характерним є те, що практично однакові результати спостерігаються як за відсутності краун-ефірів так і у їх присутності (табл. 1), що може свідчити про незначний їх вплив на подальші стадії окиснення циклогексану, такі як перетворення циклогексанолу, циклогексанону тощо.

Для всіх досліджених каталізаторів, зокрема і для індивідуального нафтенату кобальту, за умови присутності продуктів окиснення вже на початковій стадії процесу спостерігається істотне підвищення селективності за цільовими продуктами, порівняно із окисненням чистого циклогексану (рисунки).

Дещо відмінні результати спостерігаються при використанні як органічної добавки ППГ425. У присутності цієї каталітичної системи спостерігається зменшення співвідношення ЦОН/ЦОЛ. Як

видно з табл. 1 у цьому випадку також зростають селективності за ЦОН і ЦОЛ, проте селективність за кетоном, на відміну від застосування краун-ефірів, зростає незначно.



*Вплив присутності продуктів окиснення циклогексану на селективність за цільовими продуктами. Температура – 413К, тиск – 1,0 МПа, концентрація нафтенату кобальту –  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, мольне співвідношення нафтенат кобальту/органічна добавка – 5/1*

Характерним для застосування всіх вищевказаних каталітичних систем є різке зниження селективності за побічними продуктами – кислотами та естерами, причому у деяких випадках воно досягає двох і більше разів (у присутності ДБКР селективність за естерами знижується із 19,8 до 3,6 %).

Лінеаризація кривих нагромадження продуктів окиснення циклогексану у координатах наведених в [6], також показує, що введення циклогексанолу і циклогексанону в початковий момент приводить до доволі різкого зменшення констант швидкості нагромадження цих продуктів (табл. 2).

*Таблиця 2*

**Вплив присутності продуктів реакції на константи швидкості нагромадження цільових продуктів. Температура – 413К, тиск – 1,0 МПа, концентрація нафтенату кобальту –  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, мольне співвідношення нафтенат кобальту/органічна добавка – 5/1**

Каталізатор	Концентрація на початку реакції, моль/л		Константи швидкості нагромадження, $\cdot 10^4$		
	ЦОЛ	ЦОН	ГПЦГ	ЦОЛ	ЦОН
НК	0,046	0,046	1,67	3,46	2,72
НК	–	–	1,74	4,63	3,35
НК-15-КР-5	0,046	0,046	1,96	4,43	4,01
НК-15-КР-5	–	–	2,68	4,44	4,21
НК-ДБКР	0,046	0,046	1,92	3,82	3,45
НК-ДБКР	–	–	2,89	4,03	3,84
НК-ППГ 425	0,046	0,046	1,51	2,41	2,42
НК-ППГ 425	–	–	2,14	3,58	3,64

Отримані результати є цікаві також з технологічного погляду, адже процес окиснення в промисловості відбувається безперервно, тобто у реакторі завжди є присутні продукти окиснення циклогексану. Тому можна припустити, що селективність утворення цільових продуктів при промисловому застосуванні досліджених каталітичних систем буде ближча до тих значень, які отримані при окисненні циклогексану з початковим вмістом продуктів окиснення.

**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.