

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

На правах рукопису

ЛУДІН АНАТОЛІЙ МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 547.592.1:412.722

УДОСКОНАЛЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ КАТАЛІЗАТОРІВ
ПРОЦЕСУ ОКИСЛЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ

05.17.04 - Технологія продуктів важкого (або основного)
органічного синтезу

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів - 1994



00756197 (Z)

Дисертація в рукописі.

Робота виконана на кафедрі технології основного органічного та нафтохімічного синтезу Державного університету "Львівська політехніка"

Науковий керівник: - академік АН України,
доктор технічних наук, професор
Мокрий Євген Миколайович

Науковий консультант: - кандидат хімічних наук, доцент
Реутський Віктор Володимирович

Офіційні опоненти: - доктор хімічних наук, професор
Левуш Сергій Сидорович
- кандидат хімічних наук
Старчевський Михайло Людвікович

Провідна установа - Черкаське виробниче об'єднання
"Агот".

Захист відбудеться "31" січня 1995 р.

о 15⁰⁰ на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 068.36.03 при Державному університеті "Львівська політехніка" за адресою: 290046, Львів-13, пл.Св.Юра 3/4, корп.8, ауд.339.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Державного університету "Львівська політехніка" за адресою: Львів-13, вул. Професорська, 1.

Автореферат розіслано "30" згрудня 1994 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої
ради Д 068.36.03
доктор хімічних наук, професор Жиганевський В.М. Жиганевський

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Обмеженість в Україні сировинної бази натуральних тканин вимагає розширення виробництва синтетичних поліамідних волокон - капрону та найлону. Вихідні продукти для цього виробництва, а саме циклогексанон, циклогексанол та адипінову кислоту одержують в процесі рідкофазного окислення циклогексану. У зв'язку з цим, процес окислення циклогексану займає важливе місце серед різноманітних процесів перетворення вуглеводнів.

Процес рідкофазного гомогенно - каталітичного окислення циклогексану, який використовується в промисловості, має ряд істотних недоліків, основними з яких є низька конверсія вихідного продукту та недостатньо висока селективність утворення цільових продуктів. З розвитком науково-технічного прогресу вимоги до процесу ростуть, особливо до трьох важливих характеристик - швидкість та селективність утворення цільових продуктів, екологічна чистота виробництва. Тому, не дивлячись на багатостороннє вивчення процесу окислення циклогексану, залишається актуальною проблема пошуку нових каталітичних та ініціюючих систем, які б дозволили покращити названі техніко-економічні показники процесу.

Робота виконана у відповідності з координаційними планами робіт НАН України та Міністерству СРСР на 1986-1990 рр., а також планом НДР кафедри технології основного органічного та нафтохімічного синтезу ДУ "Львівська політехніка" (тема ДВ/37 КМ на 1991-1993 рр., "Дослідження процесів одержання функціональних моно і олігоініціаторів та бінарних каталітичних систем для процесів окислення органічних речовин з метою одержання мономерів та полімерів", № держреєстрації 01930040371).

Мета роботи. Інтенсифікація промислового процесу окислення циклогексану та підвищення селективності утворення циклогексанолу і циклогексанону шляхом створення активних каталітичних систем.

Наукова новизна. Досліджено вплив солей перфторованих сульфокислот та піравольного поліхельату кобальту на кінетику накопичення і склад продуктів окислення циклогексану. Показано, що їх застосування спричинює зростання швидкості окислення циклогексану та зміну співвідношення продуктів процесу. Вивчені закономірності каталітичної дії перфторополук, залежності її від умов проведення процесу, концентрації та молекулярної маси самих перфторополук. Вивчено вплив ультразвукової кавітації на каталітичну дію пер-

фторополук в процесі окислення циклогексану.

Вперше досліджено вплив бінарної каталітичної системи на основі нафтенату кобальту і солей перфторованих сульфокислот на процес рідкофазного окислення циклогексану. Показано, що вони збільшують швидкість окислення в $1.5 + 4$ рази, а селективність за цільовими продуктами - на $5 + 10\%$ в порівнянні з окисленням на чистому нафтенаті кобальту.

Досліджено вплив бінарних катализаторів на основі органічних солей металів аміної валентності (нафтенат кобальту та стеарат церію) і піразолного поліхелату кобальту на процес рідкофазного окислення циклогексану.

