

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Супрун Олександр Олександрович



УДК 661.715.09:66.09

**ГОМОГЕННО-КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ
В ПРИСУТНОСТІ СПИРТІВ**

05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

АВТОРЕФЕРАТ
*дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук*

Львів – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Національному університеті «Львівська політехніка»
Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: *доктор технічних наук, професор*
Реутський Віктор Володимирович
Національний університет «Львівська політехніка»,
професор кафедри технології органічних продуктів

Офіційні опоненти: *доктор технічних наук, професор, заслужений діяч
науки і техніки України*
Глікін Марат Аронович
Східноукраїнський національний університет ім. В.
Даля, завідувач кафедри технології органічних
речовин, палива і полімерів

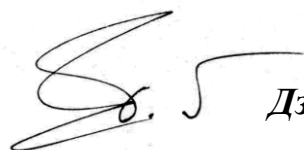
кандидат хімічних наук
Покуца Олександр Петрович
Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім.
Л.М.Литвиненка НАН України, в.о. завідувача відділу
хімії окислювальних процесів

Захист відбудеться «30» жовтня 2015 р. о «15⁰⁰» год на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті «Львівська політехніка» (79013, м. Львів, вул. С.Бандери, 12, VIII н.к., ауд. 339).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка» (79013, Львів, вул. Професорська, 1).

Автореферат розіслано «29» вересня 2015 р.

*Вчений секретар спеціалізованої
Вченої ради Д 35.052.07, д.т.н., доцент*

 *Дзіняк Б.О.*

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Процес окиснення циклогексану (ЦГ) широко використовується в промисловості органічного синтезу. При цьому всі діючі промислові установки мають невисокі показники селективностей за цільовими продуктами – циклогексанолом (ЦОЛ) та циклогексаном (ЦОН), а також низькі значення конверсії вихідної сировини, що обумовлює значні енергозатрати на рециркуляцію непрореагованої сировини. Також актуальною залишається проблема неефективного використання побічних продуктів (кислот та естерів), які переважно спалюють, що веде до підвищення витратних коефіцієнтів виробництва.

Основними напрямками покращення техніко-економічних показників діючих виробництв та впровадження нових технологій на основі окиснення циклогексану є створення нових ефективних каталітичних систем для процесу, шляхом модифікації органічних солей металів змінної валентності (МЗВ) добавками різної природи.

Проте існуючих експериментальних даних недостатньо для прогнозування впливу добавок в різних хімічних процесах. Також малодослідженими залишаються альтернативні каталітичні системи на основі МЗВ.

Отже, створення ефективних каталітичних систем, які дозволять покращити техніко-економічні показники процесу окиснення ЦГ є актуальною науково-технічною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є складовою частиною наукового напрямку кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» – «Теоретичні основи створення високоефективних ініціюючих і каталітичних систем та процесів селективних перетворень органічних сполук з метою одержання мономерів та полімерів» і проводилась згідно держбюджетної теми «Створення селективних каталітичних систем для процесів синтезу кисневмісних органічних сполук», номер державної реєстрації 0109U001150.

Мета роботи – вдосконалення процесу гомогенно-каталітичного окиснення циклогексану шляхом розробки нових високоефективних каталітичних систем на основі органічних солей кобальту та добавок різної природи.

Задачі досліджень:

- встановити закономірності перебігу каталітичного окиснення циклогексану в рідкій фазі в присутності добавок різної природи, а саме: спиртів та азотовмісних модифікаторів;
- визначити вплив природи та складу добавки на основні показники процесу окиснення ЦГ;
- розробити нові каталітичні системи для процесу окиснення ЦГ;
- встановити оптимальні умови для проведення процесу окиснення ЦГ в присутності створених каталітичних систем;
- встановити механізм дії створених каталітичних систем у процесі окиснення циклогексану.

Об'єкт досліджень – рідиннофазне окиснення циклогексану.

Предмет досліджень – гомогенно-каталітичне окиснення циклогексану в присутності бінарних каталітичних систем, які містять нафтенат кобальту (НК) з кисневмісною добавкою та індивідуального каталізатора – кобальтової солі 2-(гептадеканоїламін) пентадіонової кислоти (КСГПК).

Методики досліджень – титриметричні та хроматографічні методи визначення концентрацій продуктів окиснення циклогексану в реакційній системі; ІЧ- спектроскопія, колориметрія.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що:

- визначено закономірності гомогенно-каталітичного окиснення циклогексану в присутності спиртів різної природи та їх вплив на швидкість та склад продуктів окиснення;

- визначено вплив азотовмісних кислот та їх похідних на закономірності каталітичного процесу окиснення циклогексану

- встановлено, що ефективність дії спирту залежить від його будови (довжини ланцюга, кількості ОН груп). Збільшення довжини ланцюга спирту призводить до пониження значення селективності за гідропероксидом циклогексилу (ГПЦГ), естерами та ЦОЛ. Збільшення кількості ОН груп в молекулі спирту призводить до підвищення вмісту кислот і естерів в оксидаті, а також зменшує значення співвідношення ЦОЛ/ЦОН та вміст ГПЦГ і ЦОЛ;

- розроблено нові каталітичні системи – НК + етанол (ЕТ) та індивідуальний каталізатор – КСГПК, застосування яких дозволяє покращити техніко-економічні показники процесу рідиннофазного окиснення ЦГ;

- встановлено, що ефект дії добавок пов'язаний з їх участю в утворенні та активізації проміжних каталітичних комплексів, а також з впливом добавок на колоїдний стан системи.

Практичне значення одержаних результатів.

- створено бінарні каталітичні системи на основі нафтенату кобальту та спиртів, застосування яких дозволяє покращити техніко-економічні показники процесу рідиннофазного окиснення ЦГ;

- запропоновано використання бінарної каталітичної системи НК + ЕТ та індивідуального КСГПК як каталізаторів окиснення циклогексану, що дозволяють досягнути високих показників селективності за цільовими продуктами 95% та 92 % відповідно, при промислових показниках конверсії сировини;

- визначено оптимальні умови окиснення циклогексану в присутності запропонованих каталітичних систем, які забезпечують вищу продуктивність за цільовими продуктами та дозволяють регулювати їх склад у порівнянні з нафтенатом кобальту;

Особистий внесок дисертанта. Автором роботи здійснено літературний пошук та критичний аналіз існуючих способів каталітичного окиснення циклогексану. Виконано експериментальні дослідження та опрацьовано отримані результати, сформульовано основні положення дисертації та висновки. Підготовлено та опубліковано результати експериментів. Планування досліджень, аналіз їх результатів та узагальнення, проводились за участі наукового керівника д.т.н., проф. Реутського В.В.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи були представлені та опубліковані в матеріалах міжнародних і всеукраїнських конференцій: V Всеросійській конференції студентів та аспірантів з міжнародною участю «Химия в современном мире» (Санкт-Петербург, 2011 р.); V та VI міжнародних конференцій «Сучасні проблеми фізичної хімії» (Донецьк, 2011, 2013 рр.); VI науково-технічної конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 2012 р.); Міжнародній науковій конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (Львів, 2012 р.); XI відкритій науковій конференції ІМФН «PSC-IMFS-11» (Львів, 2013 р.); III Міжнародній конференції молодих вчених ССТ-2013 (м. Львів, 2013 р.); XV Міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2014 р.).

Публікації. Основні положення та результати дисертаційної роботи опубліковані в 7 наукових статтях у фахових виданнях України, з них 3 статті у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз даних та 14 тезах доповідей на міжнародних і всеукраїнських наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертація складається зі вступу, шести розділів, висновків та додатків. Дисертація викладена на 136 сторінках друкованого тексту, містить 17 таблиць і 45 рисунків. Список цитованої літератури складає 133 найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність проблеми, сформульовано мету та завдання досліджень. Показано наукову новизну та практичну цінність роботи. Наведено відомості про апробацію роботи та публікації, визначено особистий внесок автора.

У **першому розділі** визначено основні напрямки досліджень на основі критичного аналізу літературних даних про сучасний стан проблеми процесів окиснення вуглеводнів та порівняльної оцінки існуючих способів ініціювання та каталізу окиснення циклогексану. Обґрунтовано перспективність використання бінарних каталітичних систем складу нафтенат кобальту та добавки різної природи, а саме спирти та ряд азотовмісних модифікаторів.

