

В.В. Реутський, Ю.Р. Мельник, П.П. Говорун, В.Л. Склярів
 Національний університет "Львівська політехніка",
 кафедра технології органічних продуктів

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕЛЕКТРОНОДОНОРНИХ І ЕЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНИХ ДОБАВОК НА МЕХАНІЗМ ОКИСЛЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ

© Реутський В.В., Мельник Ю.Р., Говорун П.П., Склярів В.Л., 2005

На основі експериментальних і промислових даних процесу окислення циклогексану запропоновано модель хімічних перетворення, які при цьому відбуваються, та розраховано константи витрати сировини та утворення цільових і побічних продуктів для різних каталітичних систем.

On the basis of experimental and industrial information of process of oxidization of cyclohexane the model of chemical is offered transformations which take place here, and the constants of expense of raw material and formation of by-products having a special purpose and are expected for different catalytic systems.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Попередніми дослідженнями встановлено, що каталітичні системи, які містять поряд з солями металів змінної валентності (насамперед, нафтенатом кобальту) органічні добавки різної природи, чинять суттєвий вплив як на швидкість окиснення циклогексану і селективності утворення цільових продуктів, так і на співвідношення між продуктами окислення. Встановлення механізму впливу цих каталітичних систем дозволить прогнозувати техніко-економічні показники, які будуть досягатися при їх використанні у різних умовах.

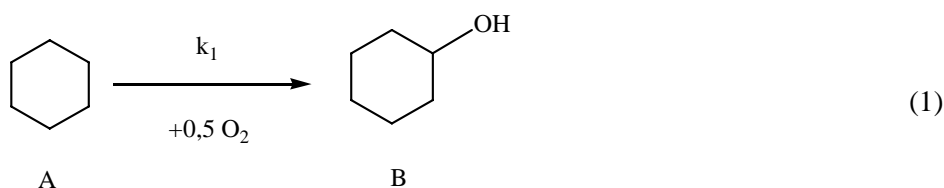
Аналіз останніх досліджень і публікацій. Враховуючи, що дані по селективностях, отримані на промисловому реакторі, близькі до результатів окислення циклогексану у лабораторному реакторі не лише якісно, але й кількісно, для встановлення механізму впливу досліджених каталітичних систем використовували дані, отримані при окисненні циклогексану в лабораторному і промисловому реакторах.

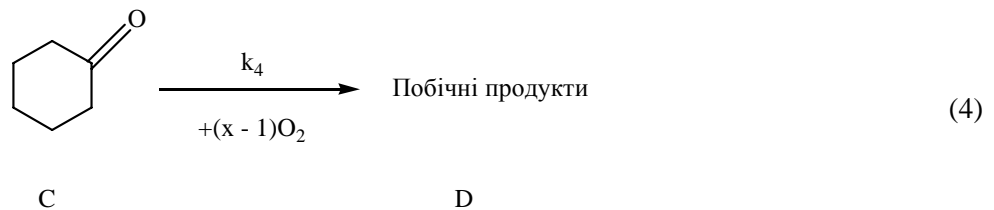
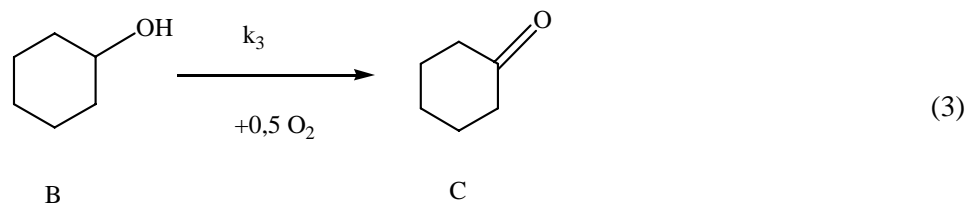
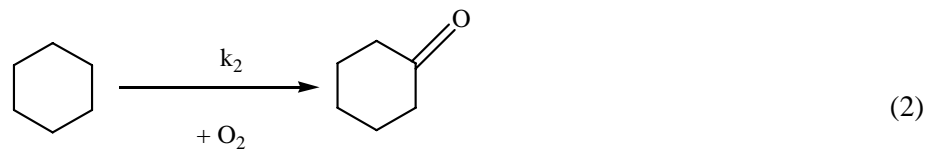
Першим етапом дослідження було створення схеми реакцій і розрахунків, відповідно до запропонованої у [1] методики, констант швидкостей реакцій наведених у цій схемі. Надалі на підставі отриманих результатів планується одержати математичну модель реактора, з метою оптимізації процесу окислення циклогексану в присутності досліджених каталітичних систем.

Мета роботи. Для оцінки впливу присутності хромоксану та полігліколів було запропоновано схему реакцій та розраховано константи швидкості витрати циклогексану та нагромадження цільових (циклогексанон і циклогексаном) та побічних (адипінова кислота) продуктів.

З метою спрощення було прийнято, що цільовими продуктами окислення циклогексану є лише циклогексанон і циклогексаном. Враховуючи, що гідропероксид циклогексилу є проміжним продуктом, селективність його утворення розподіляли між циклогексанолом і циклогексаноном відповідно до мольного співвідношення між цими продуктами. Щодо дициклогексил адипіанту, то вважалося, що він утворюється за рахунок реакції етерифікації, тому було прийнято, що кінцевим продуктом окислення циклогексану є адипінова кислота.