Створена бінарна каталітична система: нафтенат кобальту - хромоксан, яка дозволяє інтенсифікувати процес окислення циклогексану та збільшити селективність утворення цільових продуктів, вивчені закономірності її каталітичної дії і визначені оптимальні умови для процесу в присутності цієї системи. Вивчено розклад проміжного продукту окислення циклогексану - гідропероксиду циклогексиду в присутності бінарної системи: нафтенат кобальту - хромоксан, визначені константи рівноваги та розкладу проміжного комплексу: катализатор - гідропероксид. Проведено окислення циклогексану киснем повітря в присутності бінарного катализатора: нафтенат кобальту - хромоксан.

Практична цінність роботи. Запропонований бінарний катализатор: нафтенат кобальту - хромоксан для процесу окислення циклогексану, дозволяє збільшити конверсію вихідного циклогексану на $30 - 40\%$ при селективності за цільовими продуктами, вищій на $5-10\%$ в порівнянні з існуючим промисловим способом окислення циклогексану. Визначені оптимальні умови проведення процесу в присутності запропонованого катализатора. Рекомендації по впровадженню даного катализатора передано на СП "Адінол" (м. Рівне) та Черкаське ВО "Авот". На Черкаському ВО "Авот" проведені попередні промислові випробування каталітичної системи: нафтенат кобальту - хромоксан, які дали позитивний ефект, що підтверджено актом випробувань.

Апробація роботи. За матеріалами дисертаційної роботи зроблені доповіді на Всесоюзній конференції "Окисление углеводородов..." (м. Харків, 1991), на 16-тій Українській республіканській конференції (м. Тернопіль, 1992), на Міжнародній науковій конференції "Kinetics of Radical Reactions in Liquid Phase" (м. Ярославль,

1993), а також на щорічних науково-технічних конференціях університету "Львівська політехніка" (м. Львів, 1990-1993).

Публікації. Основний зміст дисертації викладений у 6 статтях, 3 тезах Міжнародної, Всесоюзної і Республіканської конференцій. На нову розробку отримано позитивне рішення на видачу авторського свідоцтва і патент України.

Автор захищає: - закономірності дії солей перфторованих сульфокислот та піразолного поліхелату кобальту на процес рідкофазного окислення циклогексану;

- особливості впливу ультразвукової кавітації на каталітичну дію перфторополук;

- закономірності дії бінарних каталітичних систем на основі нафтенату кобальту та солей перфторованих сульфокислот на процес окислення циклогексану;

- закономірності дії бінарного каталізатора: стеарат церію (нафтенат кобальту) - піразолний поліхелат кобальту на процес рідкофазного окислення циклогексану;

- механізм розкладу циклогексилгідропероксиду в присутності бінарної каталітичної системи: нафтенат кобальту - хромоксан;

- бінарну каталітичну систему: нафтенат кобальту + хромоксан для окислення циклогексану в циклогексанол та циклогексанон.

Об'єм та структура дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, шести розділів, висновків та додатку. Дисертація викладена на 125 сторінках друкованого тексту, містить 20 таблиць і 22 рисунки. Список цитованої літератури складає 115 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

В першому розділі дисертації наведений огляд літературних даних по механізму каталітичного рідкофазного окислення вуглеводнів. Розглянуто вплив різнманітних ініціаторів, каталізаторів, бінарних каталітичних систем на процес окислення циклогексану (ЦГ). Представлено огляд робіт по використанню в науці і промисловості перфторованих сполук. На основі літературного огляду сформульовані мета і задачі досліджень.

В другому розділі приведені методики очистки та аналізів продуктів рідкофазного окислення ЦГ. Основними методами аналізів продуктів реакції були: йодометричний (гідропероксид циклогекси-

лу), титриметричний (кислоти), зворотнього титрування (складні ефіри), газорідинної хроматографії (циклогексанол та циклогексанон), метод визначення поверхневого натягу (перфторовані ополуки).

Описані способи отримання і очистки реактивів, порівняно їх експериментальні та літературні фізико-хімічні характеристики.

В розділі також наведені схеми реактора, експериментального обладнання для окислення циклогексану і для розкладу гідропероксиду циклогексиду (ГПЦГ). Описана методика обробки результатів досліджень.

В третьому розділі досліджений вплив солей перфторованих оксисульфокислот (СПСК) та пірагольного поліхелату кобальту на процес рідкофазного окислення циклогексану.

Для каталізування процесу окислення ЦГ вперше нами використовувались калієві і кальцієві солі перфторованих оксисульфокислот загальної формули:



де R - $CF_3CF_2OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2$

M - кальцій або калій

n - 1,2

Процес окислення ЦГ в присутності СПСК, як показують результати експериментів (рис.1); можна розділити на 2 етапи.