У **другому розділі** описано методики проведення досліджень. Наведено характеристики сировини та реагентів. Описано методики приготування каталітичних систем, методи аналізу продуктів окиснення циклогексану та обробки експериментальних даних. Наведено схему лабораторного устаткування.

Як добавки використовували: **спирти різної природи:** (етанол (ЕТ), пропанол (ПР), пентанол (ПН), етиленгліколь (ЕГ), гліцерин (ГЛ)); **азотовмісні кислоти:** гліцин (ГЦ) та аміноссульфонову кислоту (АС).

Проводились дослідження окиснення ЦГ із використанням індивідуального каталізатора – кобальтової сілі 2-(гептадеканоїламін) пентадіонової кислоти (КСГПК) (рис. 1) (похідна амінокислоти).

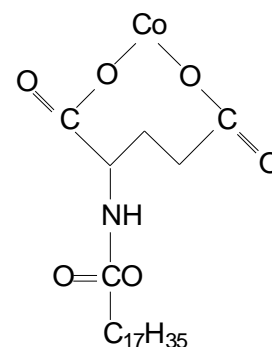


Рис. 1. КСГПК

Закономірності рідиннофазного окиснення циклогексану в присутності каталітичних систем [НК – Спирт] вивчали при температурі 413 К і тиску 1,0 МПа. Концентрація солі МЗВ та (КСГПК) становила $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Результати отримані при окисненні циклогексану у присутності каталітичних систем [НК – Добавка] порівнювалися з тими показниками, які було досягнуто при проведенні процесу у присутності індивідуального НК за таких самих умов.

У **третьому розділі** було проаналізовано вплив на процес гомогенно-каталітичного окиснення ЦГ бінарних каталітичних систем, які складались з НК та спиртів різної природи – ЕТ, ПР, ПН, ЕГ та ГЛ (табл.1). Дослідження проводили при конверсії ЦГ близькій до 4%, що дає можливість порівняння активності бінарних каталітичних систем, в умовах близьких до промислового процесу.

Таблиця 1

Вплив органічних модифікаторів промислового каталізатора на процес окиснення циклогексану при конверсії $\approx 4\%$.

$T = 413\text{K}$, $P = 1\text{ МПа}$, $[\text{НК}] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{НК}] : [\text{ДОБАВКА}] = 1 : 1$

Каталіза тор	K, %	t, хв.	S _{ГПЦГ} , %	S _к , %	S _{ДЦА} , %	S _{ЦОЛ} , %	S _{ЦОН} , %	W _{ОК} ×10 ³ , моль/л·с	[ЦОЛ]/ [ЦОН]	S _{ЦП} , %
НК	4,00	50	10,40	19,62	5,94	37,92	26,11	0,05	1,45	76,42
НК+ЕТ	4,03	40	11,78	4,30	0,00	56,52	27,40	0,29	2,06	95,69
НК+ПР	3,66	40	9,71	4,13	7,28	55,63	23,25	0,21	2,4	91,02
НК+ПН	4,29	50	1,00	6,00	12,00	49,44	31,56	0,19	1,56	86,0
НК+ГЛ	3,17	60	2,21	6,68	16,56	48,90	25,66	0,22	1,9	82,29
НК+ЕГ	3,58	50	3,80	6,79	28,49	37,51	23,41	0,24	1,6	74,21

Примітка: ГПЦГ – гідропероксид циклогексилу, К – дикарбонові кислоти (адипінова кислота), ДЦА – естери (дициклогексиладипінат), ЦОЛ – циклогексанол, ЦОН – циклогексанон, W_{ОК} – швидкість накопичення продуктів в розвиненому окисненні.

Встановлено, що використання деяких одноатомних спиртів дозволяє прискорити реакцію окиснення. Наявність ПН призводить до значного зменшення селективності за ГПЦГ. Усі одноатомні спирти дозволяють суттєво зменшити кількість кислот в оксидаті. Добавка ЕТ дозволила мінімізувати кількість ефірів у продуктах реакції, а наявність ПР та ПН збільшила їх кількість. У присутності всіх одноатомних спиртів відчутно збільшується селективність за ЦОЛ та дещо за ЦОН, окрім ПР, при якому S_{ЦОН} дещо понизилась. Це призводить до значного збільшення співвідношення ЦОЛ/ЦОН.

Проаналізовано вплив багатоатомних спиртів і встановлено, що присутність цих добавок дещо сповільнює процес. В оксидаті значно зменшилась кількість ГПЦГ. Як і при використанні одноатомних спиртів знижується концентрація кислот, однак значно збільшується кількість накопичуваних ефірів відносно НК. Добавка ГЛ призводить до збільшення концентрації ЦОЛ, вміст ЦОН понижається в присутності обох добавок, в результаті це призводить до збільшення співвідношення ЦОЛ/ЦОН.

Порівнюючи дію добавок між собою встановлено, що ефективність впливу спиртів залежить від їх природи – збільшення довжини ланцюга спирту

призводить до пониження значення селективності за ГПЦГ, естерами та ЦОЛ. Збільшення кількості ОН груп в молекулі спирту призводить до підвищення вмісту кислот і естерів в оксидаті, а також зменшує значення співвідношення ЦОЛ/ЦОН та вміст ГПЦГ і ЦОЛ.

Для встановлення оптимального масового співвідношення між компонентами каталітичної системи були проведені дослідження процесу при різному співвідношенні добавок з НК. Вміст НК в реакційній суміші залишався сталим – $C_{НК} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л (табл.2).

Таблиця 2

Показники окиснення циклогексану при застосуванні каталітичних систем з різним масовим співвідношенням їх компонентів при конверсії $\approx 4\%$.

$T = 413\text{K}$, $P = 1\text{ МПа}$, $[НК] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Каталізатор	K, %	t, хв.	$S_{ГПЦГ}$, %	S_K , %	$S_{ДЦА}$, %	$S_{ЦОЛ}$, %	$S_{ЦОН}$, %	$W_{OK} \times 10^3$, моль/л·с	[ЦОЛ]/[ЦОН]	$S_{ЦП}$, %
НК	4,00	50	10,40	19,62	5,94	37,92	26,11	0,05	1,45	76,42
НК+ЕТ (1:1)	4,03	40	11,78	4,30	0,00	56,52	27,40	0,29	2,06	95,69
НК+ЕТ	3,81	40	10,82	21,85	0,00	42,42	24,90	0,25	1,7	78,15
НК+ГЛ (2:1)	4,35	60	2,84	6,03	24,38	42,17	24,58	0,27	1,71	77,71
НК+ГЛ (1:1)	3,17	60	2,21	6,68	16,56	48,90	25,66	0,22	1,9	82,29
НК+ГЛ (1:2)	1,42	60	7,11	6,52	17,77	56,64	11,97	0,13	4,73	81,63
НК+ЕГ (5:1)	5,16	60	1,94	6,40	14,54	44,91	32,21	0,33	1,39	83,9
НК+ЕГ (2:1)	5,3	60	1,65	5,82	4,96	46,74	40,83	0,40	1,14	90,87
НК+ЕГ (1:1)	3,58	50	3,80	6,79	28,49	37,51	23,41	0,24	1,60	74,22
НК+ЕГ (1:2)	3,26	60	6,04	5,43	16,47	44,24	27,83	0,18	1,59	83,59

Встановлено, що збільшення концентрації добавки ЕТ негативно впливає на якісний склад продуктів реакції. Із зростанням масової частки модифікатора – дещо знижується конверсія ЦГ та вміст ГПЦГ, суттєво збільшилась кількість кислот в оксидаті (на 17,55%). Знизилась селективність за ЦОЛ та ЦОН у порівнянні з НК+ЕТ (1:1), також зменшилась швидкість окиснення та значення співвідношення ЦОЛ/ЦОН.

Добавки багатоатомних спиртів у всіх випадках виступили інгібіторами реакції на початкових стадіях окиснення. Проте після накопичення достатньої кількості кисневмісних сполук, вони прискорюють процес. Це підтверджують наведені залежності конверсії перетворення циклогексану від тривалості проведення процесу (рис. 2, рис. 3). Помітне прискорення реакції починається з 2200 с від початку окиснення.

