

С.О. Мудрий, В.В. Реутський, О.С. Івашук, Н.С. Леочко*

Національний університет "Львівська політехніка", кафедра технології органічних продуктів

*Івано-Франківський національний медичний університет, фармацевтичний факультет,
кафедра хімії

ВПЛИВ ПОЛІХЕЛАТІВ КОБАЛЬТУ НА ПРОЦЕС РІДИННОФАЗНОГО ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ

© Мудрий С.О., Реутський В.В., Івашук О.С., Леочко Н.С., 2009

Досліджено вплив поліхелатів кобальту на рідиннофазне гомогенно-каталітичне окиснення циклогексану. Одержано відомості про дію однокомпонентних каталізаторів процесу, що мають властивості внутрішньоконплєксних сполук.

Influence of cobalt polychelates in process of liquid-phase homogeneous-catalytic oxidation of cyclohexane is studied. Action of single-component catalyst with properties of internal-complex compounds is researched.

Постановка проблеми. Незважаючи на численні дослідження, проблематика пошуку та створення нових ефективніших каталітичних систем (або модифікація існуючих) для процесів окиснення вуглеводнів залишається актуальною і сьогодні.

Відомо, що складні каталітичні системи на основі промислового каталізатора – нафтенату кобальту (НК) та органічних добавок різної природи дають змогу покращити техніко-економічні показники рідиннофазного гомогенно-каталітичного окиснення циклогексану (ЦГ) [1]. Позитивний ефект дії цих каталітичних систем пов'язують із утворенням комплексів чи йонних асоціатів між молекулами каталізатора і модифікатора – внутрішньо- та міжмолекулярною координацією зв'язків електронноакцепторного атому кобальту Co та функціональних груп співкаталізатора [2].

З огляду на це доцільно було вивчити вплив на процес окиснення циклогексану індивідуальних каталізаторів, які мають властивості внутрішньоконплєксних сполук і, імовірно, мають споріднені властивості із вищевказаними каталітичними системами. З цією метою проведено дослідження дії поліхелатів кобальту – циклічних конплєксних сполук, що містять конплєксоутворювач (центральный йон металу – кобальт Co , що входить до складу промислового каталізатора) та координовані навколо нього органічні ліганди.

Об'єкти досліджень. Для досліджень ефективності однокомпонентних конплєксів-каталізаторів використовували поліхелати кобальту різної структури та властивостей – піразольний поліхелат (ППК) та розчинний в циклогексані за нормальних умов поліхелат кобальту (РПК)¹ (рис. 1).

Закономірності рідиннофазного окиснення циклогексану в присутності поліхелатів кобальту вивчали при температурі 418К і тиску 1,0 МПа.

Відомо, що ефективними каталітичними системами процесу окиснення циклогексану, дія яких пов'язана із утворенням проміжних конплєксів чи йонних асоціатів у реакційному середовищі, є розчини нафтенату кобальту та нейногенних поверхнево-активних речовин у циклогексаноні [3]. Експериментальні дані порівнювалися з тими показниками, яких було досягнуто при окисненні циклогексану у присутності індивідуального нафтенату кобальту та розчином НК і поліетиленгліколю з середньою молекулярною масою 2000 (ПЕГ2000) у циклогексаноні за таких самих умов (табл.1).

¹ Поліхелати кобальту синтезовані на кафедрі органічної хімії Національного університету "Львівська політехніка" науковою групою під проводом п.н.с., к.х.н. О.С. Заїченко

