

УДК 661.7:547. 2/4

В.В. Реутський, Ю.Р. Мельник, О.С. Іващук
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ В ПРИСУТНОСТІ КОБАЛЬТОВОЇ СОЛІ “ХРОМОКСАНОВОЇ” КИСЛОТИ

© Реутський В.В., Мельник Ю.Р., Іващук О.С., 2002

Досліджено вплив кобальтових солей перфторованих сульфокислот на швидкість і селективність рідиннофазного гомогенно-каталітичного окиснення циклогексану.

The influence of cobalt perftorated sulpho-acids solts on the rate and selectivity of the liquid-phase homogenous catalytic oxidation of cyclohexane has been studied.

Використання складних каталітичних систем, що містять поряд із сіллю металу змінної валентності органічні сполуки, такі, як краун-ефіри, полігліколи чи солі перфторованих сульфокислот, дозволяє цілеспрямовано впливати на кількісний склад продуктів окиснення циклогексану (ЦГ).

Доцільно також дослідити вплив на окиснення циклогексану кобальтових солей перфторованих сульфокислот, перевагою яких є те, що каталізатор однокомпонентний і його розчинність у циклогексаноні чи спиртовій фракції вища, ніж у нафтенату кобальту. Нами досліджено окиснення ЦГ у присутності кобальтової солі “хромоксанової” кислоти (ХК).

Дослідження каталітичного окиснення ЦГ здійснювали в автоклавному реакторі барботажного типу. Як окисник використовували молекулярний кисень. Окиснення ЦГ досліджували в інтервалі температур 413...423 К при тиску 1,0 МПа. Концентрацію каталізатора змінювали в межах $5 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Каталізатор вносили в реактор у вигляді розчину в циклогексаноні (ЦОН) чи спиртовій фракції з такою концентрацією Co^{2+} , щоб об'єм розчину каталізатора становив 0,1 см³. У реактор завантажували 100 см³ ЦГ.

При окисненні ЦГ у присутності ХК спостерігається помітне збільшення як біжучої, так і максимальної концентрації гідропероксиду циклогексилу (ГПЦГ) порівняно з окисненням ЦГ у присутності лише НК. Із збільшенням концентрації каталізатора максимальна концентрація ГПЦГ незначно зменшується: з 0,063 – 0,066 моль/л при концентрації ХК $5 \cdot 10^{-5}$ – $8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, до 0,054 моль/л при концентрації каталізатора $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Максимальна концентрація ГПЦГ досягається в інтервалі конверсії циклогексану 1,8–3,4 %.

Порівняно з окисненням ЦГ у присутності індивідуального НК зростає селективність утворення ГПЦГ. Найвищою вона є при конверсії ЦГ до 1,3 % і у дослідженому інтервалі концентрацій каталізатора перевищує 40 %, тоді як при застосуванні НК ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) селективність за ГПЦГ не перевищувала 24 %.

Використання ХК призводить також до помітної зміни співвідношення ЦОН/ЦОЛ. Нагромадження циклогексанолу (ЦОЛ) при концентрації ХК $5 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л починається лише після досягненні конверсії вихідного вуглеводню понад 1 %. Співвідношення ЦОЛ/ЦОН при застосуванні ХК є нижчим, ніж при окисненні ЦГ у присутності НК (табл. 1).

Цікавим є те, що найнижче співвідношення ЦОЛ/ЦОН відбувається при тій концентрації, при якій спостерігається максимальна концентрація ГПЦГ.

Таблиця 1

**Вплив природи каталізатора і його концентрації
на співвідношення ЦОН/ЦОЛ. T = 413 К, P = 1,0 МПа**

Каталізатор	ЦОЛ/ЦОН	S _{цп} , %	K, %
НК*, 5·10 ⁻⁴ моль/л	1,61	71,6	6,0
ХК, 5·10 ⁻⁵ моль/л	0,93	85,0	4,8
ХК, 8·10 ⁻⁵ моль/л	0,88	81,2	5,3
ХК, 1·10 ⁻⁴ моль/л	1,03	82,2	5,3
ХК, 2·10 ⁻⁴ моль/л	1,09	76,3	4,9

* Без ЦОН.

Для встановлення впливу ЦОН, який використовується як розчинник для каталізатора, здійснено окиснення циклогексану у присутності НК з концентрацією 5·10⁻⁵ моль/л і з введенням у систему такої самої кількості ЦОН, яка використовувалась при окисненні ЦГ у присутності ХК. Встановлено, що при окисненні ЦГ у присутності нафтенату кобальту (5·10⁻⁵ моль/л) і добавки ЦОН у кількості 0,1 см³ співвідношення ЦОЛ/ЦОН є ще нижчим і становить при конверсії ЦГ 2,5–4,7 % 0,48–0,70. Максимальна концентрація ГПЦГ при цьому зростає: вона становить 0,085 моль/л.

Слід наголосити, що зменшення співвідношення ЦОЛ/ЦОН у присутності ХК, порівняно з промисловим процесом, яке спостерігається при використанні ЦОН як розчинника для каталізатора пов'язане виключно із попереднім введенням ЦОН у систему і тим впливом на процес окиснення, який чинить присутність ЦОН, що підтверджується окисненням циклогексану у присутності НК і ЦОН (табл. 2).