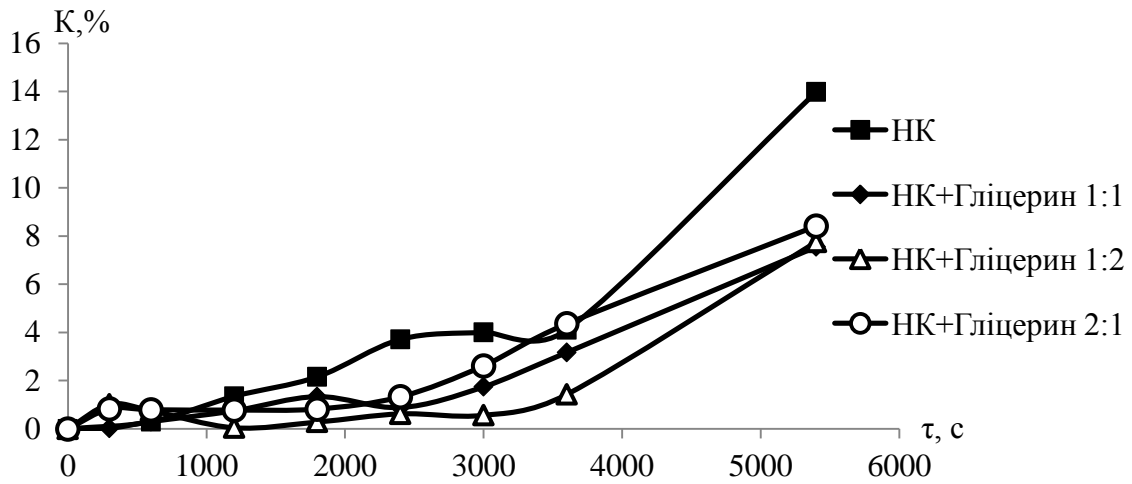


Рис. 2. Залежність ступеня перетворення ЦГ від тривалості проведення окиснення при використанні добавки ГЛ.

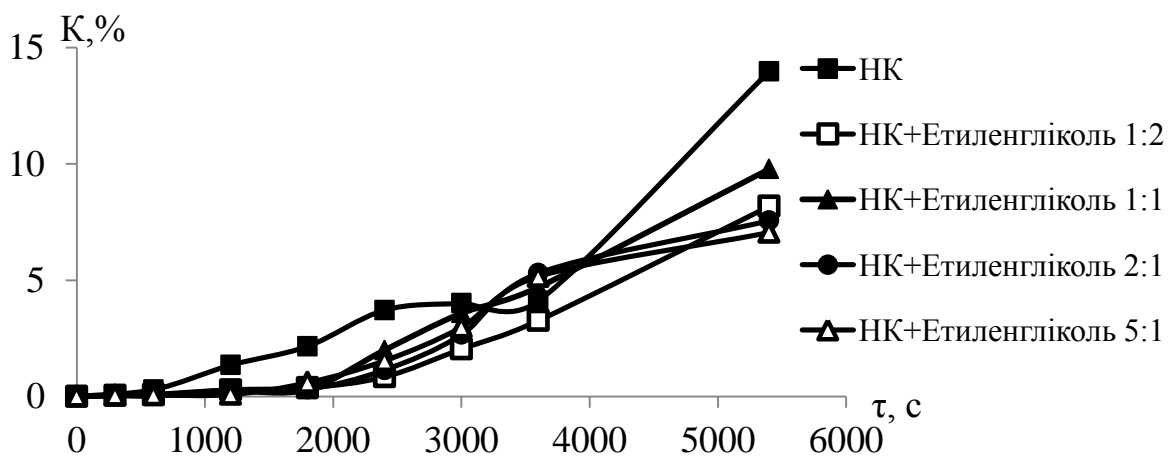


Рис. 3. Залежність ступеня перетворення ЦГ від тривалості проведення окиснення при використанні добавки ЕГ.

У присутності НК + ГЛ (1:2) за 60 хв проведення процесу не було досягнуто промислових значень конверсії. Концентрація ГПЦГ в усіх випадках зменшується порівняно з НК і коливається від 1,5 до 7,1 %. Зменшилась селективність за кислотами, яка знаходиться в досить вузькому діапазоні, для всіх використаних добавок $S_K = 5.4-6.8$ %. Найнижчий вміст ефірів був досягнутий з використанням добавок НК+ГЛ (1:1), та НК+ЕГ 2:1. Найвищі селективності за ЦОЛ та ЦОН відповідають тим самим добавкам. Виходячи з цих результатів, було встановлено оптимальне співвідношення спирт : НК, яке складає 1:1.

У **четвертому розділі** наведено результати дослідження окиснення ЦГ з використанням розчинів попередньо досліджених каталітичних систем.

Створення досліджуваних каталітичних р-нів проводилось шляхом розчинення в ЦОН або ЕТ суміші відомих мас НК та використаних добавок.

Дослідження впливу розчинника велося при аналогічних (зазначених раніше) умовах – масове співвідношення [НК : добавка] становило (1:1), концентрація каталізатора у розчині визначалась титриметрично, комплексометричним методом і становила 3,8% мас, концентрація НК в реакційному середовищі становила $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (табл.3).

Показники окиснення циклогексану із застосуванням колоїдних розчинів ЦОН та органічних модифікаторів різної природи при конверсії $\approx 4\%$.

$$T = 413\text{K}, P = 1 \text{ МПа}, [\text{НК}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Каталізатор	K, %	t, хв.	$S_{\text{ГПЦГ}}$, %	$S_{\text{К}}$, %	$S_{\text{ДЦА}}$, %	$S_{\text{ЦОЛ}}$, %	$S_{\text{ЦОН}}$, %	$W_{\text{ОК}} \times 10^3$, моль/л·с	[ЦОЛ]/[ЦОН]	$S_{\text{ЦП}}$, %
НК	4,00	50	10,40	19,62	5,94	37,92	26,11	0,05	1,45	76,42
[ЦОН+НК]	3,69	30	17,64	6,35	0,00	38,66	37,35	0,27	1,03	93,65
[ЦОН+НК]+ГЛ	4,21	40	14,79	6,45	10,75	33,98	34,02	0,28	0,99	86,37
[ЦОН+НК]+ЕГ	4,5	40	14,66	10,40	5,33	36,58	33,03	0,22	1,11	86,04
[ЦОН+НК]+ЕТ	4,2	40	14,47	9,16	0,00	38,91	37,47	0,11	1,03	90,84
[ЦОН+НК]+ПР	3,99	30	14,46	5,39	6,20	34,33	39,62	0,34	0,86	86,07
[ЦОН+НК]+ПН	4,01	30	9,64	5,85	12,18	33,00	39,33	0,29	0,83	86,03

Використання розчинів каталітичних систем у ЦОН дозволяє відчутно прискорити процес окиснення. Промислові значення конверсії досягаються на 30 – 40(й) хвилині проведення процесу, у той час в присутності НК, $K \approx 4\%$ досягається за 50 хв. (рис. 4).

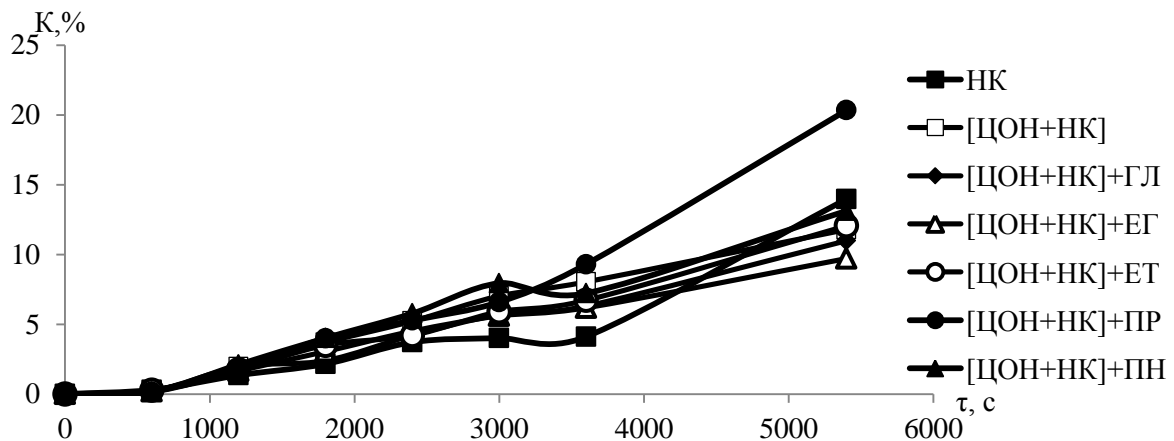


Рис.4. Залежність ступеня перетворення ЦГ від тривалості проведення окиснення при використанні добавок різної природи в розчині ЦОН.