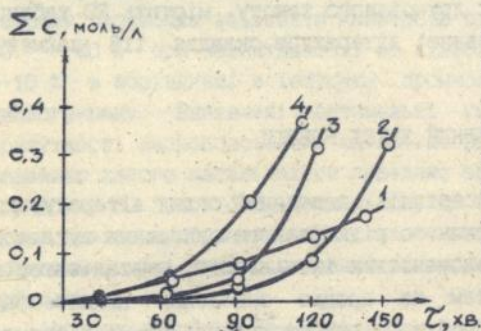


Рис.1. Кінетичні криві накопичення продуктів автоокислення (1) та окислення ЦГ під впливом солей перфторованих сульфокислот:

2 - оксан, 3 - хромоксан, 4 - фтороксан

$T = 413 \text{ K}$, $P = 1 \text{ МПа}$,
[кат.] - $5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$

На початкових стадіях процесу окислення (коли конверсія ЦГ не перевищує 1%) СПСК не впливають на швидкість окислення або проявляють слабкий інгібуруючий ефект. На глибших стадіях окислення, коли

ступінь конверсії ЦГ перевищує 1%, концентрація продуктів окислення різко зростає. При цьому змінюються, в порівнянні з автоокисленням, селективності утворення продуктів окислення: зменшується селективність утворення ГПЦГ, зростає селективність утворення кислот, співвідношення концентрацій циклогексанолу (ЦОЛу) до циклогексанону (ЦОНу) зсувається в сторону утворення ЦОЛу. Селективність за цільовими продуктами при цьому практично не змінюється.

Вивчалась залежність швидкості окислення ЦГ від температури проведення процесу. З підвищення температури швидкість окислення ЦГ під дією хромоксану збільшується, але ефективність його каталітичної дії зпадає (рис.2).

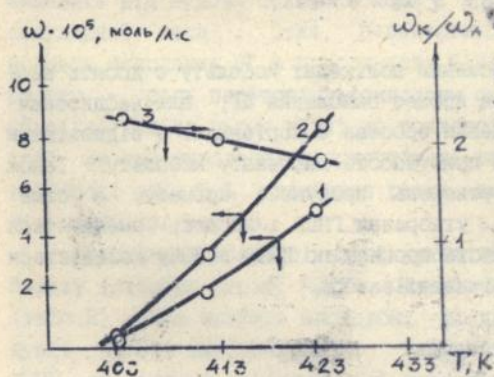


Рис.2. Залежність швидкості автоокислення (1) і окислення ЦГ під впливом хромоксану (2) від температури; залежність ефективності каталітичної дії хромоксану від температури (3).
 $T = 413 K$, $P = 1 MPa$,
 $[kx_2] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Для ініціювання каталітичної дії перфторополук використовувався ультразвук. На початковій стадії окислення ЦГ в ультразвуковому полі (конверсія вихідного ЦГ не перевищує 3%) зростає швидкість реакції, збільшуються селективності утворення ГПЦГ, кислот, ЦОЛу в порівнянні з окисленням без ультразвукової кавітації. На глибшій стадії, коли конверсія вихідного продукту перевищує 3%, швидкість окислення не змінюється, а селективність утворення ГПЦГ і кислот починає зменшуватись (рис.3).

Отже, ультразвукова кавітація є ефективним ініціатором каталітичної дії хромоксану на початковій стадії окислення ЦГ, коли він проявляє інгибуєчу функцію.

Для каталізування процесу окислення ЦГ також використовувався піразолний поліхелат ніобальту (ПНК). Результати досліджень

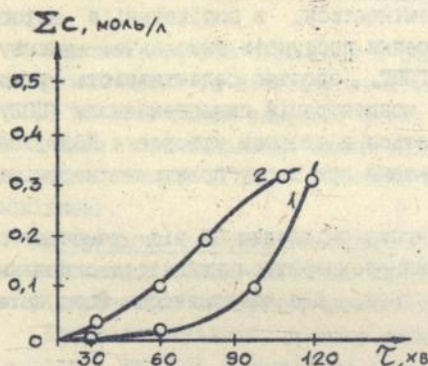


Рис.3. Кінетичні криві накопичення продуктів окислення циклогексану в присутності хромоксиду:

1 - без ультразвуку
 2 - в ультразвуковому полі
 $T = 413 \text{ K}$, $P = 1 \text{ МПа}$,
 $[\text{кат.}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$

показали (рис.4), що піразолний поліхелат кобальту є досить нестійким і хоча впливає на процес окислення ЦГ, але неоднозначно. Швидкість реакції окислення зростає в порівнянні з відповідним значенням при окисленні в присутності нафтенату кобальту. Також змінюється селективності утворень продуктів процесу, а саме: збільшується селективність утворення ПШГ і кислот, зменшується ефіроутворення. Селективність процесу по ЦОЛу і ЦОНу коливається і залежить від концентрації катализатора.

