

трацією BaCl_2 ($\text{Ba/Mo} = 0,5$) (див. таблицю і рисунок) показують, що він менш активний, ніж оптимальний каталізатор з відношенням $\text{Ba/Mo} = 0,2$.

1. Роксана Мохаммед Исмаил. Окислительный аммонолиз изобутилена и пропилена на Fe-Te-Mo-O катализаторе // Дис. канд. хим. наук, Львов.—1991. 2. Бурагохайн Дебен. Окислительное дегидрирование бутена — 1 в бутадиев — 1,3 // Дисс. канд. хим. наук, Львов.— 1989. 3. Жизневский В.М., Гуменецкий В.В., Бажан Л.В., Майкова С.В. Порівняння ефективності Fe-Te-Mo-O каталізатора окиснення олефінів, промотованого різними солями барію // Пр. НТШ. Серія “Хемія і біохемія”. — 2002. — № 9. — С. 31—37. 4. Жизневский В.М. Каталитическое окисление низкомолекулярных олефинов. Автореф. дис. доктора хим. наук. — М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1982. — С. 23, 33, 36. 5. Set of X-ray diffraction data cards, Published by the Joint Committee on Chemical Analysis by X-ray diffraction methods, Philadelphia, Pa, 1967.

УДК 661.7:547.2/4

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

ОКИСНЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ В ПРИСУТНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИГЛИКОЛЫ

© Реутський В.В., Мельник Ю.Р., Заставний С.М., Іващук О.С., 2003

Досліджено вплив каталізаторів на основі полігліколів з різною молекулярною масою, а також складних ефірів полігліколів і нафтенату кобальту на швидкість і селективність процесу рідиннофазного гомогенно-каталітичного окиснення циклогексану.

The influence of catalytic systems on bases of cobalt salts and polyglycols with different molecular weight and also esters of polyglycols on the rate and selectivity of the liquid-phase homogenous catalytic oxidation of cyclohexane has been studied.

Постановка проблеми. Окиснення циклогексану характеризується порівняно низькою селективністю за цільовими продуктами (75—78 %) при низькій конверсії вихідного вуглеводню (4—5 %). При подальшому збільшенні конверсії циклогексану відбувається різке зниження селективності за рахунок нагромадження в реакційній суміші побічних продуктів, в першу чергу, кислот і складних ефірів. Низька конверсія циклогексану зумовлює значні енергетичні затрати на рециркуляцію непрореагованого циклогексану. З метою збільшення конверсії циклогексану і підвищення селективності утворення цільових продуктів найдоцільніше використовувати каталітичні системи, які поряд із сіллю металу змінної валентності містять органічні добавки різної природи.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відомо, що координаційні властивості полігліколів (ПГ) і краун-ефірів (КЕ) є близькими [1]. Враховуючи значно нижчу вартість ПГ, порівняно з КЕ (у десять і більше разів), і ефект, досягнутий використанням КЕ [2],

були проведені дослідження каталітичного окиснення циклогексану у присутності ПГ, які показали, що використання полігліколів дає змогу отримати кращі результати порівняно з нафтенатом кобальту та каталітичними системами, що містять краун-ефір і нафтенат кобальту (НК) [3]. Застосування каталітичних систем НК — ПГ в інтервалі конверсії циклогексану 1—5 % призводить до збільшення сумарної селективності за цільовими продуктами в 1,05—1,19 разів порівняно з НК, при значно нижчій селективності за складними ефірами (при конверсії циклогексану приблизно 4 % вміст складних ефірів є майже вдвічі нижчим).

Мета роботи. Наступним кроком досліджень було вивчення окиснення циклогексану у присутності полігліколів з ширшим інтервалом молекулярних мас та похідних полігліколів, а саме їх складних ефірів.

Серед полігліколів було досліджено такі сполуки: поліетиленгліколь ($M_r = 6000$ і 4800 , ПЕГ6000 і ПЕГ4800), поліпропіленгліколь ($M_r = 2025$, ППГ2025) та складні ефіри поліетиленгліколю (поліетиленглікольсебацінат (ПЕГС6000 і ПЕГС1000), $M_r = 6000$ і 1000 , та поліетиленглікольадипінат (ПЕГА6000), $M_r = 4000$).

Дослідження проводили при температурі 413 К і тиску 1,0 МПа. Як окисник використовували кисень повітря.