Використання ЦОН, як розчинника призводить до усунення індукційного періоду, який спостерігається на рис. 2 та рис.3. Це пояснюється тим, що наявність ЦОН ініціює процеси окиснення.

Розчини каталітичних систем мають дещо відмінну дію від їх аналогів без розчинника (табл. 1). Майже в усіх випадках зростають $S_{\text{ГПЦГ}}$ при чому вони знаходяться у дуже вузькому діапазоні $S_{\text{ГПЦГ}} = 14,4 \div 14,8\%$, крім випадку використання [ЦОН+НК] + ПН значення селективності є дещо нижчими $S_{\text{ГПЦГ}} = 9,64\%$ та [ЦОН+НК] значення $S_{\text{ГПЦГ}}$ є вищим $= 17,64\%$. Спостерігається зменшення $S_{\text{К}}$, проте к-сть кислот є вища ніж при використанні спиртовмісних систем без розчинника (табл. 1). Значення $S_{\text{К}}$ коливаються від $5,39\%$ в присутності [ЦОН+НК] + ПР до $10,40\%$, при використанні [ЦОН+НК] та [ЦОН+НК]+ЕГ. Використання двох добавок – [ЦОН+НК] та [ЦОН+НК]+ЕТ дозволяє мінімізувати кількість накопичуваних естерів. Із використанням розчинів каталітичних систем дещо зменшується селективність за ЦОЛ, крім добавок [ЦОН+НК] та [ЦОН+НК]+ЕТ де селективність трохи зростає. Проте

розчини каталізаторів сприяють значному збільшенню селективності за ЦОН, максимальне значення досягається із використанням [ЦОН+НК]+ПР, $S_{\text{ЦОН}} = 39,62$. Це веде до значного зсуву співвідношення ЦОЛ/ЦОН у бік кетону, найнижче значення співвідношення зафіксоване при [ЦОН+НК] + ПН = 0,83.

Досліджувався вплив азотовмісних речовин різної природи на процес окиснення – як індивідуальних, так і у складі каталітичних систем (табл. 4, 5).

Таблиця 4

Вплив азотовмісних кислот – модифікаторів промислового каталізатора на процес окиснення циклогексану при конверсії $\approx 2\%$ та $\approx 4\%$

$T = 413\text{K}$, $P = 1\text{ МПа}$, $[\text{НК}] = 5 \cdot 10^{-4}\text{ моль/л}$

Каталізатор	K, %	t, хв.	$S_{\text{ГПЦГ}}$, %	$S_{\text{К}}$, %	$S_{\text{ДЦА}}$, %	$S_{\text{ЦОЛ}}$, %	$S_{\text{ЦОН}}$, %	$W_{\text{ОК}} \times 10^3$, моль/л·с	[ЦОЛ]/[ЦОН]	$S_{\text{ЦП}}$, %
НК	4,00	50	10,40	19,62	5,94	37,92	26,11	0,05	1,45	76,42
НК+ГЦ (1:1)	3,56	60	9,29	6,44	0,00	54,10	30,17	0,16	1,79	93,56
НК+ГЦ (10:1)	3,51	40	11,11	4,17	16,67	46,17	21,89	0,15	2,11	84,72
НК+АС	3,92	60	9,94	6,21	7,45	48,88	27,52	0,07	1,77	88,82

Дослідження по впливу азотовмісних кислот, у складі бінарних каталітичних систем, показали, що добавки мають вплив на всі показники окиснення. Селективності за ГПЦГ усіх каталітичних систем знаходяться в достатньо вузькому діапазоні $9,2 \div 11,2\%$. Усі модифікатори в декілька разів знижують значення $S_{\text{К}}$, а використання НК+ГЦ (10:1) сприяє зменшенню $S_{\text{К}}$ в 4,7 разів по відношенню до НК. Використання НК+ГЦ (1:1) дозволяє максимально знизити показник $S(\text{ес})$, однак та сама добавка, але меншого співвідношення НК+ГЦ (10:1) призводить до збільшення к-ті ефірів. Азотовмісні кислоти із співвідношенням до НК (1:1) дещо збільшують кількість накопичуваного ЦОН. Також вони у всіх випадках використання, суттєво збільшують селективності за ЦОЛ. Це призводить до збільшення значення співвідношення ЦОЛ/ЦОН, максимальне значення якого досягається при використанні НК+ГЦ (10:1) – 2,11, за рахунок зниження селективності за ЦОН. У той час як використання НК+ГЦ (1:1) підвищує співвідношення ЦОЛ/ЦОН до 1,79, одночасно із збільшенням показників селективності за ЦОЛ та ЦОН.

Враховуючи суттєвий вплив азотовмісних кислот на процес гомогенно-каталітичного окиснення ЦГ, було досліджено властивості в процесі окиснення індивідуальної кобальтової солі нітрогенвмісної кислоти - КСГПК (табл. 5).

Таблиця 5

Показники окиснення циклогексану із використанням КСГПК при значеннях конверсії $\approx 4\%$, $T = 413\text{K}$, $P = 1\text{ МПа}$

Каталізатор	K, %	t, хв.	$S_{\text{ГПЦГ}}$, %	$S_{\text{К}}$, %	$S_{\text{ДЦА}}$, %	$S_{\text{ЦОЛ}}$, %	$S_{\text{ЦОН}}$, %	$W_{\text{ОК}} \times 10^3$, моль/л·с	[ЦОЛ]/[ЦОН]	$S_{\text{ЦП}}$, %
НК	4,00	50	10,40	19,62	5,94	37,92	26,11	0,05	1,45	76,42
$[\text{КСГПК}] = 1 \cdot 10^{-4}\text{ моль/л}$										
КСГПК	3,56	60	9,29	6,44	0,00	54,10	30,17	0,16	1,79	93,56
$[\text{КСГПК}] = 5 \cdot 10^{-4}\text{ моль/л}$										
КСГПК	3,54	30	2,21	2,76	7,41	46,10	41,53	0,42	1,11	92,3

КСГПК концентрацією $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л значно прискорює процес окиснення. Із використанням цього каталізатора знижуються селективності за кислотами та ГПЦГ. Проте, дещо збільшується вміст ефірів порівняно з НК. Відбувається близьке за значенням зростання кількості ЦОЛ та ЦОН та зменшення значення їх співвідношення.

Використання КСГПК = $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, як індивідуального каталізатора окиснення ЦГ дозволяє не тільки підвищити селективності за ЦОЛ та ЦОН, але й досягти мінімального значення співвідношення ЦОЛ/ЦОН = 1,11 порівняно з усіма двокомпонентними каталітичними системами та індивідуальним НК.

Наступним розчинником був вибраний ЕТ з огляду на те, що він добре проявив себе у складі бінарної каталітичної системи з НК та те, що він є хороший розчинник органічних речовин (табл. 6). Використовувались аналогічні умови процесу, як і при дослідженні розчинів каталітичних систем в ЦОН.

Таблиця 6

Показники окиснення циклогексану із застосуванням колоїдних розчинів органічних модифікаторів різної природи в ЕТ при конверсії $\approx 4\%$.

$T = 413\text{K}$, $P = 1\text{ МПа}$, $[\text{НК}] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Каталізатор	K, %	t, хв.	$S_{\text{ГПЦГ}}$, %	$S_{\text{К}}$, %	$S_{\text{ДЦА}}$, %	$S_{\text{ЦОЛ}}$, %	$S_{\text{ЦОН}}$, %	$W_{\text{ок}} \times 10^3$, моль/л·с	[ЦОЛ]/[ЦОН]	$S_{\text{ЦП}}$, %
НК	4,00	50	10,40	19,62	5,94	37,92	26,11	0,05	1,45	76,42
[ЕТ+НК]	3,81	40	10,82	21,85	0,00	42,42	24,90	0,25	1,7	78,15
[ЕТ+НК]+ЕГ	4,23	50	5,68	23,87	17,05	30,13	23,27	0,10	1,29	64,76
[ЕТ+НК]+АС	4,07	60	9,03	22,47	6,02	34,43	28,05	0,12	1,23	73,51
[ЕТ+НК]+ГЦ	3,94	50	11,57	24,54	6,94	32,22	24,72	0,20	1,3	70,83

Порівнюючи впливи різних розчинників, визначено, що добавки ЕТ призводить до збільшення часу, необхідного для досягнення значення конверсії $\approx 4\%$ відносно використання ЦОН. Проте процес дещо прискорюється у порівнянні з використанням цих каталізаторів без розчинника.

