

УДК 661.7:547.2/4

Ю.Р. Мельник, В.В. Реутський, Є.М. Мокрий
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра технологія органічних продуктів

ВПЛИВ ПОЛІГЛІКОЛІВ НА КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ

© Мельник Ю.Р., Реутський В.В., Мокрий Є.М., 2001

**Використання полігліколів під час окиснення циклогексану в рідкій фазі
 приводить до зміни селективності окислення.**

**Use of polyglycols in the process of liquid phase oxidation of cyclohexane allows
 to change selectivity of oxidation.**

Відомо, що координаційні властивості полігліколів (ПГ) і краун-ефірів (КЕ) є близькими [1]. Враховуючи значно нижчу вартість ПГ, порівняно з КЕ (у десять і більше разів), і ефект, досягнутий використанням КЕ [2], доцільно було дослідити каталітичне окиснення циклогексану у їх присутності. Можливість отримання результатів, близьких до тих, які досягнуто при використанні КЕ, робить застосування ПГ перспективним.

Серед полігліколів було досліджено такі сполуки: поліетиленгліколь ($M_r = 400$, ПЕГ400), поліпропіленгліколь ($M_r = 425$ і $M_r = 1025$, ППГ425 і ППГ1025), високомолекулярний ефір поліетиленгліколю Tween-80.

Будова ПГ відіграє значно меншу роль при окисненні циклогексану в присутності каталітичної системи НК – ПГ, ніж будова КЕ. Вплив всіх досліджених полігліколів на каталітичне окиснення циклогексану є близьким (див. таблицю), що може бути пояснено більшою схожістю будови досліджених полігліколів.

Швидкість окиснення циклогексану і його конверсія, що досягається за 60 хв, у присутності каталітичних систем НК – ПГ практично такі самі, як при каталізі індивідуальним НК.

Якісний вплив ПГ на селективність окиснення циклогексану такий самий, як і для КЕ: присутність ПГ приводить до деякого зростання селективності за ГПЦГ і до зсуву співвідношення [ЦОН]/[ЦОЛ] у бік кетону, порівняно з використанням індивідуального НК. Кількісний вплив ПГ на співвідношення продуктів окиснення циклогексану та на селективності їх утворення, дещо відрізняється від того, який спостерігається при використанні каталітичних систем НК – КЕ. Вплив ПГ на співвідношення [ЦОН]/[ЦОЛ] є значно сильніший, ніж при використанні КЕ, а вплив на концентрацію ГПЦГ – менший.

Суттєвий вплив має присутність ПГ на селективність за ЦОН і ЦОЛ. На відміну від окиснення циклогексану в присутності каталітичних систем НК – КЕ, при використанні ПГ селективність за ЦОЛ зберігається досить високою до конверсії циклогексану ~7 %. В інтервалі конверсій циклогексану 2–7 % вона залишається вищою за 35 %.

Селективність за ЦОН у присутності всіх каталітичних систем, які містять КЕ вища, ніж при окисненні циклогексану, каталізованому НК. Застосування каталітичних систем НК – ПГ дає змогу при конверсії вуглеводню 0,5 % досягнути селективності утворення ЦОН 30 %, а при окисненні циклогексану в присутності системи НК – ППГ425 селективність за ЦОН у всьому інтервалі конверсій вуглеводню перевищує 35 %. Тобто при використанні ПГ поряд із значним зростанням селективності за ЦОН не спостерігається зменшення селективності за ЦОЛ.

Вплив природи ПГ на селективність та швидкість окиснення циклогексану.
 $[НК] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $T = 413K$, $[НК]/[ПГ] = 5/1$

