

Yoshida F. and Akamatsu K., Okayama, and Hara N. U. S. Patent 3,729,297. Assignors to Mitsui Shipbuilding and Engineering Co. Ltd., and Mitsui Petrochemical Industries Limited. (1973). 13. Cramer F. Steam generation with coal, U. S. Patent 3,933,128, Issued to Clean Energy Corporation (1974). 14. Mazurek H. Hydrocarbon conversion process using a molten salt, U. S. Patent 4,665,261, Issued to Atlantic Richfield Company (1985). 15. Miller C., Burner-feed multi-zone molten metal syngas generator U. S. Patent 6,432,149, Issued to Marathon Ashland Petroleum LLC (2002). 16. Гликин М.А., Тарасов В.Ю., Гликина И.М., Мамедов Б.Б. Пиролиз природного газа. Производство водорода в жидком высокотемпературном теплоносителе. // Хімічна промисловість України. 2005, № 4. – с. 18-24. 17. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. – М.: Изд. центр АСАСЕМІА, 2003. – 300 с. 18. Tarasov V. Yu., Glikin M.A., Glikina I.M. The synthesis of hydrogen by methane pyrolysis process using the liquid heat-carrier technology / Book of abstracts of the VII Ukrainian-Polish Symposium "Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application", 19-24 September 2004, P.350-352. 19. Эллис К. Химия углеводородов нефти и их производных. Том 1. – М., 1936

УДК 661.715.09..66.09

О.С. Івашук, Ю.Р. Мельник, В.В. Реутський
Національний університет "Львівська політехніка"
кафедра технології органічних продуктів

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ РОЗЧИНІВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ

© Івашук О.С., Мельник Ю.Р., Реутський В.В., 2006

Подано експериментальні дослідження впливу бінарних каталітичних систем на гомогенно-каталітичне окислення циклогексану.

There are represented experimental researches of influence of binary catalytic systems on the process of homogeneously-catalytic oxidation of cyclohexane.

Створені на кафедрі технології органічних продуктів НУ "Львівська політехніка" бінарні каталітичні системи на основі нафтенату кобальту та поверхнево-активних речовин (ПАР) різної природи дають змогу покращити показники окиснення циклогексану, однак використання їх в промислових умовах ускладнено у зв'язку з поганою і різною розчинністю нафтенату кобальту (НК) та добавок в циклогексані.

Тому запропоновано попереднє приготування каталітичного розчину в циклогексаноні, що дає можливість його попередньої активації.

Рідиннофазне окиснення циклогексану у присутності каталітичних систем нафтенат кобальту – поліетиленгліколь – циклогексан вивчали при температурі 418 К та тиску 1,0 МПа.

Було досліджено вплив таких каталітичних систем:

1. Розчин нафтенату кобальту – циклогексанон.
2. Розчин нафтенату кобальту – циклогексанон з добавкою поліетиленгліколю (ПЕГ) з молекулярною масою $M=2000$ при масовому співвідношенні $[НК]/[ПЕГ]=1/1$.
3. Розчин нафтенату кобальту – циклогексанон з добавкою поліетиленгліколю з молекулярною масою $M=2000$ при масовому співвідношенні $[НК]/[ПЕГ]=1/1$, та добавкою триполіфосфату натрію (ТПН).
4. Розчин нафтенату кобальту – циклогексанон, з добавкою поліетиленгліколю з молекулярною масою $M=2000$ при масовому співвідношенні $[НК]/[ПЕГ]=1/1$, активований ультразвуком.

Під час досліджень вивчали фактор зміни каталітичного розчину під час його тривалого зберігання. Було проаналізовано вплив свіжоприготованої суміші та розчину, що зберігався 180 днів. Результати спектрографії свідчать про утворення ОН-зв'язків, зміни в концентрації зв'язків С=О та С–Н. Це, своєю чергою, вказує на утворення комплексної сполуки в розчині.

Як базовий використовували дослід, де окиснення циклогексану каталізував суто нафтенат кобальту, для порівняння ефективності використання каталітичного розчину нафтенат кобальту – поліетиленгліколь –циклогексанон, визначення впливу добавки полігліколю та впливу ультразвуку.

Основні показники, що досліджувалися: конверсія циклогексану, сумарна селективність за цільовими продуктами та співвідношення циклогексанол/циклогексанон (ЦОЛ/ЦОН).

Промисловий процес рідинно-фазного гомогенно-каталітичного окиснення циклогексану здійснюється до конверсії 3,5–4,5 % при селективності за цільовими продуктами 75–80 %, що зумовлює значні витрати на рециркуляцію сировини і утворення великої кількості побічних продуктів.