Таблиця 2

Вплив ЦОН на окиснення циклогексану в присутності ХК. T = 413 К, P = 1,0 МПа

Каталізатор	[Кат]·10 ⁴ , моль/л	t, хв	K, %	Селективність*, %						ЦОЛ/ ЦОН
				ГПЦГ	ЦОЛ	ЦОН	K-ти	Еф.	ЦП	
НК	0,5	50	2,5	34,6	18,5	29,4	10,4	7,1	84,8	0,63
ХК	0,5	60	2,7	25,6	28,0	37,0	9,3	0,0	90,7	0,78
ХК	0,8	60	3,5	19,7	31,6	33,1	10,8	4,7	86,0	0,95
ХК	1	50	3,3	20,0	30,4	31,9	9,8	7,8	85,0	0,95
ХК	2	40	2,6	21,9	29,6	27,6	11,0	9,9	82,5	1,08

* Селективності розраховані з врахуванням внесеного з каталізатором ЦОН.

Порівняння результатів окиснення циклогексану при концентрації каталізаторів (НК і ХК) 5·10⁻⁵ моль/л і з добавкою 0,1 см³ циклогексанону показує, що використання кобальтової солі “хромоксанової” кислоти призводить до зменшення біжучої концентрації ГПЦГ і до збільшення співвідношення ЦОЛ/ЦОН (табл. 3). Одночасно у присутності ХК в 1,36 раза зростає максимальна швидкість окиснення циклогексану: вона досягається при конверсії циклогексану 8–9 %. Селективність за цільовими продуктами при окисненні циклогексану у присутності ХК і НК (5·10⁻⁵ моль/л) і 0,1 мл циклогексанону є практично однаковою.

Таблиця 3

Вплив природи каталізатора на селективність за цільовими продуктами і на співвідношення ЦОЛ/ЦОН при різній конверсії циклогексану.

T = 413 K, P = 1,0 МПа

Каталізатор	[Кат.] · 10 ⁵ , моль/л	K, %	S _{цп.} , %	ЦОЛ/ЦОН
НК	5	2,5	86,1	0,48
ХК	5	2,1	86,3	0,52
НК	5	4,7	80,7	0,70
ХК	5	4,6	81,5	0,88
НК	5	7,8	76,7	0,90
ХК	5	8,9	74,2	0,81

Зростання концентрації каталізатора призводить до зниження конверсії ЦГ, при якій починається нагромадження складних ефірів. Зростає також селективність утворення складних ефірів при однаковій конверсії ЦГ: із збільшенням концентрації ХК з $5 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л при конверсії ЦГ ~5 % селективність утворення складних ефірів зростає майже вдвічі – з 6,8 до 11,2 %.

При зростанні температури процесу з 413 К до 418...423 К незначно зменшується співвідношення ЦОЛ/ЦОН. Це пов'язане із зниженням селективності за ЦОЛ з 33,3 % при 413 К до 27,9 % при 423 К (конверсія циклогексану ~5 %).

Як і слід було очікувати, селективність за цільовими продуктами при зростанні температури проведення окиснення ЦГ знижується.

Враховуючи негативний вплив ЦОН на співвідношення ЦОЛ/ЦОН (з погляду отримання адипінової кислоти), були проведені дослідження з використанням як розчинника для каталізатора спиртової фракції (табл. 4). Встановлено, що при її використанні різко знижується біжуча концентрація і селективність утворення ГПЦГ, зростає селективність утворення ЦОЛ (при конверсії ЦГ ~5 % з 33,3 до 40,6 % (табл. 4)), різко збільшується співвідношення ЦОЛ/ЦОН, зростає конверсія ЦГ, що досягається за однаковий час.

Таблиця 4

Окиснення циклогексану в присутності ХК. T = 413 K, P = 1,0 МПа

Каталізатор*	Розчинник	t, хв	K, %	Селективність, %					ЦОЛ/ЦОН	
				ГПЦГ	ЦОЛ	ЦОН	K-ти	Еф.		ЦП
НК	ЦОН	50	2,5	33,0	17,6	32,6	10,0	6,8	85,5	0,54
ХК	ЦОН	60	2,8	24,6	27,0	39,5	9,0	0,0	91,0	0,68
НК	ЦОН	60	4,7	20,2	23,8	31,6	10,2	14,3	80,3	0,75
ХК	ЦОН	70	4,8	13,6	33,3	35,8	10,4	6,8	85,0	0,93
ХК	Сп. фр.	70	5,1	8,4	40,6	27,2	11,2	12,6	80,4	1,49
НК	ЦОН	70	7,8	6,4	31,4	33,5	13,5	15,1	76,4	0,94
ХК	Сп. фр.	80	7,9	4,1	42,1	30,2	10,2	13,4	80,9	1,39

* Концентрація каталізатора $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

На основі отриманих результатів можна сказати, що використання кобальтової солі “хромоксанової” кислоти дозволяє збільшити співвідношення ЦОЛ/ЦОН, порівняно з окиснення ЦГ у присутності індивідуального НК, а як розчинник для каталізатора доцільніше використовувати спиртову фракцію.