

УДК 661.7:547. 2/4

В.В. Реутський, Ю.Р. Мельник, І.Д. Полюхович
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ В ПРИСУТНОСТІ КРАУН-ЕФІРІВ У ДИФУЗІЙНІЙ ОБЛАСТІ

© Реутський В.В., Мельник Ю.Р., Полюхович І.Д., 2002

Досліджено вплив каталізаторів на основі краун-ефірів і нафтенату кобальту на швидкість і селективність рідиннофазного гомогенно-каталітичного окиснення циклогексану в дифузійній області.

The influence of catalytic systems on bases of cobalt salts and crown-ethers on the rate and selectivity of the liquid-phase homogenous catalytic oxidation of cyclohexane in the diffusion area has been studied.

Дослідження впливу електронодонорних сполук, таких, як краун-ефіри (КЕ), на рідиннофазне гомогенно-каталітичне окиснення циклогексану показало, що їх використання дає змогу збільшувати швидкість окиснення, підвищити селективність утворення цільових продуктів при однаковій конверсії або отримати таку ж селективність як і при використанні нафтенату кобальту, але при вищій конверсії [1]. Крім того, використання електронодонорних сполук дозволяє впливати на співвідношення між циклогексаном (ЦОН) і циклогексанолом (ЦОЛ), зсуваючи його у бік першого, що є вигідним для виробництва капролактаму. За рахунок цього покращуються техніко-економічні показники окиснення циклогексану, в першу чергу, зростає продуктивність реакційного вузла за цільовими продуктами і зменшується витратний коефіцієнт за бензолом.

Дослідження проводили в автоклавному реакторі барботажного типу. Температура процесу становила 413 К, тиск – 1,0 МПа. Концентрація каталізатора – нафтенату кобальту (НК) – становила $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Мольне співвідношення [НК]/[КЕ] становило 5/1.

Із краун-ефірів використовували 15-краун-5 (15-КР-5) і дибензо-18-краун-6 (ДБКР).

Результати, отримані під час окиснення циклогексану в присутності бінарних каталізаторів у дифузійній області, порівнювали з даними окиснення циклогексану на промисловому каталізаторі – нафтенаті кобальту – при конверсії вуглеводню 4 – 6%, яка близька до промислової [2].

Як показали попередні дослідження при каталітичному окисненні циклогексану у присутності КЕ в кінетичній області важливу роль відіграє не лише природа електронодонорної сполуки, природа солі металу змінної валентності а й співвідношення солі металу змінної валентності і краун-ефіру та сумарна концентрація каталізатора [1]. Враховуючи, що з досліджених солей металів змінної валентності лише нафтенат кобальту є промисловим каталізатором, вплив співвідношення компонентів каталітичної системи і її сумарної концентрації вивчали саме з використанням НК як базового компонента каталітичної системи.

У результаті проведених досліджень були знайдені умови, які дають змогу під час використання вивчених електронодонорних сполук досягати вищої конверсії циклогексану при вищій, ніж при окисненні у присутності нафтенату кобальту, селективності за цільовими продуктами.

При використанні КЕ (ДБКР, 15-КР-5) найкращі результати отримано за таких умов:

- температура – 413 К;
- тиск – 1,0 МПа;
- мольне співвідношення [НК]/[КЕ] – 5/1;
- концентрація НК становить $(2,5 - 5,0) \cdot 10^{-4}$ моль/л.

За приведених умов ці каталітичні системи (НК – ДБКР і НК – 15-КР-5) дозволяють і для інших технологічних показників отримати результати кращі, ніж при використанні індивідуального НК (див. таблицю).

Наведені результати показують, що використання каталітичних систем за оптимальних умов дозволяє збільшити конверсію циклогексану при одночасному збільшенні селективності за цільовими продуктами порівняно з використанням індивідуального НК. За рахунок цього зростає і продуктивність процесу у присутності ДБКР і 15-КР-5: в 1,25 – 1,67 і 1,07 – 1,35 рази, відповідно. Причому кращі результати досягаються при зниженні концентрації базового компонента і при збереженні оптимального співвідношення між НК і КЕ.

