

Вплив органічних добавок на елементарні стадії процесу каталітичного окиснення циклогексану

В.В. Реутський, Ю.Р. Мельник, В.Л. Старчевський

*Національний університет "Львівська політехніка",
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12; факс: (322) 74-41-43*

Досліджено процес розкладання гідропероксиду циклогексилу за наявності каталізаторів на основі стеарату кобальту і краун-ефірів. Встановлено вплив температури процесу і природи краун-ефіру на швидкість розкладання гідропероксиду. Визначено псевдомолекулярну константу розкладання гідропероксиду циклогексилу та константу рівноваги комплексу каталізатор – пероксид і константу його розкладання.

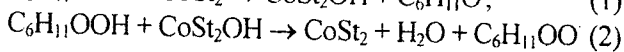
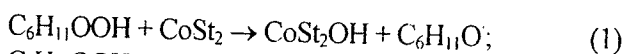
Сучасні дослідження показують, що найефективнішими у процесі окиснення циклогексану є каталітичні системи, які поряд із солями металів змінної валентності містять сполуки, які можуть бути електронно-донорними чи електронно-акцепторними лігандами [1, 2].

Нами досліджено процес окиснення циклогексану за наявності каталітичних систем, які поряд із сіллю металу змінної валентності містять сполуки, які є електронно-донорними лігандами, а саме: краун-ефіри (КЕ) 15-краун-5, 18-краун-6, дибензо-18-краун-6, дибензо-18-краун-6 і полігліколи – پلیетиленгліколи і поліпропіленгліколи з різними молекулярними масами. Характер впливу електронно-донорних домішок (КЕ і полігліколів) на процес рідиннофазного гомогенно-каталітичного окиснення циклогексану описано в роботах [1, 3].

З метою з'ясування механізму дії подібних каталітичних систем на процес окиснення циклогексану нами було досліджено стадію виродженого розгалуження, яка відбувається розкладанням гідропероксиду циклогексилу (ГПЦГ) за наявності каталітичних систем, що містять КЕ.

Вивчення розкладання ГПЦГ у циклогексані проводили за температури 335 і 348 К. Концентрація каталізатора – стеарату кобальту (СК) – становила $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л за мольного співвідношення компонентів каталітичної системи СК:КЕ = 5:1. Серед КЕ досліджено дибензо-18-краун-6 (ДБКР) і діазо-18-краун-6 (ДАКР). Розкладання ГПЦГ проводили у термостатованому скляному реакторі барботажного типу із зворотнім холодильником в атмосфері аргону. Використання СК при вивченні розкладання ГПЦГ пояснюється тим, що ця сіль не має кислотних залишків нафтових кислот з різною молекулярною масою, як нафтенат кобальту.

Під час окиснення ЦГ за наявності СК розкладання ГПЦГ відбувається за такими основними реакціями:



Ці реакції найвагоміше впливають на склад продуктів і загальну швидкість процесу окиснення.

У початковий період ГПЦГ розкладається швидко, потім процес сповільнюється. Це пов'язано з переходом Co^{+2} у Co^{+3} , який менш активний в реакції розкладання гідропероксиду, а також із встановленням рівноваги між окисненою та відновленою формами каталізатора.

За нашими даними витрати ГПЦГ було побудовано напівлогарифмічні анаморфози у координатах $\ln[\text{ГПЦГ}] - t$ і за тангенсом кута нахилу прямої було розраховано псевдомолекулярну константу швидкості розкладання ГПЦГ k_0 . Потім було обчислено початкову швидкість розкладання ГПЦГ W_0 :

$$\ln[\text{ГПЦГ}] = -k_0 t + \ln[\text{ГПЦГ}]_0; \quad (3)$$

$$W_0 = -\frac{d[\text{ГПЦГ}]}{dt} = k_0 \cdot [\text{ГПЦГ}]_0, \quad (4)$$

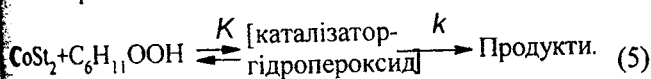
де k_0 – псевдомолекулярна константа швидкості розкладання ГПЦГ, c^{-1} ; $[\text{ГПЦГ}]_0$ – початкова концентрація ГПЦГ, моль/л.