Результати, отримані при використанні каталітичних систем на основі нафтенату кобальту і високомолекулярних полігліколів, показали, що при мольному співвідношенні між компонентами каталітичної системи 5/1 із збільшенням молекулярної маси полігліколю зростає селективність окиснення циклогексану. Одночасно із збільшенням молекулярної маси полігліколю практично нівелюється вплив органічних добавок на співвідношення ЦОН/ЦОЛ (див. таблицю).

При зміні співвідношення НК/Д з 5/1 до 4/1 у випадку ПЕГ4800 навпаки відбувається різке збільшення співвідношення ЦОН/ЦОЛ: воно досягає $\sim 5,5$ при конверсії циклогексану ~ 4 % і $\sim 8,5$ при конверсії ~ 9 %. Вище співвідношення ЦОН/ЦОЛ спостерігається і для полігліколю із меншою молекулярною масою (ППГ2025) при співвідношенні меншому, ніж 5/1. Поряд із різким збільшенням співвідношення між ЦОН і ЦОЛ відбувається деяке зростання селективності за складними ефірами. В усіх інших випадках селективність за складними ефірами при використанні каталітичних систем НК — ПГ є нижчою, ніж при використанні індивідуального НК.

Вплив полігліколів на селективність окиснення циклогексану зберігається і при зміні співвідношення між компонентами каталітичної системи.

Ще однією особливістю впливу полігліколів з вищою молекулярною масою є істотне зменшення періоду індукції при окисненні циклогексану порівняно із використанням індивідуального НК.

Менш ефективними під час окиснення циклогексану є каталітичні системи, які поряд із нафтенатом кобальту містять складні ефіри полігліколів. В результаті дослідження процесу окиснення циклогексану у присутності каталітичних систем подібного виду встановлено, що аналогічно до полігліколів, при збільшенні молекулярної маси органічної добавки зростає селективність окиснення циклогексану. Однак вплив складних ефірів полігліколів і, насамперед, поліетиленглікольадипінату, на селективність є значно меншим, ніж полігліколів. Особливо чітко це спостерігається при вищих конверсіях циклогексану.

**Вплив природи полігліколів та їх ефірів на селективність
та швидкість окиснення циклогексану. [НК] = $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, T = 413К, P = 1,0 МПа**

Каталітична система	$\frac{НК}{Д}$	t, хв	K, %	$\frac{ЦОН}{ЦОЛ}$	Селективність, % мол.					
					ГПЦ Г	ЦОЛ	ЦОН	Кисл.	Ефіри	ЦП*
НК	—	40	4,1	0,56	9,3	37,6	20,9	13,2	19,0	74,1
НК — ПЕГ6000	5/1	20	3,5	0,57	8,4	52,4	30,1	9,1	0,0	90,9
НК — ПЕГ4800	5/1	20	5,9	0,41	10,9	51,9	21,2	10,0	6,1	86,0
НК — ППГ2025	5/1	30	5,2	0,56	7,7	43,3	24,1	15,4	9,5	78,3
НК — ПЕГ4800	4/1	10	3,6	5,46	8,7	10,7	58,4	0,0	22,3	85,2
НК — ППГ2025	1,7/1	20	4,1	0,70	11,4	48,6	33,8	6,2	0,0	93,8
НК — ПЕГС4000	5/1	35	5,8	0,70	10,6	42,4	29,7	10,2	7,2	85,0
НК — ПЕГС1000	5/1	35	4,5	0,74	12,1	36,2	26,6	13,0	12,1	79,0
НК — ПЕГА6000	5/1	50	7,0	0,55	6,3	40,5	22,3	17,2	13,6	73,7
НК — ПЕГС6000	2,2/1	40	4,9	0,54	10,8	38,7	20,9	16,6	13,0	74,7
НК — ПЕГС1000	0,8/1	35	5,3	0,86	18,9	31,0	26,5	7,9	15,7	81,6
НК — ПЕГА6000	2,2/1	35	5,8	0,66	2,5	38,9	25,6	19,4	13,7	71,5
НК	—	60	7,5	0,81	1,0	33,9	27,6	15,9	21,6	69,7
НК — ПЕГ6000	5/1	30	8,0	0,94	4,9	42,4	39,7	4,8	8,3	89,7
НК — ПЕГ4800	5/1	20	5,9	0,41	10,9	51,9	21,2	10,0	6,1	86,0
НК — ППГ2025	5/1	40	8,4	0,78	3,9	41,0	32,0	13,8	9,3	80,0
НК — ПЕГ4800	4/1	20	8,7	8,61	8,4	5,7	49,1	0,0	36,8	75,5
НК — ППГ2025	1,7/1	25	5,8	0,81	9,7	40,6	33,0	11,3	5,4	85,1
НК — ПЕГС4000	5/1	35	5,8	0,70	10,6	42,4	29,7	10,2	7,2	85,0
НК — ПЕГС1000	5/1	40	7,5	0,98	5,9	31,9	31,2	18,3	12,7	73,2
НК — ПЕГА6000	5/1	50	7,0	0,55	6,3	40,5	22,3	17,2	13,6	73,7
НК — ПЕГ6000	2,2/1	50	7,4	1,17	6,3	27,6	32,4	17,2	16,4	71,9
НК — ПЕГС1000	0,8/1	40	7,5	0,69	11,9	34,5	23,8	15,3	14,5	75,0
НК — ПЕГА6000	2,2/1	40	7,1	0,89	0,8	34,6	30,8	18,9	14,8	71,2