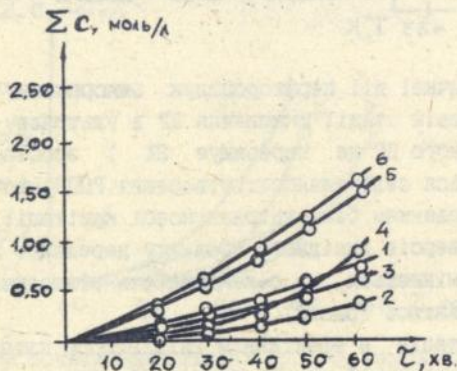


Рис.4. Кінетичні криві накопичення продуктів окислення ЦГ в присутності нафтенату кобальту (1) і ПШК різних концентрацій:
 2 - 1,1 % мас., 3 - 4,6 % мас.
 4 - 4,2 % мас., 5 - 1,5 % мас.
 6 - 2,0 % мас.
 $T = 413 \text{ K}$, $P = 1 \text{ МПа}$,
 $[\text{кат.}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$

Таким чином, солі перфторованих сульфокислот, які хоча і підвищують швидкість автоокислення ЦГ, але в порівнянні з промисловим каталізатором є менш активні і не забезпечують покращення селективності за цільовими продуктами та ППК, який є нестійким, практичного інтересу не представляють.

Четвертий розділ присвячений розробці ефективної бінарної каталітичної системи для процесу окислення ЦГ.

Результати досліджень, які полягали у тому, що нафтенату кобальту додавали різноманітні солі перфторсульфокислот для вивчення їх сумісного впливу, показали (табл.1), що для всіх досліджуваних бінарних систем існують ті самі закономірності - зростає конверсія вихідного ЦГ, збільшується селективність за цільовими продуктами. Ефективність дії солей перфторованих окисульфокислот залежить від будови сульфокислоти і зростає з підвищенням її молекулярної маси. Отже, селективність за цільовими продуктами процесу окислення ЦГ в присутності бінарних систем: нафтенат кобальту - сіль перфторсульфокислоти складає 84 - 90 %, причому, зберігається на цьому рівні до конверсії циклогексану 8 - 18 %, тоді як при окисленні в присутності нафтенату кобальту зростання конверсії вище 5 % спричиняє різке зменшення селективності за цільовими продуктами.

Досліджено вплив бінарної каталітичної системи: нафтенат кобальту (стеарат церію) - ППК. Аналізуючи результати досліджень (табл.2) можна зробити висновок, що для обох бінарних систем існують спільні закономірності: зменшення селективності утворення ГПЦГ, збільшення селективності утворення кислот, ЦОЛу та ЦОНу в порівнянні з окисленням в присутності чистого нафтенату кобальту. Тільки у випадку стеарату церію ці закономірності виражені яскравіше. Присутність бінарної системи: стеарат церію - ППК в процесі окислення ЦГ веде до збільшення конверсії вихідного продукту на 80 - 90 %, тим часом як бінарна система: нафтенат кобальту - ППК - тільки на 20 - 30%. При цьому зі збільшенням конверсії ЦГ селективність за цільовими продуктами зменшується, а при досягненні значення конверсії 8 - 10% вона різко спадає:

Таким чином, бінарна каталітична система: стеарат церію - піразольний поліхелат кобальту хоча дає змогу підвищити швидкість окислення ЦГ в 1,3 - 1,5 рази, але не може бути використаною для створення активної каталітичної системи процесу окислення ЦГ, тому що при зростанні конверсії вихідного продукту вище 8 % різко

Таблиця 1.

Склад продуктів окислення циклогексану в присутності нафтената кобальту
та солей перфторованих окисульфокислот
T - 413 К, P - 1 МПа, [кат.] - $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, [НК] / [СПСК] - 10/1.

N	Час, хв.	Склад продуктів, моль/л					Селективність, %мол.					K, %мол.	Σшп, %мол.
		ГПЦГ	К-ТИ	ЕФІРИ	ЦОН	ЦОЛ	ГПЦГ	К-ТИ	ЕФІРИ	ЦОН	ЦОЛ		
1.	30	0,045	0,058	0,008	0,098	0,200	11,2	13,8	2,0	24,1	45,8	4,6	80,2
2.	30	0,027	0,048	0,040	0,160	0,218	5,5	9,7	8,1	32,5	44,2	5,4	82,5
3.	30	0,068	0,044	0,038	0,174	0,272	11,1	7,4	6,4	29,3	45,8	6,4	86,2
4.	30	0,036	0,041	0,043	0,190	0,480	4,6	5,2	5,4	24,1	60,7	8,5	89,4
5.	30	0,064	0,021	0,030	0,120	0,360	10,8	3,5	5,0	20,2	60,5	6,9	85,0
6.	30	0,080	0,050	0,048	0,355	0,710	6,4	4,0	3,9	28,6	57,1	13,4	92,1

В дослідках використовувались наступні солі ПСК: 1 - без ПСК, 2 - хромоксан,
3 - фтороксан, 4 - амінатоксан, 5 - карбоксан, 6 - діамінатоксан.