Конверсію 4 % розглядатимемо з огляду на те, що вона є близькою до параметрів конверсії виробничого процесу окиснення циклогексану. Цікавими для аналізу також є результати експериментальних даних при конверсії, що має близьке значення до 2 %. Показник 2 % вибирають з огляду на те, що це критична конверсія, при якій можливо спостерігати практичний ефект застосування добавки координаційно-активної сполуки до каталізатора процесу.

Значення $k=6\%$ є бажаним для досягнення у промисловості, хоча вищі конверсії не можна досягти в промисловості без зміни апаратного оформлення процесу.

У табл. 1 зображено порівняльні характеристики експериментальних даних при значеннях конверсії 2 %, 4 % та 6 % відповідно.

Таблиця 1

Результати експериментальних даних при значеннях конверсії $k=2\%$, $k=4\%$, $k=6\%$

Каталітичний розчин	Конверсія $k=2\%$			Конверсія $k=4\%$			Конверсія $k=6\%$		
	t, хв	S сум	$\frac{C(ЦОЛ)}{C(ЦОН)}$	t, хв	S сум	$\frac{C(ЦОЛ)}{C(ЦОН)}$	t, хв	S сум	$\frac{C(ЦОЛ)}{C(ЦОН)}$
$C(НК)=5 \times 10^{-4}$ моль/л	30,8	90,9	1,70	47,6	94,5	1,65	53,6	92,9	1,42
$C(НК+ЦОН)=5 \times 10^{-4}$ моль/л	24,4	95,2	0,88	33,3	94,8	1,06	39,2	92,5	1,05
$C(НК+ЦОН)=5 \times 10^{-5}$ моль/л	45,7	93,8	1,15	55,5	93,7	1,42	Значення $k=6\%$ не зафіксовано		
$C(НК+ПГ+ЦОН)=5 \times 10^{-5}$ моль/л	32	94,1	1,24	42,1	92,9	1,52	48,8	91,8	1,50
$C(НК+ПГ+ЦОН+ТПСNa)=5 \times 10^{-5}$ моль/л	30,9	94,6	1,26	41,7	94,3	1,56	60,1	92,9	1,38
$C(НК+ПГ+ЦОН)=5 \times 10^{-5}$ моль/л, УЗД	54,8	92,9	0,93	Значення $k=4\%$ не зафіксовано			Значення $k=6\%$ не зафіксовано		
$C(НК+ПГ+ЦОН)_{св.р.}=5 \times 10^{-5}$ моль/л	42,4	95,5	1,26	51,2	92,1	1,52	58	92,8	1,38
$C(НК+ПГ+ЦОН)_{св.р.}=5 \times 10^{-5}$ моль/л, УЗД	49,5	93,9	1,36	54,3	93,3	1,32	58	92,9	1,20

Результати експериментів свідчать, що використання попередньо приготованого каталітичного розчину НК в ЦОН впливає на швидкість окиснення циклогексану (рис.1), на селективність (рис.2), а також на співвідношення ЦОЛ/ЦОН (табл. 1).