* ЦП — цільові продукти.

Одночасно із меншим впливом на селективність при використанні складних ефірів полігліколів спостерігається досить високе співвідношення ЦОН/ЦОЛ. Селективність за складними ефірами при використанні цих каталітичних систем у всіх випадках є нижчою, ніж при використанні індивідуального НК.

Як і у випадку полігліколів, використання їх складних ефірів приводить до зменшення періоду індукції при окисненні циклогексану.

Висновки. Враховуючи отримані результати, можна зробити висновок, що незважаючи на те, що при застосуванні складних ефірів полігліколів відбувається покращання техніко-економічних показників процесу окиснення циклогексану, застосування їх як добавок до НК є не зовсім доцільним.

Таким чином, на підставі отриманих результатів можна зробити висновок, що показники процесу окиснення циклогексану при використанні полігліколів із вищою молекулярною масою залишаються практично такими самими як і при застосуванні низькомолекулярних полігліколів.

Отже, проведені дослідження ще раз показали можливість використання полігліколів як добавок до каталітичної системи окиснення циклогексану, які дозволяють підвищити швидкість окиснення вуглеводню та збільшити селективність за цільовими продуктами.

1. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. — М.: Мир, 1986. — 363 с.
2. Мельник Ю.Р., Реутський В.В. Мокрий Є.М. // Вплив краун-ефірів на каталітичне окиснення циклогексану // Доповіді НАН України. — К., 2001. — № 1. — С. 154—157.
3. Мельник Ю.Р., Реутський В.В., Мокрий Є.М. Вплив полігліколів на каталітичне окиснення циклогексану // Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. — 2001. — № 426. — С. 91—94.

УДК 678.747

І.Є. Никулишин, Г.М. Рипка

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

ВПЛИВ МОЛЬНОГО СПІВВІДНОШЕННЯ КОМПОНЕНТІВ КАТАЛІТИЧНОГО КОМПЛЕКСУ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛІФАТИЧНИХ НАФТОПОЛІМЕРНИХ СМОЛ

© Никулишин І.Є., Рипка Г.М., 2003

Метою наукових досліджень є опрацювання технології одержання аліфатичних нафтополімерних смол (АНПС) на основі олефінвмісної фракції — побічного продукту етиленових виробництв — у присутності каталізатора процесу — гомогенного комплексу хлориду алюмінію з етилацетатом в органічному розчиннику (ксілолі). Завданням дослідження є встановлення оптимального мольного співвідношення компонентів каталізатора.

The purpose of the research work is processing of production technology of alifatic petroleum resins (APR) obtaining on the base olefin-containing fraction — by-products of ethylene productions. New effective catalyst of process — homogeneous complex of aluminium chloride with ethylacetate in the organic solvent (xylene) — have been proposed. Optimal molar ratio of complex components were determined.

Постановка проблеми. Фракції рідких продуктів піролізу (РПП) етиленових виробництв є відходами, які завдяки наявності реакційноздатних дієнів та арілалкенів є потенційною сировиною для синтезу аліфатичних нафтополімерних смол (АНПС).

Економічно ефективним є як виробництво АНПС, так і застосування їх в народному господарстві. У першому випадку економічний ефект зростає завдяки одержання додаткового прибутку від реалізації АНПС. У другому випадку — за рахунок використання АНПС замість дорогих продуктів — олій, каніфолі та ін [1]. АНПС можуть застосовуватися в