Тут і далі: K - конверсія вихідного ЦГ;
Σшп - селективність за цільовими продуктами;
Wок - швидкість окислення.

Таблиця 2.

Склад продуктів окислення ЦГ в присутності бінарної каталітичної системи: ППК - сіль металу аміної валентності
 $T - 413 \text{ K}$, $P - 1 \text{ MPa}$, $[\text{кат.}] - 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$

Каталізатор	[СМЗВ] [ППК]	Час, хв.	Селективність, % мол.					K, %мол	ЩП, %мол.	Вок. $\cdot 10^4$ моль/л.с
			ГПШГ	K-ти	БФІРМ	ЦОН	ЦОМ			
1	-	30	12,9	6,5	24,2	17,7	38,7	3,3	69,3	1,3
2	8,5:1	20	6,3	6,0	23,2	18,2	46,3	3,3	70,8	1,9
3	12:1	20	14,1	4,3	14,5	23,6	43,5	3,0	81,2	1,6
4	8:1	30	12,9	9,8	12,3	22,5	42,2	3,8	77,6	1,5
5	16:1	20	16,5	9,2	14,7	22,1	37,5	2,9	76,1	1,8
6	32:1	20	19,3	3,9	20,1	19,3	37,4	2,8	76,0	1,6
1	-	50	5,7	7,3	19,5	25,2	42,3	6,6	69,3	1,3
2	8,5:1	60	0,3	11,1	18,2	26,4	44,0	6,8	70,3	1,7
3	12:1	40	1,5	10,3	19,0	23,4	45,8	5,8	70,7	2,0
4	8:1	40	4,9	11,0	13,8	28,3	42,0	6,7	75,2	2,4
5	16:1	30	6,1	8,5	15,2	25,4	44,8	6,4	76,3	1,6
6	32:1	50	5,4	9,6	17,6	23,2	44,2	6,7	72,8	2,3

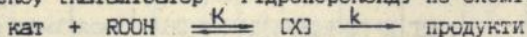
1 - нафтенат кобальту; 2,3 - ППК + нафтенат кобальту;
 4,5,6 - ППК + олеат церію.

змінюється селективність за цільовими продуктами.

Для створення активної каталітичної системи, яка б дозволила покращити техніко-економічні показники промислового процесу окислення ЦГ і для вивчення механізму її дії на окремі стадії процесу надалі використовувалась бінарна система: нафтенат кобальту - хромоксан.

З табл.2 видно, що бінарна система: нафтенат кобальту - хромоксан впливає на селективність утворення ГПЦГ, і тому для вивчення механізму її дії на утворення цільових продуктів проводилось дослідження по вивченню розкладу ГПЦГ в присутності цієї системи.

Відомо, що розклад ГПЦГ відбувається через утворення проміжного комплексу [каталізатор - гідропероксид] по схемі:



За результатами розкладу розраховували ефективні константи даного рівняння: константу рівноваги комплексу K та константу розкладу комплексу k (табл.3).

Таблиця 3.

Експериментальні кінетичні константи розкладу гідропероксиду циклогексиду в присутності нафтенату кобальту та бінарної

системи: нафтенат кобальту - хромоксан

[кат.] = $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, [НК] / [X] = 10/1

Ката- ліза- тор	T, K	1-ий період розкладу			2-ий період розкладу		
		k, с ⁻¹	K, л/моль	K _p -kK, л/моль·с	k, с ⁻¹	K, л/моль	K _p -kK, л/моль·с
нафте- нат ко- бальту	348	3,40	7,35	25,00	0,22	20,68	4,55
	333	4,50	5,17	23,30	0,33	13,00	4,29
	318	6,70	2,61	17,50	0,40	6,67	2,67
бінар- ний кат-р	348	2,50	14,40	36,04	0,25	10,44	2,61
	333	3,20	6,80	21,80	0,27	7,93	2,14
	318	5,00	1,87	18,70	0,25	6,68	1,67

Константи розкладу комплексу і рівноваги при розкладі ГПЦГ в присутності бінарного каталізатора зменшуються в порівнянні з розкладом в присутності нафтенату кобальту. Звідси можна зробити припущення, що утворення ЦОЛу і ЦОНу відбувається не через розклад ГПЦГ, а радикальним шляхом. Бінарна система: нафтенат кобальту - хромоксан збільшуючи загальну швидкість окислення ЦГ за рахунок інтенсифікації стадій зародження і продовження ланцюгів, взаємодіє з пероксидними

радикалами а утворенням вільних радикалів, одночасно інгібуючи утворення гідропероксиду та інтенсифікуючи паралельні шляхи утворення ЦОНу і ЦОЛу.