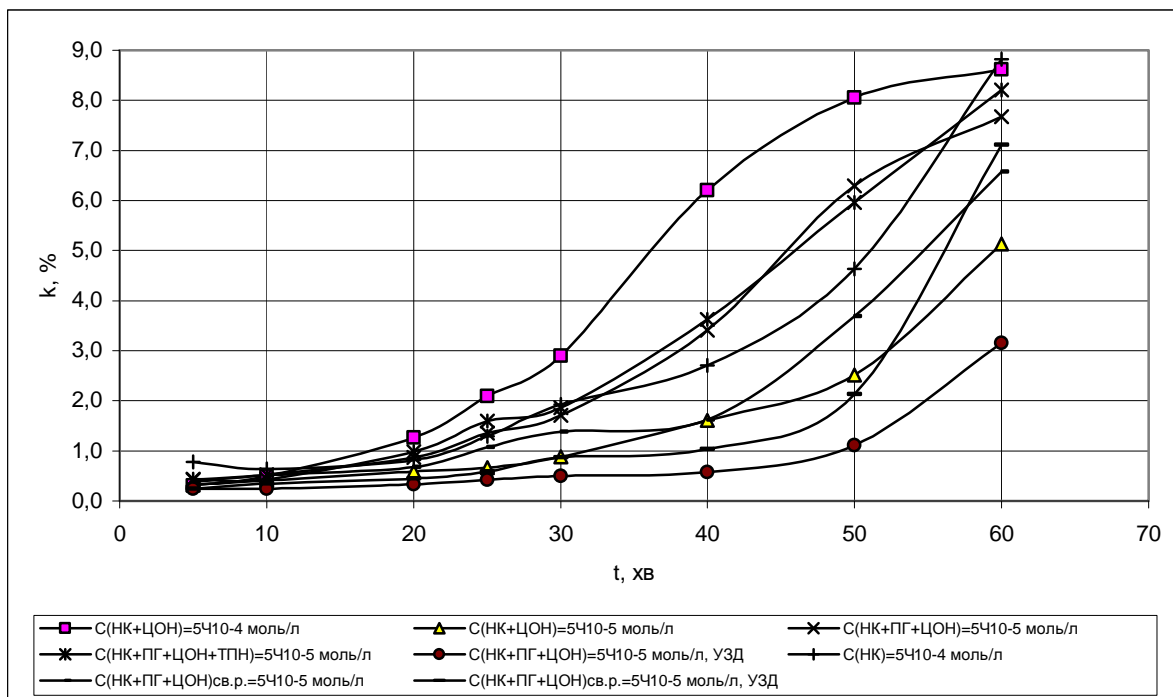


Рис. 1. Експериментальна залежність конверсії окиснення циклогексану від часу

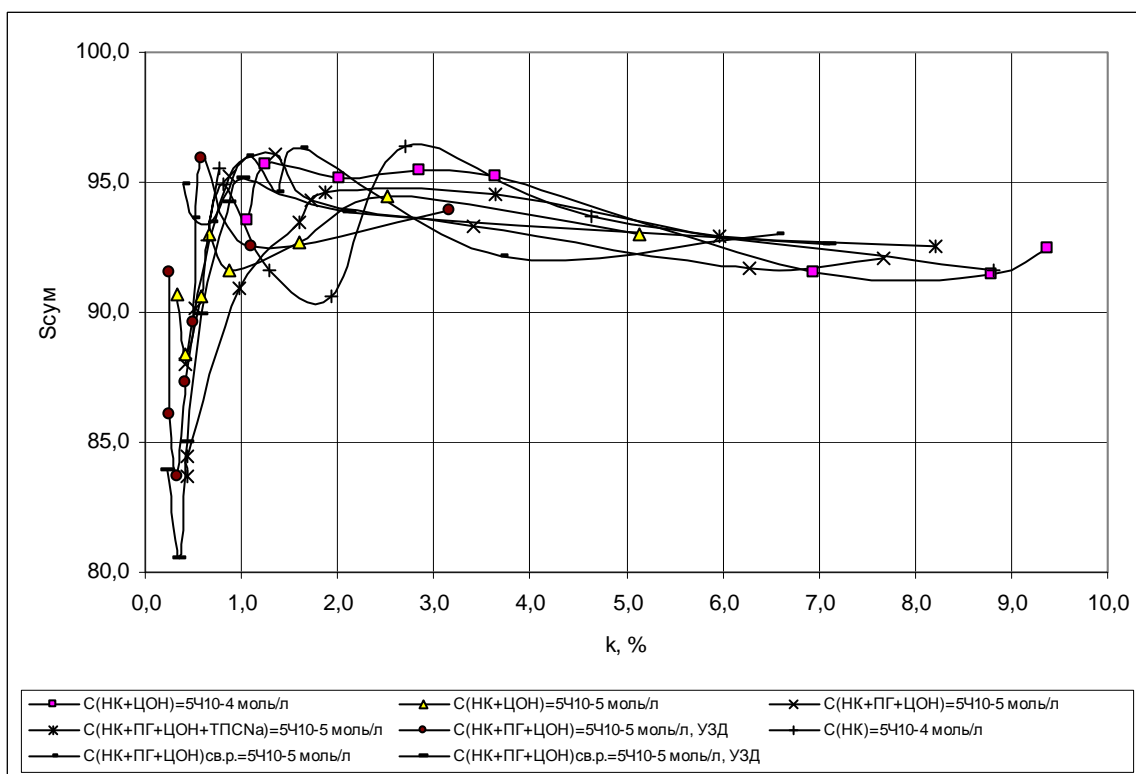


Рис. 2. Експериментальна залежність сумарної селективності від конверсії окиснення циклогексану

