

КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ У ПРИСУТНОСТІ РЕЧОВИН, ЯКІ ВПЛИВАЮТЬ НА ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ

© Мельник Ю. Р., Реутський В. В., Мельник С. Р., 2018

Наведено результати дослідження рідиннофазного окиснення циклогексану у присутності каталітичних систем, які містять нафтенат кобальту та органічні добавки, що впливають на поверхневий натяг. Досліджено дві групи добавок: четвертинні амонієві солі (цетилтриметиламоній бромід, тетрабутиламоній бромід, тетраетиламоній йодид) та естери поліетиленгліколю (поліетиленгліколядипінат, поліетиленгліколь сукцинат, полідіетиленгліколь сукцинат). Показано, що кореляція між впливом органічних добавок на поверхневий натяг та технологічні показники процесу характерна лише для добавок, які мають близьку природу.

Ключові слова: циклогексан, каталізатори окиснення, константи швидкості, нафтенат кобальту, окиснення, поверхневий натяг, органічні добавки.

Yu. R. Melnyk, V. V. Reutsky, S. R. Melnyk

CATALYTIC OXIDATION OF CYCLOHEXANE IN THE PRESENCE OF SUBSTANCES THAT AFFECT ON THE SURFACE TENSION

© Melnyk Yu. R., Reutsky V. V., Melnyk S. R., 2018

The article presents the results of a study of the liquid-phase oxidation of cyclohexane in the presence of catalytic systems containing cobalt naphthenate and organic additives that affect on surface tension. Two groups of additives were studied – quaternary ammonium salts (cetyltrimethylammonium bromide, tetrabutylammonium bromide, tetraethylammonium iodide) and polyethyleneglycol ethers (polyethyleneglycol adipate, polyethyleneglycol succinate, polydiethyleneglycol succinate). It is shown that the correlation between the effect of organic additives on surface tension and on technological parameters of the process is characteristic only for additives that are of similar nature.

Key words: cyclohexane, oxidation catalysts, rate constants, cobalt naphthenate, oxidation, surface tension, organic additives.

Постановка проблеми та її зв'язок із важливими науковими завданнями. Питання ефективного використання сировинних ресурсів у хімічній технології є надзвичайно важливим. Одним із основних напрямів вирішення цієї проблеми є підвищення виходу цільового продукту за рахунок збільшення конверсії реагентів та/або підвищення селективності утворення цільових продуктів. З цією метою шукають активні та селективні каталізатори.

Процес окиснення циклогексану є одним із небагатьох процесів органічного синтезу, які реалізовано в Україні у промислових масштабах. Цей процес характеризується достатньо низькими показниками конверсії вуглеводню (4–5 %) та селективності за цільовими продуктами: циклогексанолом та циклогексаноном (близько 78 %). Тому пошук ефективних каталізаторів чи каталітичних систем, які б дали змогу підвищити ці показники, є актуальним завданням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Аналіз літературних джерел показує, що найперспективнішим шляхом підвищення селективності за цільовими продуктами у процесі окиснення циклогексану є застосування каталітичних систем на основі класичних промислових каталізаторів (солей металів змінної валентності (МЗВ), наприклад нафтенату кобальту) та різних

органічних добавок. Так, каталітичні системи на основі солей МЗВ та солей перфторованих сульфокислот (добавки електроноакцепторної природи) дозволяють підвищити як швидкість реакції, так і селективності утворення цільових продуктів, одночасно зсуваючи співвідношення між циклогексанолом та циклогексаном у бік спирту. Вплив добавок перфторованих сполук пояснюють прискоренням каталітичною системою стадій зародження та продовження ланцюгів, а також появою паралельних шляхів утворення ЦОЛ та ЦОН [1, 2]. Встановлено, що із застосуванням політетрафторетилену прискорюється окиснення тетраліну завдяки збільшенню швидкості розкладу гідропероксиду тетраліну на вільні радикали [3].