В п'ятому розділі розглянуті технологічні аспекти застосування бінарної системи: нафтенат кобальту - хромоксан для інтенсифікації процесу окислення ЦГ.

Проводились дослідження по вивченню впливу умов проведення процесу окислення ЦГ на каталітичну активність даної бінарної системи. Так, з підвищенням концентрації каталізатора до значення $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л зростає конверсія вихідного ЦГ, а також селективність утворення ЦОЛу. Селективність по цільових продуктах збільшується від 70 - 75 % при концентрації каталізатора $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л до 90 - 92 % при концентрації - $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Підвищення концентрації каталізатора вище $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л суттєво на процес окислення не впливає.

На основі експериментальних даних була проведена оптимізація, в результаті чого методом математичного моделювання розраховані оптимальні параметри процесу окислення ЦГ в присутності бінарної системи: нафтенат кобальту - хромоксан, а саме: температура проведення процесу 412 - 420 К, концентрація каталізатора $(4,5 - 5,3) \cdot 10^{-4}$ моль/л, співвідношення компонентів (нафтенат кобальту/хромоксан) - 5/1 - 10/1.

Для вивчення ефекту від застосування запропонованого каталізатора в умовах, наближених до промислових, проводились дослідження по окисленню ЦГ повітрям (табл.4). Основні відмінності між окисленням ЦГ чистим киснем в присутності бінарного каталізатора (випадок 1) та окисленням ЦГ повітрям (випадок 2) в присутності цього ж каталізатора є наступними:

- селективність утворення ГПЦГ у випадку 1 при окисленні ЦГ на бінарному каталізаторі збільшується в 1,5 - 2,5 рази в порівнянні з окисленням на чистому нафтенаті кобальту, у випадку 2 - практично не змінюється;
- кислотоутворення у випадку 1 зменшується в 2 - 3 рази, у випадку 2 - на 10 - 15 %;
- зростання конверсії вихідного ЦГ у випадку 1 становить 50-100 %, у випадку 2 - 10-25 %;
- селективність за цільовими продуктами зростає у випадку 1 з 70-85 % до 89-95 %, у випадку 2 - з 75-80 % до 80-90 %;
- оптимальне співвідношення компонентів каталізатора у випадку 1

Таблиця 4.

Склад продуктів окислення циклогексану молекулярним киснем та повітрям в присутності бінарної каталітичної

системи: нафтенат кобальту - хромоксан

T - 413 K, P - 1 МПа, [кат.] - $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Окислю- вальний агент	[НК] — [Х]	Час, хв.	Селективність, % мол.					К, %мол.	Σ _п , %мол.
			ГШГ	К-ТИ	ЕФІРИ	ЦОН	ЦОМ		
	-	30	3,0	8,1	12,1	25,6	51,2	4,0	79,8
к	10:1	30	2,3	2,5	4,8	28,9	61,7	5,6	92,9
и	5:1	30	2,5	2,9	3,5	26,9	64,2	9,2	93,6
с	3:1	30	1,1	4,0	3,8	27,2	63,9	6,8	92,2
е	-	50	1,8	10,2	12,2	29,8	46,0	8,0	77,6
н	10:1	50	0,8	3,2	4,5	31,8	59,7	13,6	92,3
з	5:1	50	0,8	3,3	4,3	33,5	58,1	13,7	92,4
	3:1	50	0,7	4,5	5,2	29,6	60,0	9,1	90,3
п	-	30	23,7	6,8	15,3	20,3	33,9	1,3	77,9
о	40:1	30	35,7	6,2	11,6	15,5	31,0	1,4	82,2
в	20:1	30	33,7	4,5	8,4	19,7	33,7	1,9	87,1
і	10:1	30	25,6	3,2	9,8	25,6	35,9	1,7	87,1
т	-	50	24,2	4,9	15,8	24,8	30,5	2,2	79,3
р	40:1	50	26,0	5,0	13,0	20,0	36,0	2,2	82,0
я	20:1	50	19,0	5,0	7,9	21,5	46,6	3,0	87,1
	10:1	50	27,4	4,0	9,5	21,4	37,7	2,7	86,5

становить 10 : 1, у випадку 2 - 20: 1.