Початкове пришвидшення елементарних стадій реакції окиснення (при $k=2\%$) спостерігається при застосуванні як каталізаторів розчинів $C(\text{НК}+\text{ЦОН})=5 \times 10^{-4}$ моль/л та $C(\text{НК}+\text{ПГ}+\text{ЦОН})=5 \times 10^{-5}$ моль/л, при одночасному незначному підвищенні сумарної селективності та зміщенні співвідношення цільових продуктів у бік циклогексанону (табл. 1). Значення конверсії $k=4\%$ швидше досягає використання нарівні з вищезгаданими каталітичними розчинами ще й розчин $C(\text{НК}+\text{ПГ}+\text{ЦОН}+\text{ТПН})=5 \times 10^{-5}$ моль/л. Спостерігається вирівнювання показників сумарної селективності порівняно із базовим дослідом та накопичення циклогексанолу в реакційному

середовищі. Використання добавки ТПН втрачає доцільність, якщо $k=6\%$. Для цього значення конверсії каталітичний розчин з добавкою полігліколя зміщує співвідношення цільових продуктів у бік ЦОЛ, розчин $C(HK+ЦОН)=5 \times 10^{-4}$ моль/л призводить до збільшення концентрації кетону.

Вплив попередньої ультразвукової активації (УЗД) каталітичних розчинів негативно відображається на кінетичних показниках процесу. Проте селективна дія ультразвуку є яскраво вираженою – вона спрямована на накопичення ЦОН в реакційному середовищі, на відміну від дії УЗД на окиснення циклогексану в присутності лише нафтенату кобальту [1].

Каталітична дія розчинів на основі нафтенату кобальту, поліетиленгліколю та циклогексанону посилюється в процесі їхнього зберігання, хоча вплив ультразвукової обробки на ці суміші є виражено негативною. Це питання потребує подальшого ґрунтовного вивчення.

Наочним є вплив деяких проаналізованих каталітичних сумішей на кінетику окиснення циклогексану та показники селективності. Експериментальні дані підштовхують до вивчення оптимальних умов окиснення при застосуванні розчинів на основі нафтенату кобальту, циклогексанону та полігліколів як каталізаторів. Докладний вплив ультразвукової активації та зберігання каталітичних систем також буде досліджено.

І. Старчевський В.Л., Реутский В.В., Мокрый Е.Н. Звукохимическое окисление циклогексана в присутствии солей металлов переменной валентности // Тези доповідей Шостої Всесоюзної конференції по ультразвуковим методам інтенсифікації технологічних процесів. – М., 1987.

УДК 541.128.13

І.Д. Іваськів, В.М. Жизневський, О.О. Мацьків, В.В. Івасів
Національний університет “Львівська політехніка”
кафедра технології органічних продуктів

ПРОМОТУВАННЯ ІОНАМИ Ba^{2+} Fe-Te-Mo ОКСИДНОГО КАТАЛІЗАТОРА У ПРОЦЕСІ ОКИСНЮВАЛЬНОГО АМОНОЛІЗУ ТРЕТ-БУТИЛОВОГО СПИРТУ

© Іваськів І.Д., Жизневський В.М., Мацьків О.О., Івасів В.В., 2006

Досліджено вплив барію хлориду на каталітичні властивості Fe-Te-Mo оксидного каталізатора окиснювального амонілізу трет-бутилового спирту в метакрилонітрил. Встановлено оптимальний склад каталізатора і оптимальні умови процесу.

Effect of the barium chloride content on catalytic properties of Fe-Te-Mo oxide catalyst of oxidative ammonolysis of tret-butyl alcohol to metacrylonitrile has been investigated. Optimum catalyst composition and optimum conditions of carrying out the process have been found.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Полімерні матеріали на основі метакрилатних мономерів широко застосовують у різних галузях промисловості, завдяки їхнім цінним властивостям. Спостерігається тенденція до збільшення виробництва цих полімерів. Нині існує найперспективніший, екологічно безпечний і економічно вигідний метод синтезу метакрилатних мономерів. Цим методом є двостадійне окиснення ізобутилену в газовій фазі (спочатку до метакролеїну (МА), а потім до метакрилової кислоти (МАК)[1].

Але цей процес має недоліки. Основним вважають дефіцит сировини – ізобутилену (ІБ). Основна кількість ІБ у промислово розвинутих країнах використовується для синтезу метилтретбутилового етеру, котрий застосовують як високооктанову домішку до бензинів. Як сировину можна використовувати трет-бутиловий спирт (ТБС). Його отримують як побічний продукт у промисловому методі синтезу оксиду пропілену (халкон-метод). ТБС також отримують при вилученні ІБ з фракції C_4 газів крекінгу і піролізу [1].