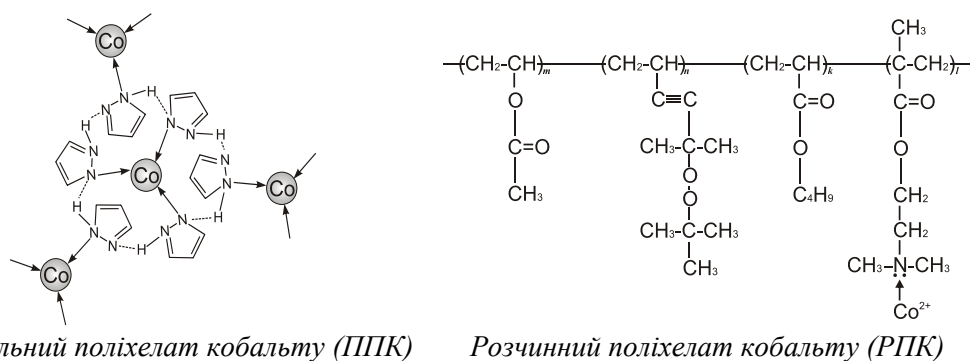


Рис. 1. Структурні формули поліхелатів кобальту

Основні показники процесу при різних конверсіях циклогексану дають змогу побудувати загальне уявлення про динаміку процесу в початковий момент та під час розвиненої реакції окиснення (табл.1). Показник $X = 2\%$ вибирається з огляду на те, що це критична конверсія, при якій можливо спостерігати практичний ефект застосування каталізатора процесу; значення $X = 4\%$ є близьким до параметрів виробничого процесу окиснення циклогексану.

Таблиця 1

Показники окиснення циклогексану при значеннях конверсії $X = 2\%$, $X = 4\%$

X ~ 2 %								
Каталізатор	X, %	S(ГПЦГ*), %	S(АК), %	S(ДЦА), %	S(ЦОЛ), %	S(ЦОН), %	S _{цп} , %	$\frac{S(ЦОЛ)}{S(ЦОН)}$
НК	2,0	18,53	12,48	11,58	40,72	16,69	79,80	2,44
НК+ПЕГ2000+ЦОН	2,2	3,91	7,21	4,12	40,36	44,40	90,05	0,91
ППК	1,9	4,35	2,21	6,01	59,51	27,92	93,78	2,13
РПК	2,6	2,13	4,85	3,28	62,48	27,26	91,50	2,29
X ~ 4 %								
Каталізатор	X, %	S(ГПЦГ), %	S(АК), %	S(ДЦА), %	S(ЦОЛ), %	S(ЦОН), %	S _{цп} , %	$\frac{S(ЦОЛ)}{S(ЦОН)}$
НК	4,6	5,11	18,58	22,08	36,91	17,32	73,30	2,13
НК+ПЕГ2000+ЦОН	4,9	0,65	8,61	5,13	40,17	45,43	87,97	0,88
ППК	4,0	0,99	4,10	5,39	58,96	30,57	92,31	1,93
РПК	4,4	1,54	4,58	4,68	53,60	35,60	92,30	1,51

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

При ступенях перетворення вихідної сировини близьких до 2%, кількість цільових продуктів в присутності усіх досліджуваних однокомпонентних каталізаторів була вищою порівняно з індивідуальним НК (рис.2). Це свідчить про значно нижчу швидкість накопичення побічних продуктів, що, своєю чергою, можна пов'язати з деякими властивостями сполук та їх індивідуальним складом і природою замісників. Найвищу селективність за цільовими продуктами (ЦП) спостерігали в присутності ППК, значення якої знаходилось в межах 93,8%, що є вищим майже на 14% порівняно з промисловим каталізатором. При цьому в оксидаті співвідношення вмісту спирту до кетону було близьким до значень, одержаних при дослідженні НК (рис.3). Кількість кислот у реакційному середовищі при цій конверсії залишалась нижчою приблизно на 10%. Не менш ефективним виявився РПК – значення селективності ЦП було близьким до ППК і становило 91,5%. Вміст побічних продуктів у суміші був нижчий приблизно на 7,5%; тоді як співвідношення ЦОЛ/ЦОН залишалось майже таким самим, як і при НК. Тенденції накопичення цільових та побічних продуктів окиснення ЦГ у присутності поліхелатів кобальту та каталітичного розчину [НК+ПЕГ2000+ЦОН] схожі (табл.1). Вищий ступінь накопичення кетону в реакційному середовищі може бути пов'язаний із початковим внесенням незначної кількості ЦОН разом із каталітичним розчином.