Вплив органічних лігандів електронодонорної природи вивчали на прикладі окиснення різних класів органічних сполук [4–6]. Введення азотовмісних електронодонорних лігандів (акридин, хінолін, ізохінолін, піридин) до складу каталізатора при окисненні мезитилену дає змогу підвищити швидкість окиснення та вихід тримезинової кислоти до 80 % [7]. Застосування краун-етерів як добавок до каталізаторів окиснення, зокрема і циклогексану [4, 8–10] також дає змогу підвищити конверсію циклогексану, збільшити селективність за цільовими продуктами та впливає на співвідношення між ними. Вплив краун-етерів на технологічні показники процесу окиснення пояснюють їх здатністю сприяти координації атома кисню металокомплексами та збільшувати швидкість утворення вільних радикалів при розкладі гідропероксидів [11]. Подібні до краун-етерів властивості у процесах окиснення вуглеводнів проявляють полігліколі, які є значно дешевшими за краун-етери [4, 10, 12, 13]. В процесах окиснення вуглеводнів також знаходять застосування четвертинні онієві солі. Їх використання дає змогу в деяких випадках досягати 100 % селективності за гідропероксидними сполуками [14, 15].

Значна кількість вказаних органічних добавок тією чи іншою мірою впливає на поверхневий натяг (наприклад, онієві солі), тому можна припустити, що дія таких каталітичних систем частково може бути пояснена їх впливом на поверхневий натяг у системах вуглеводень/повітря та вуглеводень/вода. Зміна поверхневого натягу може призводити до зміни рівноважної концентрації розчиненого кисню в реакційній суміші та зміни швидкості дифузії компонентів реакційної суміші.

Мета роботи. Дослідження рідиннофазного окиснення циклогексану у присутності каталітичних систем на основі нафтенату кобальту та органічних добавок, які впливають на поверхневий натяг та встановлення ймовірного зв'язку між поверхневим натягом у системі циклогексан/повітря та між фазним натягом у системі циклогексан/вода та технологічними показниками процесу окиснення.

Виклад основного матеріалу і обговорення результатів. Окиснення циклогексану проводили у реакторі із нержавійної сталі. Об'єм завантаженого циклогексану становив 100 см³, температура процесу – 418К, тиск – 1,0 МПа, концентрація нафтенату кобальту у всіх дослідах становила 5*10⁻⁴ моль/дм³. Масове співвідношення між нафтенатом кобальту і органічною добавкою становило 1:1.

Продукти реакції аналізували титриметрично (гідропероксид циклогексилу (ГПЦГ), адипінова кислота (АК) та дициклогексиладипінат (ДЦГА)) та газорідинною хроматографією (циклогексанол (ЦОЛ) і циклогексанон (ЦОН)) із застосуванням хроматографа ЛХМ-80 [9]. Поверхневий та міжфазовий натяг визначали за допомогою тензіометра фірми “Фішер”, модель 21.

У процесі окиснення циклогексану досліджено дві групи органічних добавок:

- четвертинні амонієві солі (цетилтриметиламоній бромід (ЦТМАБ), тетрабутиламоній бромід (ТБАБ), тетраетиламоній йодид (ТЕАЙ));
- естери поліетиленгліколю (поліетиленгліколядипінат (ПЕГА), поліетиленгліколь сукцинат (ПЕГС), полідіетиленгліколь сукцинат (ПДЕГС)).

Встановлено, що при конверсії циклогексану близько 4 % (табл 1) кращі результати спостерігаються при використанні каталітичних систем із вмістом четвертинних амонієвих солей. Лише каталітична система НК–ПДЕГС дає змогу досягти селективності за цільовими продуктами,

близької до тої, яка спостерігається при застосуванні індивідуального НК. У присутності четвертинних амонієвих солей селективність за цільовими продуктами є вищою, ніж при використанні нафтенату кобальту. Кращих результатів досягнуто при використанні як органічної добавки ТЕАЙ: селективність за цільовими продуктами є на 5,8 % (відн.) вищою, ніж при використанні НК.