З даних, наведених у табл. 1, видно, що швидкість розкладання ГПЦГ із ростом початкової концентрації ГПЦГ для всіх каталітичних систем зростає. Для максимальної початкової концентрації ГПЦГ, яку використовували для дослідження (0,045–0,047 моль/л) у середовищі циклогексану, співвідношення швидкостей розкладання його за наявності каталітичних систем СК–ДБКР:СК–ДАКР:СК становило відповідно 1,47:1,14:1,00. З цього можна зробити висновок про те, що каталітичні кількості ДБКР і ДАКР прискорюють стадію виродженого розгалуження процесу окиснення циклогексану за високої концентрації ГПЦГ. За низької початкової концентрації ГПЦГ наявність КЕ, навпаки, зменшує псевдомолекулярну константу розкладання ГПЦГ. Ймовірно, це можна пояснити тим, що під час розкладання ГПЦГ з початковою його високою концентрацією утворюється більше радикалів, які у подальшому можуть індукувати розкладання ГПЦГ.

Таблиця 1. Розкладання ГПЦГ за наявності СК та каталітичної системи СК-КЕ ([СК] = $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; мольне співвідношення [СК]:[КЕ] = 5:1; $T = 335$ К)

Катализатор	Початкова концентрація ГПЦГ, моль /л	Псевдомономолекулярна константа швидкості розкладання ГПЦГ, $k_0 \cdot 10^3, c^{-1}$	Початкова швидкість розкладання ГПЦГ, $W_0 \cdot 10^5$ моль /л·с
СК	0,013	2,8	3,6
	0,047	1,0	4,7
СК-ДБКР	0,013	2,2	2,9
	0,047	1,5	7,1
	0,011	1,8	2,0
	0,045	1,2	5,4

Відомо, що у процесі розкладання ГПЦГ утворюється проміжний комплекс катализатор-гідропероксид:



Кінетичне рівняння розкладання ГПЦГ, згідно з цією схемою, має такий вигляд:

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{K \cdot k \cdot [СК]_0} \cdot \frac{1}{[ГПЦГ]} + \frac{1}{k \cdot [СК]} \quad (6)$$

Під час розкладання ГПЦГ за 335 К константа розкладання комплексу k у ряді СК:СК-ДБКР:СК-ДАКР зростає у співвідношенні 1,0 : 1,2 : 3,0. У цьому самому ряді зменшується константа розкладання ГПЦГ k_p ($k_p = k \cdot K$): співвідношення k_p становить 3,6 : 2,5 : 1,0 (табл. 2). Це пов'язано зі значним зменшенням (за наявності ДАКР навіть на порядок) константи рівноваги комплексу катализатор-гідропероксид.

За температури 348 К константа розкладання комплексу k зростала для системи СК-ДАКР порівняно зі СК у 19 разів. При цьому константа розкладання ГПЦГ k_p залишалася приблизно сталою.

Таблиця 2. Константи розкладання ГПЦГ за наявності СК та каталітичних систем СК-КЕ ([СК] = $5 \cdot 10^{-4}$ моль /л; [СК]:[КЕ] = 5:1

T, К	Добавка	$k \cdot 10^5, c^{-1}$	K, л/моль	$k_p \cdot 10^3, л/(моль \cdot c)$
335	—	5,5	130,3	7,2
	ДБКР	13,8	20,5	2,8
	ДАКР	16,7	12,0	2,0
348	—	5,8	54,2	3,2
	ДАКР	112,0	3,10	3,5

Примітка. $k_p = k \cdot K$ – константа розкладання ГПЦГ; k – константа розкладання комплексу катализатор-гідропероксид; K – константа рівноваги.

За температури 335 К для каталітичних систем СК : СК-ДБКР : СК-ДАКР співвідношення констант рівноваги K становило 10,8 : 1,7 : 1,0, за 348 К співвідношення констант рівноваги K за наявності СК та СК-ДАКР – 17,5 : 1,0. Отримані результати підтверджуються літературними даними: під час введення електронно-донорних лігандів зменшується константа рівноваги комплексу $CoL_x - ROOH$ і зростає константа розкладання комплексу [4].