Враховуючи вищевказані спрощення, було запропоновано таку схему реакцій процесу окислення циклогексану:





При виборі математичної моделі окислення циклогексану вважали, що реактор є ідеального змішування по рідкій фазі. Крім того, прийнято, що всі реакції мають перший порядок по кожному з реагентів – циклогексану і кисню.

Відповідно до цих спрощень і запропонованої схеми реакцій для розрахунку констант швидкості було складено матеріальний баланс, який має такий вигляд:

$$F_{A,0} - F_A = (k_1 + k_2)F_A(C_{O_2})_L\tau; \quad (5)$$

$$F_B = (k_1F_A - k_3F_C)(C_{O_2})_L\tau; \quad (6)$$

$$F_C = (k_2F_A + k_3F_C - k_4F_C)(C_{O_2})_L\tau; \quad (7)$$

$$F_D = k_4F_C(C_{O_2})_L\tau, \quad (8)$$

де F_i – мольний потік i -ї речовини, моль/с, $(C_{O_2})_L$ – концентрація кисню, розчиненого в об'ємі рідини, τ – час перебування рідини в реакторі, с.

Для перевірки правильності побудови математичної моделі і розрахунку констант швидкості здійснювався перевірний розрахунок концентрації кисню, розчиненого в рідині за таким рівнянням

$$(C_{O_2})_L = \frac{W_{\Pi}(0,21 - \varphi)}{22,4((0,5k_1 + k_2)F_A + 0,5k_3F_B + (x-1)k_4F_C)\tau}, \quad (9)$$

де W_{Π} – об'ємна витрата повітря, л/с, φ – частка кисню в абгазах, x – загальна кількість моль кисню, витраченого на 1 моль циклогексану, що перетворився у побічні продукти.

Для розрахунку констант швидкості, відповідно до літературних даних [2–4], задавали концентрацію кисню, розчиненого в рідкій фазі. Дані по конверсії циклогексану, селективностях утворення продуктів і концентрації кисню в абгазах наведено в табл. 1.

Константи швидкостей реакцій (1)–(4) було розраховано в результаті розв'язання системи рівнянь (5)–(8). Проведений надалі за рівнянням (9) перерахунок концентрації кисню, розчиненого в рідкій фазі, підтвердив прийняте значення цієї величини і показав адекватність запропонованих схеми перетворень та математичної моделі реактора реальному процесу. Значення вмісту концентрації кисню в абгазах для каталітичної системи нафтенат кобальту – хромоксан відрізняється від отриманого експериментально і є завищеним, що може бути пояснено неврахуванням у схемі перетворень продуктів повного окислення циклогексану, кількість яких при використанні вищевказаної каталітичної системи є вищим, ніж у присутності індивідуального нафтенату кобальту чи каталітичної системи нафтенат кобальту – полігілколь (поліпропіленгілколь з молекулярною масою 425).

Одержані значення констант швидкостей реакції окислення циклогексану та утворення продуктів наведено в табл. 2.

Таблиця 1

**Вихідні дані для розрахунку констант швидкостей реакцій (1)-(4) окислення циклогексану.
Температура 413 К, тиск 1,0 МПа, концентрація нафтенату кобальту $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л**

Показник	Каталітична система		
	Нафтенат кобальту	Нафтенат кобальту – хромоксан	Нафтенат кобальту – полігліколь (поліпропіленгліколь)
Мольне співвідношення нафтенату кобальту і органічної добавки	–	10/1	5/1
Конверсія циклогексану, %	3,88	4,52	4,50
Селективність утворення, %			
циклогексанол	56,2	52,8	46,9
циклогексанон	24,3	34,8	39,7
адипінова кислота	19,5	12,4	13,4
Концентрація кисню в абгазах	0,010	0,028	0,020

Таблиця 2

**Константи швидкостей реакцій (1)–(4).
Температура 413 К, тиск 1,0 МПа, концентрація нафтенату кобальту $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л**

Константа швидкості, л/(моль·с)	Каталітична система		
	Нафтенат кобальту	Нафтенат кобальту – хромоксан	Нафтенат кобальту – полігліколь (поліпропіленгліколь)
k_1	0,0087	0,0097	0,0086
k_2	0,0065	0,0083	0,0093
k_3	0,0065	0,0083	0,0093
k_4	0,3048	0,1349	0,1279

Як видно з табл. 2, використання каталітичної системи нафтенат кобальту – хромоксан збільшує константу швидкості окислення циклогексану, а обидві каталітичні системи, які містять органічні добавки, збільшують константи швидкості утворення цільових продуктів і різко (більше ніж вдвічі) зменшують константу швидкості утворення побічного продукту – адипінової кислоти.

Висновки. Отже, розраховані нами константи швидкості окислення циклогексану і утворення цільових і побічних продуктів окиснення циклогексану добре корелюють з експериментальними даними і дають можливість, надалі, створити математичну модель реактора з метою оптимізації умов використання досліджених нами каталітичних систем у промисловому процесі окислення циклогексану.

1. Alagy J., Trambouze P., Van Landeghem H. Designing a cyclohexane oxidation reactor // *Ind. and Eng. Chem. Process Des. And Develop.* – 1974. – № 4. – Р. 317–323. 2. Березин И.В., Денисов Е.Т., Эмануэль Н.М. Окисление циклогексана. – М.: МГУ, 1962. – 302 с. 3. Фурман М.С., Гольдман А.М. и др. Производство циклогексанона и адипиновой кислоты окислением циклогексана. – М.: Химия, 1967. – 240 с. 4. Производство капролактама / Под ред. В.И. Овчинникова и В.Р. Ручинского. – М.: Химия, 1977. – 264 с.