Таблиця 1

Результати окиснення циклогексану в присутності досліджених каталітичних систем (конверсія циклогексану – близько 4 %). Температура – 418К, тиск – 1,0 МПа, концентрація нафтенату кобальту – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, масове співвідношення НК/Д – 1/1

Органічна добавка (Д)	Конверсія, %	Селективність, %						Мольне співвідношення С(ЦОЛ)/С(ЦОН)
		ГПЦГ	АК	ДЦГА	ЦОЛ	ЦОН	ЦП*	
–	4,1	9,5	9,6	29,8	33,8	17,3	70,5	2,00
Четвертинні амонієві солі								
ТБАБ	5,4	5,0	17,3	15,9	39,3	22,5	72,1	1,74
ЦТМАБ	3,2	5,8	8,9	29,1	38,6	17,6	71,7	2,20
ТЕАЙ	3,3	9,0	5,7	29,6	36,3	19,5	74,6	1,87
Естери поліетиленгліколів								
ПЕГС	2,3	16,1	5,4	49,8	17,5	11,2	61,4	1,55
ПДЕГС	3,7	13,1	10,0	30,8	30,1	16,0	69,5	1,88
ПЕГА	4,3	10,5	7,6	48,3	22,6	11,1	60,2	2,03

* Цільові продукти.

При конверсії циклогексану, близькій до 6 %, усі досліджені каталітичні системи забезпечують селективність вищу, ніж індивідуальний НК (табл. 2).

Таблиця 2

Результати окиснення циклогексану в присутності досліджених каталітичних систем (конверсія циклогексану – близько 6 %). Температура – 418К, тиск – 1,0 МПа, концентрація НК – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, масове співвідношення НК/Д – 1/1

Органічна добавка (Д)	К, %	Селективність, %						Мольне співвідношення С(ЦОЛ)/С(ЦОН)
		ГПЦГ	АК	ДЦГА	ЦОЛ	ЦОН	ЦП	
–	8,0	4,6	13,8	37,9	27,6	16,2	60,9	1,70
Четвертинні амонієві солі								
ТБАБ	5,4	4,9	17,3	15,9	39,3	22,5	72,1	1,74
ЦТМАБ	6,5	1,9	15,5	17,5	40,5	24,6	72,8	1,65
ТЕАЙ	6,3	3,8	10,1	19,1	40,8	26,1	77,1	1,56
Естери поліетиленгліколів								
ПЕГС	6,0	6,5	11,2	36,3	30,1	15,9	64,6	1,90
ПДЕГС	7,8	2,9	15,7	29,8	31,0	20,5	64,4	1,51
ПЕГА	7,4	3,7	15,7	31,4	30,4	18,8	63,4	1,62

Проте і в цьому випадку значно кращих результатів отримано з використанням каталітичних систем, які містять четвертинні амонієві солі – найвища селективність за цільовими продуктами спостерігається у присутності ТЕАЙ. Вона досягає 77,1 % при конверсії циклогексану 6,3 %, що є на 26,6 % (відн.) вище, ніж при застосуванні індивідуального НК.

При окисненні циклогексану в присутності каталітичних систем, що містять четвертинні амонієві солі, встановлено, що спостерігається кореляція між зміною поверхневого натягу у системі

ЦГ/вода та конверсії циклогексану, хоча кількісних закономірностей встановити не вдалося (рис. 1, а). У присутності четвертинних амонієвих солей зі зменшенням поверхневого натягу у системі ЦГ/вода також зростає співвідношення ЦОЛ/ЦОН. Щоправда, не спостерігається чіткого кількісного зв'язку між цими величинами: із зменшенням поверхневого натягу приблизно на 10 % співвідношення ЦОЛ/ЦОН зростає приблизно на третину (рис. 1, а), а із зменшенням поверхневого натягу майже у 10 разів співвідношення ЦОЛ/ЦОН зростає лише на 10 %. Тому можна зробити висновок, що вплив каталітичних систем на основі четвертинних амонієвих солей на технологічні показники процесу окиснення циклогексану не можна пояснити лише впливом органічних добавок на поверхневий натяг. Для досліджених четвертинних амонієвих солей спостерігається зворотна залежність між значенням поверхневого натягу у системі ЦГ/повітря та селективністю за цільовими продуктами (рис. 1, б).