Встановлено, що розчинник призводить до збільшення $S_{\text{ГПЦГ}}$ у порівнянні з використанням тих самих добавок без ЕТ (табл.4). Характерним впливом розчинника стало різке збільшення кількості накопичуваних кислот в оксидаті при використанні усіх добавок. Збільшується кількість накопичуваних естерів при використанні усіх трьохкомпонентних каталітичних систем порівняно з НК. В присутності трьохкомпонентних систем дещо знижується селективність за ЦОЛ порівняно з НК та використанню добавок без розчинника. Так само знижуються показники селективності за ЦОН, крім випадку використання [ЕТ+НК]+АС у порівнянні з НК. Це призводить і до зниження показника $S_{\text{ЦП}}$, у всіх дослідах із використанням трьохкомпонентних систем. У присутності всіх добавок значення співвідношення ЦОЛ/ЦОН зсувається у бік накопичення кетону.

У **п'ятому розділі** наведені результати досліджень ІЧ- спектрів поглинання та оптичної густини каталітичних систем.

Характер дії досліджених каталізаторів, які включають в себе спирти різної природи та амінокислоти пов'язує з утворенням комплексних сполук чи

йонних асоціатів за участю функціональних груп добавок з молекулою металовмісного каталізатора. Для підкріплення цього припущення провели спектральні аналізи розчинів каталітичних систем.

ІЧ-спектроскопія здійснювалася за допомогою спектрометра Specord M-80 в кюветах товщиною 0,2 мм. 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 МЗВ в досліджуваних розчинах становила $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Серед досліджуваних органічних добавок було вибрано ГЦ та ЕТ. Співвідношення між компонентами каталітичної системи становило [НК : Добавка] = (1 : 1)

Порівнюючи ІЧ-видимі спектри приготованих каталітичних розчинів з спектром розчину НК, бачимо ряд суттєвих змін у смугах поглинання на певних частотах (3700-3100, 1296, 1640, 1040, 920)(рис.5).

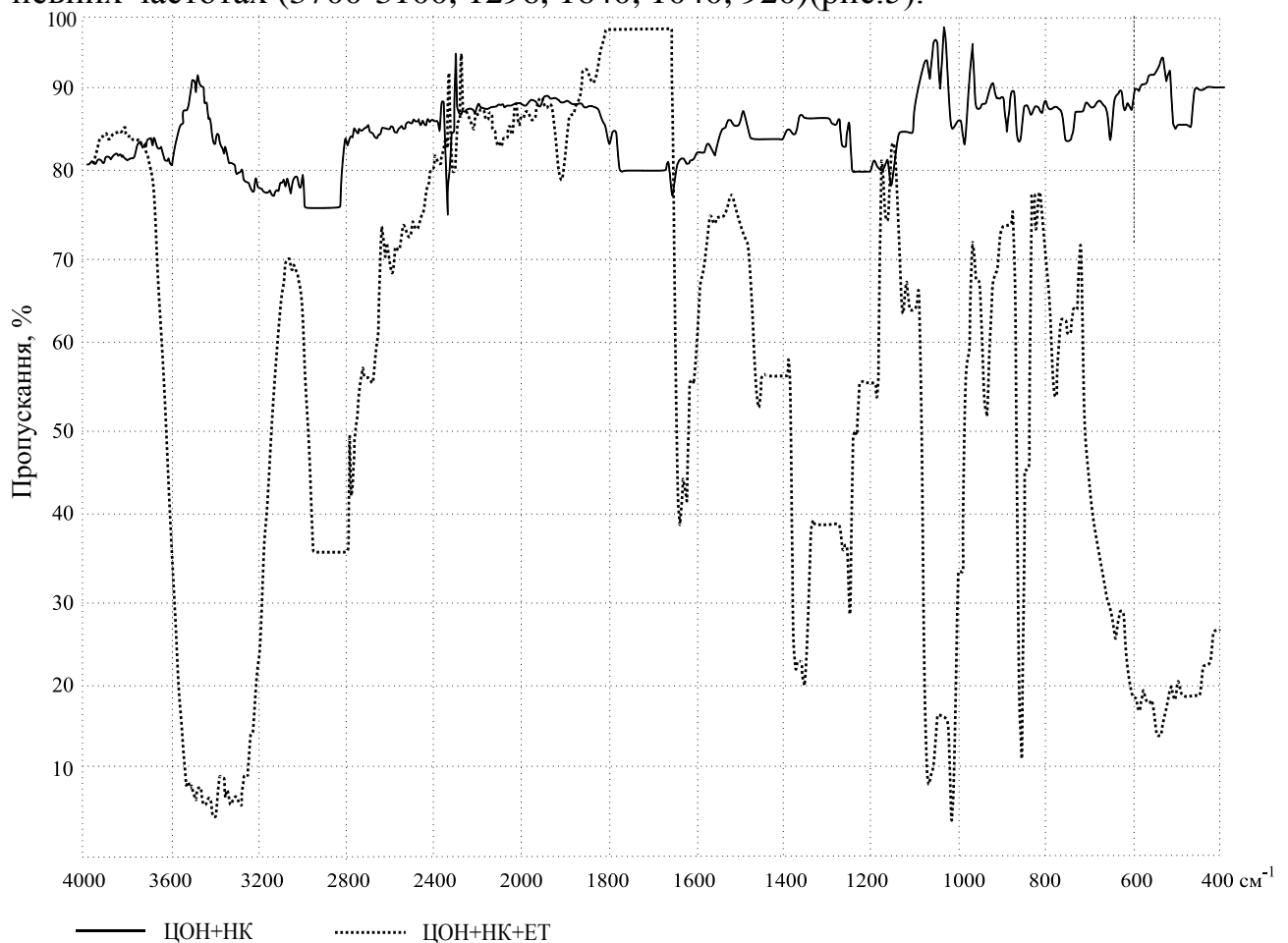


Рис.5. ІЧ – спектри приготвлених каталітичних розчинів НК, ГЦ та ЕТ в циклогексаноні.

Проаналізувавши зміни в смугах поглинання каталітичних систем в ІЧ-спектрі доходимо висновків:

- добавка ЕТ до каталітичних сумішей та нагрів (ЦОН+НК+ГЦ) сприяє руйнуванню водневих зв'язків, які присутні в ЦОН+НК та ЦОН+НК+ГЦ.
- добавка ЕТ призводить до зменшення розмірів міцел каталізатора.
- взаємодія з утворення комплексів відбулась за участю С-ОН груп добавок і продуктів реакції.

Отримані результати спектральних досліджень, дозволяють запропонувати наступні структурні формули каталітичних комплексів (рис. 6, 7).