Таким чином, за наявності КЕ під час каталітичного розкладання ГПЦГ зменшується його сумарна константа розкладання. При цьому константа розкладання проміжного комплексу зростає, а константа рівноваги зменшується на порядок. Однаковий якісний ефект спостерігається як для ДАКР, так і для ДБКР. Величина цього ефекту залежить від умов проведення процесу та від природи КЕ у складі каталітичної системи. З урахуванням того, що у разі використання каталітичних систем НК-СПФСК зменшується концентрація ГПЦГ за умов одночасного зменшення сумарної константи розкладання ГПЦГ [5], а каталітичних систем НК-КЕ збільшується концентрація ГПЦГ за одночасного зменшення сумарної константи розкладання ГПЦГ, можна припустити, що під час застосування електронно-донорних сполук утворення цільових продуктів (ЦОЛ і ЦОН) в основному відбувається внаслідок розкладання гідропероксиду, тоді як під час використання електронно-акцепторних сполук – через пероксидні радикали RO_2 , минаючи стадію утворення і розкладання ГПЦГ.

Розпадання гідропероксидів шляхом їх координації на молекулах комплексних катализаторів пов'язують з можливістю перенесення надлишкової електронної густини з центрального іону на гідропероксид. Збільшення електронної густини на активному центрі катализатора за рахунок адсорбції донорів електронів сприяє збільшенню частки радикального розпадання гідропероксиду за реакцією (2).

Отже, використання добавок вищевказаних сполук є ефективним чинником, який дає змогу активно впливати на кінетичні закономірності та селективність утворення цільових продуктів окиснення циклогексану, що значно поліпшує технологічні показники процесу. Проведені дослідження розкривають великі можливості цілеспрямованого створення нових перспективних каталітичних та ініціювали систем для процесів окиснення.

1. Мельник Ю.Р., Реутський В.В., Мокрий Є.М., *Доп. НАН України*, 2001, (1), 154–157.
2. Мокрий Є.М., Лудін А.М., Реутський В.В., *Доп. АН України*, 1993, (7), 99–103.
3. Мельник Ю.Р., Реутський В.В., Мокрий Є.М., *Вопросы химии и хим. технологии*, 2001, (2), 102–105.
4. Тменов Д.Н., Лысухо Т.В., Щербина Ф.Ф., 3-я Всесоюз. конф. по жидкофазн. окислению органических соединений, Тез. докл., Минск, 1975, 145.
5. Лудін А.М., *Дис. ... канд. техн. наук*, Львів, 1994.

Надійшла до редакції 24.03.2003 р.

Влияние органических добавок на элементарные стадии процесса каталитического окисления циклогексана

В.В. Реутский, Ю.Р. Мельник, В.Л. Старчевский

*Национальный университет "Львовская политехника",
Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12; факс: (322) 74-41-43*

Исследован процесс разложения гидроперекиси циклогексана в присутствии катализаторов на основе стеарата кобальта и краун-эфиров. Установлено влияние температуры процесса и природы краун-эфира на скорость разложения гидроперекиси. Определена псевдомономолекулярная константа разложения гидроперекиси циклогексана, а также константа равновесия комплекса катализатор-гидроперекись и константа его разложения.

Influence of the organic additives on unit steps of process of catalytic oxidation of cyclohexane

V. Reutsky, Ju. Melnyk, V. Starchevsky

*National University "Lvivska Polytechnica",
12, Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine, Fax: (322) 74-41-43*

The process of the decomposition of hydroperoxide cyclohexil has been investigated in the presence of catalysts on the basis of stearate of a cobaltous and crown-ethers. The temperature effect of process and nature crown-ethers on speed of decomposition of hydroperoxide has been established. The pseudo-monomolecular constant of decomposition of hydroperoxide cyclohexil has been determined, as well as equilibrium constant of a complex the catalyst – hydroperoxide and constant of his decomposition.