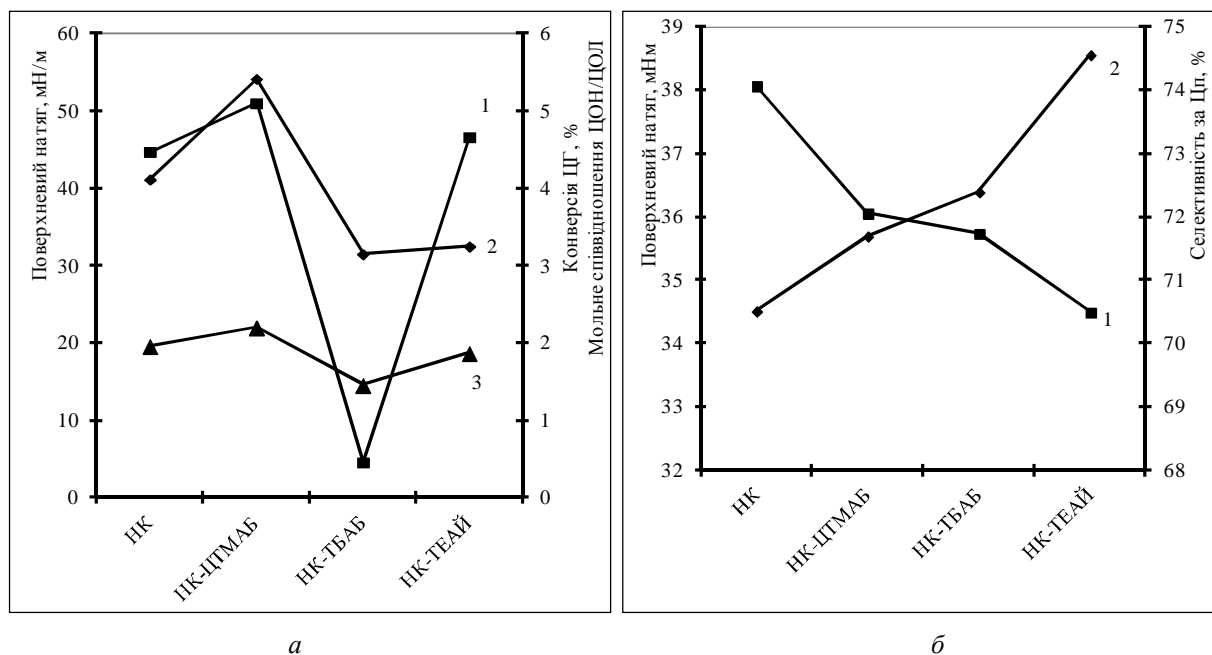


Рис. 1. Кореляція між поверхневим натягом у системі циклогексан/вода (1) та конверсією циклогексану (2) і мольним співвідношенням ЦОЛ/ЦОН (3) (а) та між поверхневим натягом в системі ЦГ/повітря (1) і селективністю за цільовими продуктами (2) (б) для каталітичних систем, які містять четвертинні амонієві солі

У каталітичних системах, що містять естери етиленгліколів, чіткої кореляції між значенням поверхневого натягу не спостерігається.

Для встановлення взаємозв'язку між впливом досліджених органічних добавок на поверхневий натяг і технологічні показники процесу окиснення циклогексану здійснено лінеаризацію кривих витрати циклогексану і накопичення цільових продуктів у координатах, відомих з літературних джерел [14]. У результаті обробки кінетичних кривих розраховано ефективні константи швидкостей витрати вуглеводню і нагромадження цільових продуктів – ГПЦГ, ЦОЛ і ЦОН (табл. 3).

Для лінеаризації кривих витрати циклогексану використовували рівняння [14]:

$$\ln \frac{1 + \sqrt{1 - [RH]/[RH]_0}}{1 - \sqrt{1 - [RH]/[RH]_0}} = k_{ЦГ} * t, \quad (1)$$

де $[RH]$ – концентрація циклогексану на момент часу t , моль/дм³; $[RH]_0$ – початкова концентрація циклогексану, 9,256 моль/дм³; t – час реакції, с; $k_{ЦГ} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} \sqrt{k_3 [RH]_0}$ – ефективна константа витрати циклогексану, с⁻¹; k_2 , k_3 , k_6 – константи елементарних стадій продовження, виродженого розгалуження і обриву ланцюга процесу окиснення циклогексану.