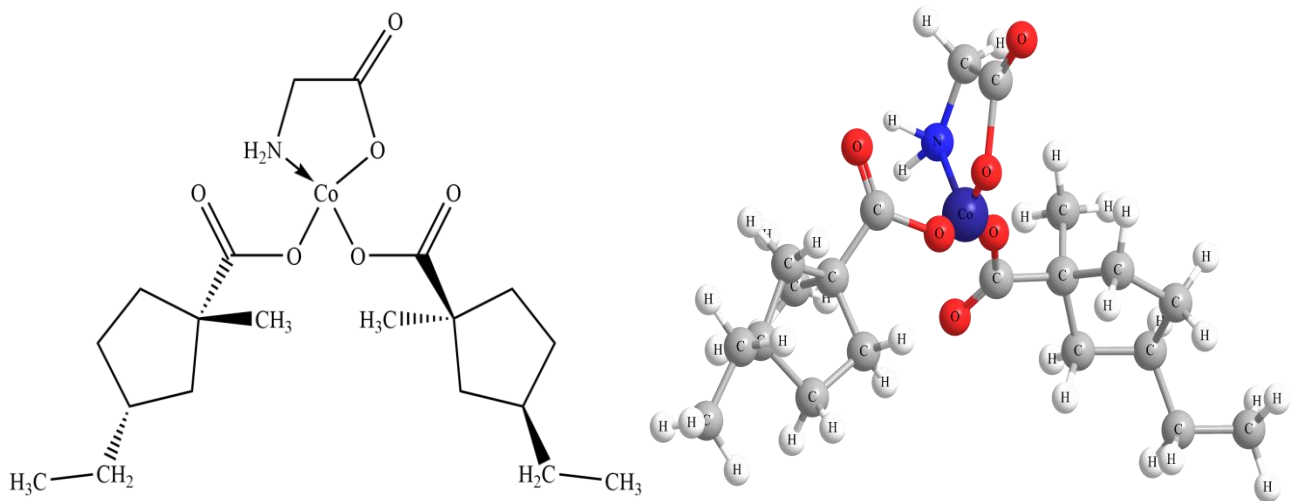


Рис. 6. Імовірний каталітичний комплекс нафтенату кобальту з гліцином

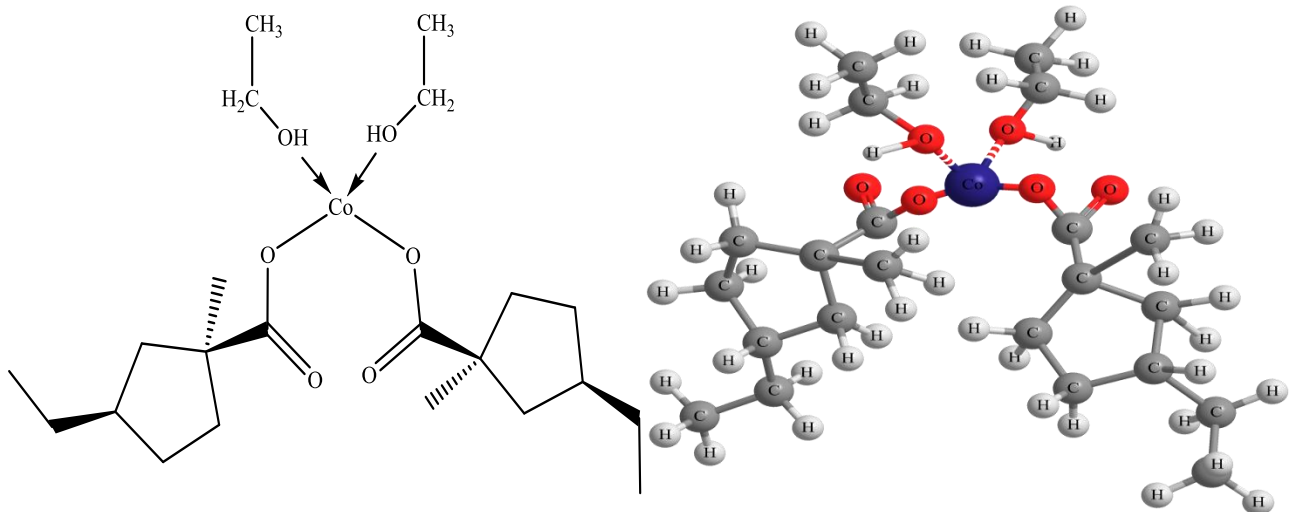


Рис. 7. Імовірний каталітичний комплекс нафтенату кобальту з етанолом

Використані добавки можуть впливати на колоїдний стан системи з метою визначення цього впливу були проведені дослідження по визначенню оптичної густини (D) дисперсних розчинів каталітичних систем. Їх проводили методом бокового світлорозсіювання за допомогою фотоелектричного колориметра КФК-2МП в кюветах з довжиною оптичного шляху 10 мм.

Для аналізу використовувались розчини НК в бензолі з додаванням досліджуваних модифікаторів – етанол, гліцерин, етиленгліколь, поліетиленгліколь, пропанол та гліцин. Аналізувались каталітичні системи із різним значенням співвідношення компонентів (добавка/НК = 1:4; 1:2; 1:1; 1,5:1; 2:1; 3:1; 4:1; 5:1). Концентрація МЗВ залишалась сталою і становила 1% масовий. Як стандартний розчин був використаний 1% розчин НК в бензолі.

Додавання ЕТ до 1% розчину НК сприяє пониженню показника оптичної густини, майже на всьому відрізку досліджуваного спектра довжин хвиль. Із збільшенням вмісту ЕТ в системі, зниження значення D є більш суттєвим. Швидше за все, це є наслідком зміни міжмолекулярної взаємодії між

компонентами системи з переходом диспергованих частинок НК у йоні асоціати.

При аналізі впливу ПР на показник D системи (Бензол + НК) спостерігаються протилежна дія ніж при використанні ЕТ. Оптичній густині відповідають додатні значення на всьому відрізку досліджуваного спектра. Із зростанням масової частки добавки в розчині – збільшується показник D . Також, при додаванні до бензольного розчину НК – ПР, на відміну від етанолу, відбувалась зміна забарвлення з жовтоватого на зелений, що викликане зміною ступеня окиснення Со і утворення нових сполук та їх асоціатів.

Дослідження впливу ЕГ показало його схожість з дією ЕТ. Оптична густина майже в усіх випадках має від'ємне значення. Абсолютні значення D значно менші ніж у випадку використання ЕТ, що пов'язане з гіршою розчинністю ЕГ в бензолі та можливо гіршою взаємодією з НК.

Отримані закономірності оптичної густини з використання ПЕГ є схожі до тих, що були отримані в присутності ЕТ та ЕГ. Як і у випадку з використанням попередніх добавок – збільшення кількості добавки веде до збільшення відхилення значень D від нуля.

На підставі виявлених закономірностей можна зробити висновок про значний вплив добавок на міжмолекулярні взаємодії між компонентами системи. Слід відзначити, що найбільший вплив добавок, який відповідає утворенню йонних асоціатів, відбувається з використанням ЕТ, про що свідчать найнижчі значення D . Активність добавок зростає в ряді ЕГ < ПЕГ < ЕТ. Дещо більша активність ПЕГ відносно ЕГ пов'язана з матричним ефектом, тобто молекули НК або їх асоціати впорядковані в області олігомерних молекул ПЕГ.

При дослідженні добавки ГЛ були отримані данні D , які не сильно відрізнялись від нуля (показників стандартного розчину), це пов'язується з поганою розчинністю в бензолі, та слабкою взаємодією з НК за тих умов.

Для встановлення впливу природи функціональних груп добавки останньою дослідженою добавкою був гліцин, у його присутності оптична густина приймала додатні значення в усьому досліджуваному діапазоні довжин хвиль.

Одержані результати дослідження вказують, що такі функціональні групи, як NH_2 та COOH за умов визначення оптичної густини (нормальні умови, розчинник – бензол) мають менший вплив, ніж спиртові ОН.

При порівнянні впливу добавок ЕТ та ПР на процес окиснення ЦГ (табл. 1) видно, що кращі показники (та найбільше відхилення оптичної густини) були отримані в присутності ЕТ. За наявності ПР були отримані дещо нижчі значення селективностей продуктів окиснення, та менші зміни значення оптичної густини, однак при її визначенні відбувалась зміна забарвлення розчину, що пояснюється зміною ступеня окиснення Со. Зміна оптичної густини характеризує вплив добавок на дисперсність системи, а зміна забарвлення відповідає за безпосередню хімічну взаємодію між добавкою та каталізатором. З цього випливає, що ефект дії добавок пов'язаний з участю добавки в утворенні проміжних комплексів та її впливом на колоїдний стан системи. При цьому визначальним є вплив добавки на колоїдний стан системи.

У шостому розділі був здійснений вибір кращих каталітичних систем та проведений пошук оптимальних умов їх використання.

Порівняння впливу досліджених каталізаторів засвідчило, що найкращий ефект серед спиртів спостерігається у присутності НК+ЕТ; при дослідженні нітрогеновмісних каталітичних систем висока ефективність була досягнута з використанням НК+ГЦ та індивідуального КСГПК. Порівнявши каталітичні системи НК+ЕТ та НК+ГЦ бачимо, що їх дія на процес окиснення є схожою. В обох випадках знижується вміст кислот, мінімізується концентрація естерів, зростає кількість ЦОЛ та ЦОН, та зростає значення співвідношення ЦОЛ/ЦОН, у порівнянні з індивідуальним НК. Однак НК+ЕТ все ж таки показав кращі результати (більша $S_{\text{ЦОЛ}}$, максимальне значення співвідношення ЦОЛ/ЦОН, вища швидкість накопичення продуктів, порівнюючи з НК+ГЦ). З іншої сторони КСГПК дозволяє досягти високих показників селективності як за ЦОН, так і за іншими цільовими продуктами.