Таким чином, при окисленні повітрям зберігаються такі ж якісні закономірності, що і при окисленні молекулярним киснем, хоча вони в деякій мірі послабляються.

В розділі також описана технологія рідкофазного окислення циклогексану в присутності бінарного каталізатора: нафтенат кобальту - хромоксан і надається принципова технологічна схема процесу. Розрахований сумарний матеріальний баланс даного процесу.

В И С Н О В К И

1. Досліджено вплив солей перфторованих оксисульфокислот і піраасельного поліхелату кобальту на склад продуктів автоокислення циклогексану. Показано, що їх застосування веде до збільшення швидкості окислення на 15-30%, селективність за цільовими продуктами при цьому практично не змінюється.

2. Вивчено закономірності каталітичної дії солей перфторованих сульфокислот в залежності від їх складу та умов проведення процесу окислення. Встановлено, що з підвищенням молекулярної маси перфторополук їх каталітична активність зростає. З підвищенням температури ефективність каталітичної дії перфторополук спадає.

3. Досліджено вплив ультразвуку на процес каталітичного окислення циклогексану в присутності перфторополук. Показано, що ультразвукова кавітація веде до збільшення швидкості окислення на 75-100%.

4. Досліджено вплив бінарної каталітичної системи на основі солей металів змінної валентності і солей перфторованих сульфокислот на процес рідкофазного окислення циклогексану. Показано, що застосування цих каталізаторів дає змогу підвищити конверсію вихідного продукту в 1,5-4 рази при селективності за цільовими продуктами вищій на 5-10%, а також збільшити вихід циклогексанолу. в порівнянні з окисленням на промисловому каталізаторі.

5. Вивчено вплив концентрації, складу, співвідношення компонентів бінарної каталітичної системи: нафтенат кобальту - сіль перфторованої сульфокислоти на селективність та швидкість процесу окислення циклогексану.

6. Досліджено вплив бінарної каталітичної системи на основі солей металів змінної валентності і піравольного поліхелату кобальту на процес окислення циклогексану. Показано, що застосування цих бінарних каталізаторів дозволяє збільшити конверсію вихідного вуглеводню на 50-100% (в залежності від солі металу змінної валентності, який застосовується в їх складі).

7. Досліджено вплив бінарної системи: нафтенат кобальту - хромоксан на каталітичний розклад гідропероксиду циклогексину. Визначені константи рівноваги і розкладу проміжного комплексу при різних температурах проведення розкладу гідропероксиду.

8. На основі математичної моделі проведена оптимізація процесу окислення циклогексану в присутності бінарного каталізатора: нафтенат кобальту - хромоксан. Визначені оптимальні умови процесу: температура 423 К, сумарна концентрація каталізатора $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; співвідношення компонентів - [нафтенат кобальту]/[хромоксан]-10/1, при яких селективність утворення цільових продуктів досягає 90% при конверсії циклогексану 8-10%.

9. Досліджено вплив бінарного каталізатора: нафтенат кобальту-хромоксан при окисленні циклогексану киснем повітря. Показано, що ефект від застосування бінарного каталізатора при окисленні циклогексану повітрям зберігається, як і при окисленні молекулярним киснем, хоча і послаблюється в значній мірі.

10. На Черкаському ВО "Азот" проведені промислові випробування створеної бінарної каталітичної системи на основі нафтенату кобальту та хромоксану, які дали позитивний ефект: селективність за цільовими продуктами збільшується на 5-6%, кількість киснів у випускних газах реактора окислення зменшується на 4-5%.

Основний зміст дисертації викладено в наступних публікаціях:

1. Патент України № 3084. Каталізатор для окислення циклогексану до циклогексанолу та циклогексанону / Є.М.Мокрий, В.В.Реутський, А.М.Лудін та ін. / - 1994.
2. Позитивне рішення на видачу а.с. № 5000877/04. Каталізатор для окислення циклогексана в циклогексанол и циклогексанон. - 1991.
3. Мокрий Є.М., Лудін А.М., Реутський В.В. Вивчення впливу перфторованих сполук на процес рідкофазного окислення циклогексану // Доп. Академії Наук України . - 1993. -№ 7.-С.99 - 102.