Для лінеаризації кінетичних кривих нагромадження цільових продуктів використовували рівняння [14], оскільки характер кривих є подібний:

$$\sqrt{[ГПЦГ]} = k_{ГПЦГ} * t, \quad (2)$$

де $[ГПЦГ]$ – концентрація ГПЦГ на момент часу t , моль/л; t – час реакції, с;

$$k_{ГПЦГ} = \frac{k_2}{2\sqrt{k_6}} \sqrt{k_3[RH]_0} - \text{ефективна константа нагромадження ГПЦГ, с}^{-1}.$$

Спрямлення кривих нагромадження ГПЦГ здійснювали в інтервалі часу, протягом якого відбувається збільшення концентрації, аж до досягнення максимальної його концентрації (для ГПЦГ).

Результати визначення поверхневого натягу у системах циклогексан – повітря та циклогексан – вода у присутності досліджених органічних добавок та розрахунку ефективних констант швидкості наведено у табл. 3.

Таблиця 3

Поверхневий натяг у системах ЦГ/повітря та ЦГ/вода та значення ефективних констант швидкостей у присутності досліджених органічних добавок

Органічна добавка	Поверхневий натяг*, мН/м		Ефективні константи, *10 ⁴ , с ⁻¹					
	ЦГ/повітря	ЦГ/вода	к _{ЦГ}	к _{ГПЦГ}	к _{ЦОЛ}	к _{ЦОН}	к _{АК}	к _{ДЦГА}
–	38,1	44,7	3,17	1,55	2,15	1,69	1,73	1,32
Четвертинні амонієві солі								
ЦТМАБ	36,1	4,6	3,29	1,20	2,72	2,21	1,42	1,68
ТБАБ	35,7	51,0	3,73	2,90	3,23	2,68	1,95	2,24
ТЕАЙ	34,5	46,6	3,62	2,02	3,13	2,55	1,27	1,72
Естери поліетиленгліколів								
ПЕГС	35,2	45,4	3,13	1,76	1,88	1,52	1,22	1,98
ПДЕГС	34,6	28,1	3,85	1,93	2,15	1,73	1,52	2,52
ПЕГА	34,4	33	3,20	2,10	2,44	1,95	1,52	1,69

* Поверхневий натяг визначали при 293 К.

Встановлено, що всі досліджені добавки незначно знижують поверхневий натяг у системі ЦГ/повітря, а на поверхневий натяг у системі ЦГ/вода вони впливають по-різному: ТБАБ, ТЕАЙ та ПЕГС підвищують, а ПЕГА, ПДЕГС та ЦТМАБ знижують його, особливо чітко це спостерігається у присутності останнього, який є класичною поверхнево-активною речовиною.

Встановлено, що із зменшенням поверхневого натягу у системі циклогексан-повітря у присутності каталітичних систем, які містять естери поліетиленгліколів, спостерігається зростання константи швидкості нагромадження гідропероксиду (табл. 3), а у присутності каталітичних систем, які містять четвертинні амонієві солі, така сама кореляція характерна для константи швидкості нагромадження гідропероксиду циклогексилу і поверхневого натягу у системі циклогексан/вода. Встановлено також, що для каталітичних систем, які містять естери поліетиленгліколів, спостерігається кореляція між значенням констант нагромадження циклогексанолу і циклогексанолу та значенням поверхневого натягу у системі циклогексан/вода (табл. 3).

Висновки. На підставі проведених досліджень можна зробити висновок, що використання каталітичних систем, які містять четвертинні амонієві солі, дає змогу збільшити сумарну селективність за цільовими продуктами, підвищити селективність за ЦОН (особливо при конверсії циклогексану понад 4 %) та знизити селективність за естерами. Слід зауважити, що не можна стверджувати про чітку кореляцію між зміною поверхневого натягу у системах ЦГ/вода та ЦГ/повітря та значеннями ефективних констант швидкості, проте отримані результати вказують на

певні якісні залежності. Для уточнення отриманих залежностей доцільно запропонувати розширити діапазон досліджуваних добавок для встановлення чіткішого взаємозв'язку між впливом органічних добавок на поверхневий натяг і швидкість та селективність рідиннофазного окиснення циклогексану.