ПГ	t, хв	K, %	Селективність, %						ЦОН ЦОЛ
			ГПЦГ	ЦОЛ	ЦОН	К-ти	Ефіри	ЦП	
–	25	1,0	24,0	37,5	22,9	15,6	0,0	84,4	0,61
ПЕГ400	25	0,8	29,6	21,6	37,1	11,7	0,0	88,3	1,72
ППГ425	20	1,2	22,4	29,7	36,4	11,5	0,0	88,5	1,23
ППГ1025	20	1,1	23,9	28,7	36,0	11,4	0,0	88,6	1,25
Tween80	20	0,9	24,3	25,6	33,3	16,8	0,0	83,2	1,30
–	35	2,7	11,1	36,1	18,7	11,5	22,6	73,4	0,52
ПЕГ400	40	3,1	13,4	31,7	31,7	9,8	13,4	81,3	1,00
ППГ425	30	2,5	16,6	35,4	35,3	10,2	2,5	88,1	1,00
ППГ1025	40	2,5	16,1	34,9	30,4	11,7	6,9	83,7	0,87
Tween80	40	2,8	13,2	39,6	33,9	11,2	2,1	87,4	0,86
–	50	6,0	2,4	38,4	23,9	14,6	20,7	71,6	0,62
ПЕГ400	50	4,9	7,5	37,3	34,8	11,2	9,2	82,7	0,93
ППГ425	50	4,5	8,0	39,9	35,9	12,0	4,2	85,2	0,90
ППГ1025	50	4,8	6,9	38,1	33,6	12,8	8,6	81,5	0,88
Tween80	50	5,3	5,4	39,1	34,4	12,4	8,7	81,8	0,88
–	60	7,5	1,0	33,9	27,6	15,8	21,6	69,7	0,81
ПЕГ400	60	7,0	3,3	36,1	38,9	14,6	7,1	80,6	1,08
ППГ425	60	7,1	3,0	36,2	38,4	14,2	8,2	80,3	1,06
ППГ1025	60	7,0	2,8	36,2	36,6	16,1	8,3	78,3	1,01
Tween80	60	7,2	2,4	35,5	36,7	13,4	12,0	78,6	1,03

Співвідношення $[ЦОН]/[ЦОЛ]$ при окисненні циклогексану в присутності каталітичних систем НК – ПГ при конверсії циклогексану понад 1 % є близьким до 1, що є значно вище ніж при використанні індивідуального НК чи каталітичних систем, які містять КЕ.

Селективність за АК практично не залежить від природи ПГ та є досить низькою: при конверсії циклогексану до 7 % вона не перевищує 12–14 %, і лише в присутності ППГ1025 є дещо вищою – досягає 16 %.

Складні ефіри починають нагромаджуватися в оксидаті при конверсії циклогексану 2,5–2,8 %, тобто дещо раніше ніж у присутності НК чи каталітичних систем НК – КЕ. При їх використанні нагромадження цих сполук починається при глибині перетворення вуглеводню понад 3 %. Утворення складних ефірів при використанні каталітичної системи НК – ПЕГ починається ще раніше – вже при конверсії циклогексану приблизно 1,5 %.

Незважаючи на те, що утворення складних ефірів у присутності каталітичних систем НК – ПГ починається швидше ніж при каталізі лише НК чи каталітичними системами, що містять КЕ, використання ПГ дає змогу знизити селективність за складними ефірами при окисненні циклогексану. Як правило, вона в присутності каталітичних систем НК – ПГ навіть при конверсії циклогексану 7 % не перевищує 7–9 %. Лише при введенні в каталітичну систему Tween-80 при конверсії циклогексану понад 7 % селективність за складними ефірами є дещо вищою і досягає 12 %. Проте, навіть у цьому випадку вона нижча, ніж при використанні каталітичних систем НК – КЕ чи НК, у присутності яких вже при конверсії циклогексану 3–4 % селективність нагромадження складних ефірів перевищує 15 %.

За рахунок значного зниження селективності за складними ефірами досягається істотне збільшення сумарної селективності за цільовими продуктами: при конверсії цикло-

гексану 4–5 % вона на 10–15 % (відн.) вища, ніж при використанні індивідуального НК, а при конверсії циклогексану 7–7,2 % вона знаходиться в межах 79–80 %, що в 1,12–1,16 разів вище ніж при окисненні циклогексану, каталізованому НК при цій конверсії.

Найвищої сумарної селективності за цільовими продуктами при конверсії циклогексану понад 2 % дозволяє досягнути каталітична система, що поряд з НК містить ППГ425.

Таким чином, використання ППГ425 дає змогу отримати кращі результати порівняно з іншими дослідженими полігліколями. Застосування каталітичної системи НК – ППГ425 в інтервалі конверсії циклогексану 1–5 % приводить до збільшення сумарної селективності за цільовими продуктами в 1,05–1,19 разів порівняно з НК, при значно нижчій селективності за складними ефірами (при конверсії циклогексану приблизно 4 % вміст складних ефірів є майже вдвічі нижчим).

Для каталітичної системи НК – ППГ425 досліджено також вплив співвідношення компонентів і концентрації НК на швидкість і селективність окиснення циклогексану. Знайдено оптимальне співвідношення НК / ППГ425. Встановлено, що зменшення концентрації НК при оптимальному співвідношенні компонентів каталітичної системи впливає лише на швидкість окиснення циклогексану, селективність утворення цільових продуктів при цьому практично не змінюється.

1. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. – М., 1986. – 363 с.
2. 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.