Таким чином, серед досліджених каталітичних систем оптимальні результати були отримані в присутності НК+ЕТ та КСГПК. Тому для процесу окиснення ЦГ орієнтованого на подальше виробництво адипінової кислоти пропонується використання НК+ЕТ, а для виробництва капролактаму – КСГПК.

При використанні НК+ЕТ найкращі результати отримано за таких умов:

- 413К; 1,0 МПа; НК:ЕТ = 1:1; [НК] = $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

При використанні КСГПК найкращі результати отримано за таких умов:

- 413К; 1,0 МПа; [КСГПК] = $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Кожна з вищезазначених каталітичних систем має свої переваги для процесу окиснення: каталітична система [НК+ЕТ] дозволяє значно підвищити значення селективності за цільовими продуктами, дозволяє отримати максимальну концентрацію ЦОЛ в оксидаті; використання [КСГПК] дозволяє досягнути найвищої швидкості процесу та веде до найбільшої селективності за одним із цільових продуктів – ЦОН, одночасно підвищуючи і конверсію процесу, і показники селективності $S_{\text{ЦП}}$.

Розраховані матеріальні баланси процесу окиснення циклогексану та визначені витратні коефіцієнти за участю вибраних каталізаторів, а також розрахований орієнтовний річний економічний ефект від використання наведених каталітичних систем (табл. 7).

Таблиця 7

Витратні коефіцієнти по бензолу та собівартість продукції (АНОЛОН) для каталітичних систем [НК], [НК + ЕТ] і [КСГПК].

$T = 413\text{K}$, $P = 1,0\text{ МПа}$

Добавка	K, %	$S_{\text{ЦП}}$, %	В. К., кг/с бензолу кг/с АНОЛОН	В. К., кг/с NaOH кг/с АНОЛОН	$G_{\text{АНОЛОН}}$, т/рік	Собівартість, \$/т	Економ. річний ефект, \$
НК	4,0	73,42	1,0256	0,2226	28000	1320,12	–
НК+ЕТ	4,03	92,69	0,8932	0,1772	28000	1178,74	3961440
КСГПК	3,54	89,3	0,9414	0,0427	28000	1199,94	3365040

ВИСНОВКИ

1. Одержано нові теоретичні та експериментальні результати, які дозволяють розв'язати важливу науково-технічну задачу вдосконалення процесу гомогенно-каталітичного окиснення циклогексану шляхом розробки нових високоефективних каталітичних систем на основі органічних солей кобальту та добавок різної природи.

2. Розроблено селективну каталітичну систему в складі НК + ЕТ, використання якої дозволяє зменшити кількість в оксидаті кислот та ДЦА, та максимально підвищити вміст ЦОЛ (на 18,6%), майже не змінюючи кількість ЦОН, тим самим підвищити співвідношення ЦОЛ/ЦОН та загальну продуктивність процесу.

3. Запропоновано індивідуальний каталізатор – КСГПК використання якого призводить до зменшення в оксидаті вмісту ГПЦГ та кислот, та сприяє зростанню селективності за ЦОЛ (на 8,59%) та значному збільшенню селективності за ЦОН (на 14,91 %), що зсуває співвідношення ЦОЛ/ЦОН у бік накопичення кетону та дозволяє збільшити загальну продуктивність процесу.

4. Визначено вплив спиртів різної природи на процес рідиннофазного гомогенно-каталітичного окиснення циклогексану. Встановлено, що використання спиртів призводить до інгібування процесу на початкових стадіях окиснення, та його прискорення після досягнення конверсії близько 1%. Добавки спиртів призводять до зменшення концентрації кислот в оксидаті, сприяють зсуву співвідношення ЦОЛ/ЦОН у бік накопичення спирту, за рахунок зростання селективності за ЦОЛ.

5. Ефективність впливу спиртів залежить від їх природи – збільшення довжини ланцюга спирту призводить до пониження значення селективності за ГПЦГ, естерами та ЦОЛ. Збільшення кількості ОН груп в молекулі спирту призводить до підвищення вмісту кислот і естерів в оксидаті, а також зменшує значення співвідношення ЦОЛ/ЦОН та вміст ГПЦГ і ЦОЛ.

6. Визначено вплив амінокислот та їх похідних на процес рідиннофазного гомогенно-каталітичного окиснення циклогексану. Встановлено, що при використанні досліджуваних амінокислот відбувається зсув співвідношення ЦОЛ/ЦОН в сторону накопичення спирту. При використанні КСГПК досягається протилежний ефект – зниження співвідношення ЦОЛ/ЦОН.

7. Встановлено, що використання розчинів органічних модифікаторів в ЦОН та ЕТ, призводить до значного прискорення процесу окиснення. Використання каталітичних систем розчинених в ЦОН призводить до зростання селективності за ГПЦГ, збільшення селективності за ЦОН та зниження за ЦОЛ, що призводить до зсуву співвідношення ЦОЛ/ЦОН у бік накопичення кетону. Розчини добавок в ЕТ відчутно підвищують кількість кислот в оксидаті та збільшують вміст ДЦА. Значення селективностей за ЦОЛ та ЦОН із використанням добавок – знижуються, а з ними понижається значення $S_{цп}$.

8. Проведено спектральні дослідження розроблених каталітичних систем, які свідчать про утворення та кількісну зміну зв'язків в розчинах, що підтверджує припущення про комплексоутворення за участю всіх компонентів каталітичних розчинів. Також виявлено закономірності залежностей оптичної густини досліджуваних систем від природи і вмісту добавок, що вказує на

активний вплив добавок на міжмолекулярні взаємодії між компонентами системи. Встановлено, що визначальний вплив добавки на показники окиснення циклогексану пов'язуються з її впливом на колоїдний стан системи.

9. Визначено оптимальний склад каталітичних систем для процесу гомогенно-каталітичного окиснення циклогексану ([НК+ЕТ] у співвідношенні 1:1 і [НК] = $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л та [КСГПК] = $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а також встановлені оптимальні умови проведення процесу для цих систем.

10. Запропоновано принципову технологічну схему процесу окиснення циклогексану в присутності бінарної каталітичної системи [НК + ЕТ] та індивідуального каталізатора КСГПК.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Mudryy S.O. Influence of organic additives on catalyst of liquid-phase cyclohexane oxidation / Mudryy S.O., Reutsky V.V., Ivashchuk O.S. Suprun O.O. and Ivasiv V.V. // Chemistry & Chemical Technology. – Vol.9. – Number 1. – Lviv. – 2015. – P.37-43. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

2. Супрун О.О. Каталітичне окиснення циклогексану в присутності спиртів різної природи / Супрун О.О., Реутський В.В., Іващук О.С., Мудрий С.О. // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків. – №3/6 (69). – 2014. – С.27-31. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

3. Супрун О.О. Каталітичне окиснення циклогексану в присутності амінокислот та їх похідних / Супрун О.О., Реутський В.В., Іващук О.С., Мудрий С.О. // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків. – № 6/6 (72). – 2014. – С. 8-13. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

4. Супрун О.О. Використання амінокислот в процесі окиснення циклогексану / Супрун О.О., Реутський В.В., Іващук О.С., Мудрий С.О. // Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів. – 2014. – № 787. – С. 187-190. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

5. O. Suprun. Cyclohexane oxidation in the presence of alcohol containing catalytic systems / O. Suprun, V. Reutskiy, O. Ivashchuk, S. Mudriy. // Каталіз і нафтохімія. – Київ – 2014 – № 23. – С.72-75. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

6. Супрун О.О. Багатоатомні спирти у процесі окиснення циклогексану / Супрун О.О., Реутський В.В., Іващук О.С., Мудрий С.О. // Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів. – 2013. – №761. – С.212-216. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

7. Мудрий С.О. Вплив кисне- та азотовмісних модифікаторів на процес окиснення циклогексану / Мудрий С.О., Реутський В.В., Іващук О.С.,

Супрун О.О. // Вісник НУ „Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів. – 2011. – №700. – С.191-194. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

8. Супрун О.О. Гліцин у процесі окиснення циклогексану / Супрун О.О., Реутський В.В., Іващук О.С., Мудрий С.О. // П'ятнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – Київ. – 2014 – С. 60. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

9. Супрун О.О. Спирти різної природи у процесі окиснення циклогексану / Супрун О.О., Реутський В.В., Іващук О.С., Мудрий С.О. // Збірник матеріалів та програма одинадцятої відкритої наукової конференції ІМФН «PSC-IMFS-11». – Львів. – 2013. – С.135. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