1. Мокрий Є. М. Вивчення впливу перфторованих сполук на процес рідкофазного окиснення циклогексану / Є. М. Мокрий, А. М. Лудін, В. В. Реутський // Доповіді АН України. – 1993. – № 7. – С. 99–103. 2. Пат. № 2022642 Росія. МПК В01 J31/04, В01 J31/02, С07 С27/121. Катализатор окислення циклогексана в циклогексанол і циклогексанон / Е. Н. Мокрый, В. В. Реутский, А. М. Лудин, В. Л. Старчевский, В. М. Гуда, Ю. А. Паздерский, Л. С. Степанко, М. И. Шафран, И. И. Правдивый; заявник і патентовласник Львовский политехнический институт; № 500877; заявл. 03.09.91; опубл. 15.11.94, Бюл. № 21. 3. Taylor W.F. The catalyse by liquid phase oxidation. II. The kinetic of oxidation of the tetraline catalyzed by polytetra fluorethylene // J. Phys. Chem. – 1970. – № 11. – P. 2250–2256. 4. Кочинашвили М. В. Влияние макроциклических полиэфиров на каталитическое окисление кумола / М. В. Кочинашвили, Э. М. Курамышин, С. А. Котляр, Р. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов // Журн. прикл. химии. – 1989. – № 7. – С.1681–1684. 5. Матиенко Л. И. Влияние добавок макроциклического лиганда 18-краун-6 на каталитическую активность $\text{Co}(\text{AcAc})_2$ в реакции окисления этилбензола / Л. И. Матиенко, Л. А. Мосолова, И. П. Скибида // Кинетика и катализ. – 1990. – № 6. – С.1377–1381. 6. Патент Японии № 62–84044. МПК С07 С63/04, В01 J31/02. Получение *n*-толуиловой кислоты и/или монометилтерефталата / Р. Судзуки, Т. Фудзии; патентовласник Тэйдзин хакюрэсу к.к.; № 60–221928; Заявл. 7.10.85; Опубл. 17.04.87. 7. Hronec M. The effect of pyridine of cobalt–bromide catalysts / M. Hronec, V. Vesely // Chem. Commun. – 1977. – № 12. – P. 3392–3401. 8. Matienko L. I. Selective oxidation of ethylbenzene by dioxygen in the presence of complexes of nickel and cobalt with macrocyclic polyethers/ L. I. Matienko, L. A. Mosolova // Russian Chemical Bulletin. – 1997. – № 4. – P. 658–662. 9. Melnyk Yu. Catalytic oxidation of organic compounds in the presence crown-ethers / Yu. Melnyk, V. Reutsky, S. Melnyk, V. Starchevsky, Vol. Reutsky // Chemical Engineering Transactions, vol.24, 2011. – P. 163–168. 10. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. – М.: Мир. – 1986. – 363 с. 11. Hirao T. A novel catalytic system for oxygenation with molecular oxygen induced by transition metal complexes with a multidentate N-heterocyclic podand ligand / T. Hirao, T. Moriuchi, T. Ishikawa, K. Nishimura, S. Mikami, Y. Ohshiro, I. Ikeda // Journal of Molecular Catalysis. – 1996. – No. 1–2. – P. 117–130. 12. Пат. № 4326084 США. МПК С07 С27/12. С07 С29/50, С07 С45/33. Process for producing a mixture containing cyclohexanol and cyclohexanon from cyclohexan / Druliner Joe D., Ittel Steven D., Krusik Paul J., Tolman Chadwick A. – No. 184635; Заявл. 16.09.80.; Опубл. 20.04.82. 13. Пат. № 4568769 США. МПК С07 С45/33. Method for producing a mixture containing cyclohexanones and cyclohexanols / Yashima Akira, Matsuda Teruo, Sato Tadao, Takahashi Mitsuaki Saka Kiyomi. – No. 622865; Заявл. 20.06.84.; Опубл.4.02.84. 14. Fukui K. The Catalitic Activity Of Onium Compounds in the Homogeneous Liquid Phase Oxidation of Cumene and α -Pinene / K. Fukui, K. Ohkubo, T. Yamabe // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1969. – No. 42. – P. 312–318. 15. Hronec M. The use of phase-transfer catalysts for the initiation of *p*-xylene oxidation / M. Hronec, M. Harustiac, J. Ilavsky // React. Kinet. and Catal. Letter. – 1985. – No. 2. – P. 231–233. 14. Эмануэль Н. М., Гал Д. Окисление этилбензола. (Модельная реакция). – М.: Наука, 1984. – 376 с.