Надзвичайно важливими є одержані дані при конверсії, близькій до промислової. Вони дають змогу прогнозувати ефективність каталітичних систем в умовах, близьких до виробничих. Майже однакові показники сумарної селективності одержано в присутності РПК та ППК, але в присутності останнього менш характерне накопичення кетону в реакційному середовищі (табл.1, рис.4). З одержаних результатів видно, що при глибшому проходженні процесу рідиннофазного окиснення циклогексану вміст цільових продуктів в оксидаті зменшився в присутності НК та НК+ПЕГ2000+ЦОН на 6,5% та 2% відповідно, тоді як при застосуванні ППК та РПК залишився практично без змін. Накопичення продуктів окиснення в оксидаті при використанні поліхелатів кобальту та каталітичного розчину [НК+ПЕГ2000+ЦОН] мають схожий характер (табл.1).

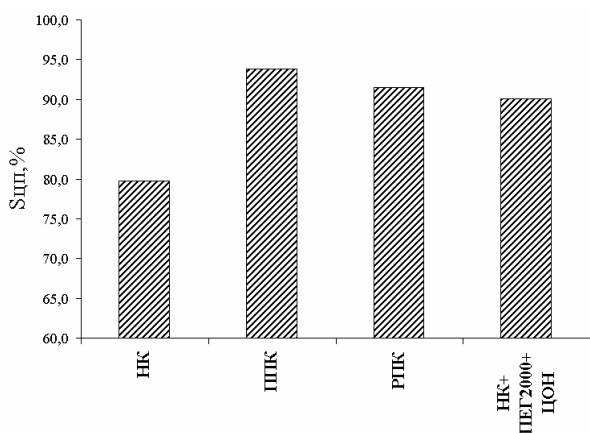


Рис. 2. Показники сумарної селективності за цільовими продуктами при конверсії $X \sim 2\%$

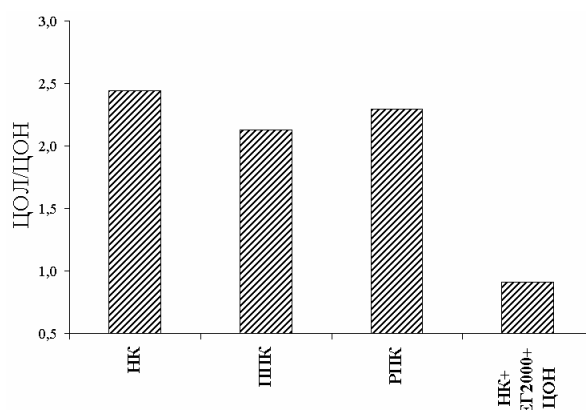


Рис. 3. Співвідношення цільових продуктів ЦОЛ/ЦОН при конверсії $X \sim 2\%$

Співвідношення ЦОЛ/ЦОН при $X = 4\%$ в присутності всіх досліджуваних каталізаторів незначною мірою зміщується в бік накопичення ЦОН порівняно із показниками при $X = 2\%$ (рис.3, 5). Варто зазначити, що вміст кислот в оксидаті майже не змінився при окисненні циклогексану в присутності ППК та РПК, тоді як при застосуванні НК це значення зросло на 6% (табл.1). Це, своєю чергою, дає можливість підвищити ступінь перетворення вихідної сировини та одержати суміші оксидату з таким вмістом цільових продуктів, як в присутності НК при нижчих конверсіях.

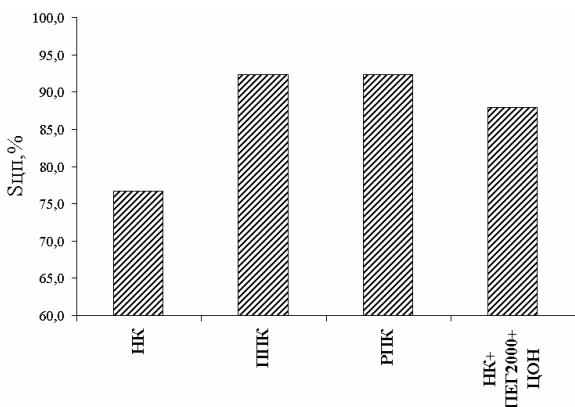


Рис. 4. Показники сумарної селективності за цільовими продуктами при конверсії $X \sim 4\%$