4. Мокрий Є.М., Лудін А.М., Реуцький В.В. Вплив піравольного поліхелату кобальту на процес окислення циклогексану // Наукові праці АН ТК України. - 1993. - т.6, С. 375 - 377.
5. Мокрий Є.М., Лудін А.М., Реуцький В.В. Результати окислення циклогексану повітрям і киснем в присутності бінарного каталізатора та їх порівняльна характеристика // Наукові праці АН ТК України. - 1993. - т.6, С. 381 - 383.
6. Лудін А.М., Реуцький В.В. Окислення циклогексану під дією перфторованих сполук // Вісн.Львів.політехн.ін-ту. Хімія,технологія речовин та їх застосування. - 1992. -№ 260. - С.115 - 117.
7. Лудін А.М., Реуцький В.В. Вплив піравольного поліхелату кобальту на процес окислення циклогексану // Вісн.Львів.політехн.ін-ту. Хімія,технологія речовин та їх застосування. - 1993. -№ 265. - С.75 - 77.
8. Лудін А.Н., Реуцький В.В., Мокрий Е.Н. Окисление циклогексана под действием перфторосоединений // Деп. в УкрНИИТИ 11.10.90 за № 1693 - Укр90.
9. Лудін А.Н., Реуцький В.В., Мокрий Е.Н. Окисление циклогексана в присутствии перфторосоединений // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Селективное окисление углеводородов и ресурсосбережение углеводородного сырья". - Харьков, 1991. - С.75 - 76.
10. Лудін А.М., Реуцький В.В., Мокрий Є.М. Окислення циклогексану в присутності перфторосполук // Тез. доп. 16-ої Української республ. конф. - Тернопіль, 1992. -С.60 - 62.
11. Мокрий Е.Н., Лудін А.Н., Реуцький В.В. Окисление циклогексана в присутствии бинарных каталитических систем // Тез. докл. Междунар. науч. конф. - Ярославль, 1993. -С.185.
12. Лудін А.М., Реуцький В.В., Мокрий Є.М. Визначення оптимальних умов процесу окислення циклогексану в присутності бінарного каталізатора // Тези доп. наук. конф. "Проблеми органічного синтезу" - Львів, 1994. - С.78.

АННОТАЦІЯ

Лудін А.Н. Усовершенствование промышленных катализаторов процесса окисления циклогексана. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 - "Технология продуктов тяжелого (или основного) органического синтеза", Государственный университет "Львовская политехника", Львов, 1994.

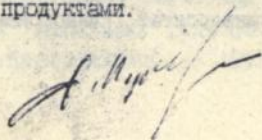
Защищается 10 научных работ, 1 авторское свидетельство, 1 патент Украины, которые содержат исследование процесса окисления циклогексана в присутствии усовершенствованных катализаторов. Установлено, что бинарная каталитическая система: нафтенат кобальта - хромоксан позволяет интенсифицировать процесс окисления циклогексана и увеличить селективность образования целевых продуктов, оптимальные условия процесса определены путем математического моделирования. Изучено влияние бинарной системы: нафтенат кобальта - хромоксан на распад гидропероксидциклогексана. Исследовано влияние бинарных каталитических систем на основе нафтената кобальта и пиразольного полихелата кобальта на процесс окисления циклогексана.

SUMMARY

Ludin A.N. The improvement of the industrial catalyst in oxidation process of cyclohexane. Thesis Candidate of Science (Technical), speciality - Technology of Products Heavy (or Basic) Organic Synthesis, -State University "Lviv Polytechnic", Lviv, 1994.

10 scientific works, 1 science law of the author, 1 Patent of the Ukraine containing investigation of oxidation process of cyclohexane in the presence of the improvements catalyst has been protected. A new active binare catalyst system of naphthenate of cobalt and chromoksan was created which could intensify an oxidation process of cyclohexane and increase selectivity of desired products: the optimal conditions in this process has been determined by using mathematical modelling. The influence of binary system of naphthenate of cobalt on the decomposition of cyclohexyl hydroperoxide was studied. The influence of binary catalyst systems of naphthenate of cobalt and pirazol polychelat of cobalt on oxidation process of cyclohexane has been studied.

Ключові слова: солі перфторованих сульфокислот, окислення, циклогексан, каталітична система, нафтенат кобальту, селективність за цільовими продуктами.



ЛНБ ім. В. Стефаника,
АН України

Підл. до друку 27.12.99. Формат 60x84¹/16
Папір друк. № 2. Офс. друк. Умовн. друк. арк. 1
Умовн. фарб-відб. 1. Умовн. видав. арк. 2.93

Тираж 100 прим. Зам. 567. Безплатно

ДУЛП 290646. Львів-ІЗ, Ст. Бандери, 12.

Дільниця оперативного друку ДУЛП
Львів, вул. Городоцька, 286

456275

AB 31.676

AB 31.676