**Технологічні показники каталітичного окиснення циклогексану
у присутності ДБКР і 15-КР-5. T = 413К, P = 1,0 МПа, НК/КЕ = 5/1**

КЕ	t, хв.	НК КЕ	[НК]•10 ⁴ , моль/л	Конв., %	S _{цп} , %	ЦОН ЦОЛ	G _{цп} •10 ² , кг/(м ³ •с)	$\frac{G_{цп}^1}{G_{цп}^{НК}}$
–	40	–	5,0	4,1	74,1	0,56	1,20	–
ДБКР	40	5/1	5,0	4,2	75,8	0,57	1,28	1,07
–	50	–	5,0	6,0	71,6	0,62	1,33	–
15-КР-5	40	5/1	5,0	5,8	73,4	0,74	1,66	1,25
ДБКР	50	5/1	5,0	6,8	74,0	0,70	1,57	1,18
ДБКР	60	5/1	5,0	8,2	72,6	0,89	1,64	1,23
–	60	–	2,5	4,2	77,9	0,63	0,86	–
15-КР-5	50	5/1	2,5	4,2	82,9	0,59	1,09	1,27
15-КР-5	60	5/1	2,5	7,3	76,8	0,71	1,45	1,67
ДБКР	60	5/1	2,5	5,3	83,5	0,65	1,16	1,35

Враховуючи вищесказане, використання як каталізатора рідиннофазного окиснення циклогексану до циклогексанолу і циклогексанону каталітичної системи НК – ДБКР дозволить отримати такі результати:

- селективність за цільовими продуктами на 7 % (відн.);
- продуктивність процесу на 18,0 – 35,0 % (відн.);
- співвідношення [ЦОН]/[ЦОЛ] на 3,0 – 43,5 % (відн.).

Дослідження рідиннофазного окиснення циклогексану у присутності каталітичних систем на основі краун-ефірів в лабораторних умовах проводили в кінетичній області. У промисловості окиснення циклогексану здійснюють при практично повній конверсії кисню у дифузійній області. Це пояснюється вимогами техніки безпеки, які нормують концентрацію кисню у газах, що виходять з реактора.

Існує декілька можливостей використання отриманих результатів у промисловому процесі при окисненні циклогексану до циклогексанолу і циклогексанону в дифузійній області у присутності досліджених каталітичних систем:

1. Якщо за таких умов на реакцію надходить однакова кількість сировини, то використання ДБКР дозволяє підвищити продуктивність за цільовими продуктами за рахунок підвищення селективності за цільовими продуктами.
2. Завдяки тому, що селективність за цільовими продуктами у присутності запропонованих каталітичних систем залишається високою при вищій конверсії, то збільшенням об'ємного співвідношення повітря/циклогексан за один і той самий час можна досягнути вищої конверсії, що приведе до зменшення витрат електричної і теплової енергії на рециркуляцію непрореагованого циклогексану.

Отже, отримані результати показують, що використання незначних кількостей електронодонорних сполук, таких, як краун-ефіри, дозволяє при проведенні окислення циклогексану в дифузійній області поряд із зміною співвідношення циклогексанон/циклогексанол покращити техніко-економічні показники процесу за рахунок збільшення конверсії циклогексану і покращання селективності за цільовими продуктами.

1. Вплив краун-ефірів на каталітичне окиснення циклогексану / Мельник Ю.Р., Реутський В.В., Мокрий Є.М. // Доп. НАН України. 2001. – №1. – С.154 – 157. 2. Тимчасовий регламент виробництва адипінової кислоти ВАТ "Рівнеазот".

УДК 678.747.

Г.М. Рипка, І.Є. Никулишин, З.Г. Піх
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології органічних продуктів

КАТАЛІТИЧНА ОЛІГОМЕРИЗАЦІЯ ОЛЕФІНВМІСНОЇ ФРАКЦІЇ C₅

© Рипка Г.М., Никулишин І.Є., Піх З.Г., 2002

Встановлено основні закономірності перебігу катіонної олімеризації дієнів та алкенів, які містяться у фракції C₅, що одержується піролізом дизельного палива. Запропонований новий ефективний каталізатор процесу – гомогенний комплекс хлориду алюмінію з етилацетатом в органічному розчиннику (ксилолі).

The main conformities with a law of catalytic oligomerization of dienes and alkenes contained in C₅ fraction have been obtained by pyrolysis of Diesel fuel were determined. New effective catalyst of process – homogeneous complex of aluminium chloride with ethylacetate in the organic solvent (xylene) – have been proposed.

Для синтезу нафтополімерних смол широко використовують як іонну (каталітичну), так і радикальну (термічну та ініційовану) олігомеризацію мономерів. Результати вивчення хімізму та технології олігомеризаційних процесів узагальнені в роботах [1 – 3].