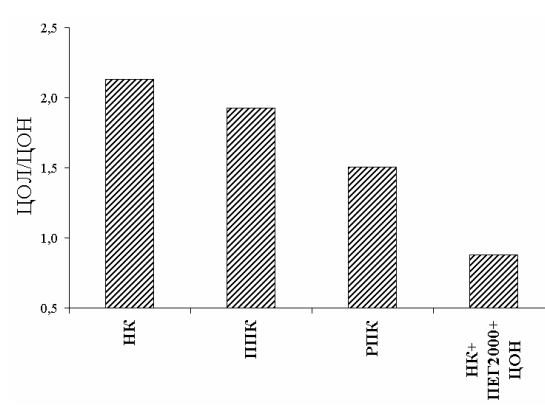


Рис. 5. Співвідношення цільових продуктів ЦОЛ/ЦОН при конверсії $X \sim 4\%$

Отже, як свідчать дані експериментів – при використанні розчину НК та ПЕГ2000 в циклогексаноні та ідивідуальних поліхелатів кобальту спостерігається зменшення показників селективності за гідроперекисом циклогексилу, естерами та кислотами; а також збільшення значень селективності цільових продуктів окиснення; співвідношення ЦОЛ/ЦОН в реакційному середовищі зміщується у бік накопичення циклогексанону. Одержані результати дають змогу зробити висновок

про правильність припущень щодо ефективності застосування внутрішньокмлексних сполук у процесі рідиннофазного окиснення ЦГ.

Висновки. Отже, вплив індивідуальних сполук, що володіють властивостями внутрішніх комплексів як каталізаторів рідиннофазного окиснення циклогексану корелює з результатами досліджень складних каталітичних розчинів на основі нафтенату кобальту. Поліхелати кобальту дозволяють підвищити конверсію вихідної сировини до 5,5% із одночасним збільшенням показника селективності за цільовими продуктами до 92%; проте ці результати ще далекі від ідеальних.

Одержані експериментальні дані дали змогу зробити черговий крок у напрямку пошуку та створення ефективної каталітичної системи для прогнозування кількісного та якісного складу продуктів окиснення циклогексану. Надалі ґрунтовнішими дослідженнями однокомпонентних каталізаторів та складних каталітичних систем можна розширити існуючі уявлення про вплив будови органічних сполук на окиснення циклогексану.

1. Мельник Ю.Р., Реутський В.В., Іващук О.С. Рідиннофазне окиснення циклогексану органічними добавками. Модифікація каталізаторів // "Хімічна промисловість України". – 2007. – №2. – С.11–15. 2. Ivashchuk O.S., Reutsky V.V. Research of action mechanism of catalytic solutions in the oxidization process of cyclohexane // Chemistry & Chemical Technology. – Vol.2. – Number 2. – Lviv. – 2008. – P.85–90. 3. Іващук О.С., Мудрий С.О., Мельник Ю.Р., Реутський В.В. Окиснення циклогексану в присутності розчинів бінарних каталітичних систем // Вопросы химии и химической технологии. – Дніпропетровськ. – 2008. – №1. – С.63–66.

УДК 66.095.132

Н.Я. Качмар-Кос, Ю.Р. Мельник, С.Р. Мельник
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології органічних продуктів

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ЕСТЕРИФІКАЦІЇ АДІПІНОВОЇ КИСЛОТИ СПИРТАМИ C₂–C₃

© Качмар-Кос Н.Я., Мельник Ю.Р., Мельник С.Р., 2009

Досліджено технологічні аспекти процесу естерифікації адипінової кислоти етанолом та 1-пропанолом за умов азеотропної відгонки води, вивчено вплив співвідношення реагентів, природи спирту, природи і концентрації каталізатора та концентрації азеотропоутворювача на технологічні показники процесу. Встановлені деякі принципові відмінності між закономірностями перебігу процесу для вказаних спиртів.

The technological aspects of the esterification process of adipic acid with ethanol and 1-propanol under conditions of azeotropic water distillation have been thoroughly investigated; the influence of reagents ratio, alcohol nature, nature and concentration of catalyst and concentration of entrainer on technological parameters of process have been studied. Some principle differences between fundamental rules of process behaviour for said alcohols have been determined.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Наявність зайвих потужностей спиртових заводів і сировинної бази ставить задачу розширення сфери застосування спирту етилового ректифікованого та побічних продуктів його виробництва. Певним