10. Супрун О.О. Амінокислоти у процесі гомогенно-каталітичного окиснення циклогексану / Супрун О.О., Реутський В.В., Іващук О.С., Мудрий С.О. // Збірник матеріалів та програма одинадцятої відкритої наукової конференції ІМФН «PSC-IMFS-11». – Львів. – 2013. – С.142. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

11. Мудрий С.О. Азотовмісні органічні добавки в процесі окиснення циклогексану / Мудрий С.О., Реутський В.В., Іващук О.С., Супрун О.О. // Conference proceedings of VI International Conference “Modern problems of physical chemistry”. – Донецьк. – 2013. – С.47. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

12. Супрун О.О. Вплив амінокислот на окиснення циклогексану / Супрун О.О., Реутський В.В., Іващук О.С., Мудрий С.О. // Conference proceedings of VI International Conference “Modern problems of physical chemistry”. – Донецьк. – 2013. – С.69. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

13. Супрун О.О. Гомогенно-каталітичне окиснення циклогексану в присутності спиртів різної природи / Супрун О.О., Реутський В.В., Іващук О.С., Мудрий С.О. // Conference proceedings of VI International Conference “Modern problems of physical chemistry”. – Донецьк. – 2013. – С.70. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

14. Sergiy Mudryy. Effect of nitrogen- and oxygencontaining additives on the efficiency of the catalytic oxidation of cyclohexane / Sergiy Mudryy, Victor Reutskyu, Oleksandr Ivashchuk, Oleksandr Suprun // Proceedings of the 3rd International Conference of Young Scientists CCT-2013 «Chemistry and chemical technology». – Львів. – 2013. – С.20-23. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

15. Oleksandr Suprun. Catalytic cyclohexane oxidation in the presence of alcohols of different nature/ Oleksandr Suprun, Victor Reutskyu, Oleksandr Ivashchuk, Sergiy Mudryy // Proceedings of the 3rd International Conference of

Young Scientists SST-2013 «Chemistry and chemical technology». – Львів. – 2013. – С.116-119. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

16. Супрун О.О. Окиснення спиртів сивушною олією / Супрун О.О., Реутський В.В., Іващук О.С., Мудрий С.О., Піх З.Г. // Збірка тез доповідей VI науково-технічної конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». – Львів. – 2012. – С.258. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

17. Мудрий С.О. Кисне- та азотовмісні модифікатори в процесі окиснення циклогексану / Мудрий С.О., Реутський В.В., Іващук О.С., Супрун О.О. // Матеріали Міжнародної наукової конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин». – Львів. – 2012. – С.23. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

18. Реутський В.В. Окиснення циклогексану в присутності багатоатомних спиртів / Реутський В.В., Іващук О.С., Мудрий С.О., Супрун О.О. // Матеріали Міжнародної наукової конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин». – Львів. – 2012. – С.24. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

19. Реутський В.В. Окиснення циклогексану в присутності амінокислоти / Реутський В.В., Іващук О.С., Варваренко С.М., Супрун О.О. // Матеріали Міжнародної наукової конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин». – Львів. – 2012. – С.27. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

20. Супрун А. А. Продукты ацетоно-бутилового брожения как компоненты моторных топлив / Супрун А. А., Иващук А. С. // Тезисы докладов V Всероссийской конференции студентов и аспирантов с международным участием «Химия в современном мире». – Санкт-Петербург. – 2011. – С.456-457. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

21. Мудрий С.О. Гомогенно каталітичне окиснення циклогексану в присутності азотовмісних добавок / Мудрий С.О., Реутський В.В., Іващук О.С., Супрун О.О. // Матеріали V Міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії». – Донецьк. – 2011. – С.77. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів роботи.)*

АНОТАЦІЯ

Супрун О.О. Гомогенно-каталітичне окиснення циклогексану в присутності спиртів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу. – Національний університет «Львівська політехніка», МОН України, Львів 2015.

Дисертація присвячена вирішенню науково технічної задачі – вдосконалення процесу гомогенно-каталітичного окиснення циклогексану шляхом розробки нових високоефективних каталітичних систем на основі органічних солей кобальту та добавок різної природи, що дає можливість підвищити конверсію сировини та селективності за цільовими продуктами.

Визначення якісний та кількісний вплив кисневмісних добавок різної природи до нафтенату кобальту та індивідуального азот та кобальт вмісного каталізатора, а також розчини цих систем на основні параметри процесу окиснення циклогексану.

Визначено вплив умов проведення процесу на склад продуктів окиснення. Встановлено оптимальний склад каталітичної системи при якому спостерігаємо максимальну її ефективність.

Проведено дослідження ІЧ- спектрів поглинання та оптичної густини каталітичних систем з метою обґрунтування їх ефективності.

Запропоновано каталітичні системи, які дозволять збільшити продуктивність процесу окислення циклогексану за рахунок підвищення конверсії вуглеводню та збільшення селективності процесу за цільовими продуктами. Запропоновані каталітичні системи дозволяють також цілеспрямовано впливати на співвідношення між продуктами окислення циклогексану.

Ключові слова: циклогексан, окиснення, каталітична система, сіль металу змінної валентності, циклогексанол, циклогексанон.

АНОТАЦІЯ

Супрун А.А. Гомогенно-каталитическое окисление циклогексана в присутствии спиртов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 – технология продуктов органического синтеза. – Национальный университет «Львівська політехніка», МОН України, г. Львов.

Диссертация посвящена решению научно-технической задачи - совершенствование процесса гомогенно-каталитического окисления циклогексана путем разработки новых высокоэффективных каталитических систем на основе органических солей кобальта и добавок различной природы, что дает возможность повышения конверсии сырья и селективности за целевыми продуктами.

Исследовано качественное и количественное влияние кислородсодержащих добавок различной природы, а именно одно- и многоатомных спиртов, а также азотсодержащих веществ к нафтенату кобальта. Проведены опыты по влиянию индивидуального азот и кобальт содержащего каталізатора. А также исследованы растворы этих систем в разных растворителях на основные параметры процесса окисления циклогексана.

Определено влияние условий проведения процесса на состав продуктов окисления. Установлено оптимальное соотношение между нафтенатом

кобальта и этанолом. При весовом отношении НК-ЕТ=1:1 получено увеличение селективности образования целевых продуктов на 19% абс. при конверсии циклогексана $K = 4\%$ по сравнению с НК, а также сдвигает соотношение между циклогексанолом и циклогексаноном в сторону спирта.

Исследовано влияние индивидуального катализатора – кобальтсодержащего производного аминокислоты на показатели окисления. В его присутствии происходит увеличение селективности образования основных продуктов на 15% абс. И сдвигается соотношение спирт/кетон в сторону кетона.

Проведено исследование ИК- спектров поглощения и оптической плотности каталитических систем с целью обоснования их эффективности. Подтверждена их способность к созданию комплексных и внутримолекулярных соединений, а также способность влиять на дисперсность системы, что обуславливает их каталитическую эффективность.

Ключевые слова: циклогексан, окисление, каталитическая система, соль металла переменной валентности, циклогексанол, циклогексанон.

SUMMARY

Супрун О.О. Homogeneous-catalytic cyclohexane oxidation in presence of alcohols. – Manuscript.

The thesis for Ph. D. Award (technical sciences) on speciality 05.17.04 – technology of products of organic synthesis. – Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2015.

Dissertation is devoted to solving of scientific and technical problem – improvement of cyclohexane homogeneous catalytic oxidation process through creation of new highly effective catalytic systems, based on organic salts of cobalt and additives of different nature, which can increase conversion of raw materials and selectivity by aim products.

Quality and quantity impacts of oxygen-containing additives of different nature to cobalt naftenate, individual, nitrogen- and cobalt-containing, catalyst and solutions of mentioned catalytic systems on main indexes of cyclohexane oxidation process were investigated.

Influence of process conditions on composition of oxidation products was determined. Optimal composition of catalytic system, which shows maximum efficiency, was found.

Studies of IR-spectra of absorption and optical density of catalytic systems were conducted in order to justify their efficiency.

In this work new catalytic systems, which allows increasing of productivity of cyclohexane oxidation process through increasing of hydrocarbon conversion and process selectivity by aim products, are proposed. Use of proposed catalytic systems also allows direct influence on ratios between cyclohexane oxidation products.

Key words: cyclohexane, oxidation, catalytic system, salt of variable valency metal, cyclohexanole, cyclohexanone.