



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 52276

(13) A

(51) 6 B01J31/04

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ
ВЛАСНИКА
ПАТЕНТУ

(54) КАТАЛІЗАТОР РІДИННОФАЗНОГО ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ ДО ЦИКЛОГЕКСАНОЛУ І ЦИКЛОГЕКСАНОНУ

1

2

(21) 2002042602

(22) 02 04 2002

(24) 16 12 2002

(46) 16 12 2002, Бюл. № 12, 2002 р

(72) Мельник Юрій Романович, Реутський Віктор
Володимирович(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА
ПОЛІТЕХНІКА"

(57) Каталізатор рідиннофазного окиснення циклогексану до циклогексанолу і циклогексанону, що містить органічну сіль металу змінної валентності та добавку, який відрізняється тим, що як органічну сіль металу змінної валентності він містить органічну сіль кобальту або хрому, а як добавку – поліетиленгліколь або поліпропіленгліколь з середньою молекулярною масою 400 – 6000 при мольному співвідношенні компонентів 1 (0,1 - 0,5)

Винахід належить до каталізу, зокрема до каталізаторів, що містять солі карбонових кислот, і можуть бути використані для рідиннофазного окиснення циклогексану (ЦГ) до циклогексанолу (ЦОЛ) і циклогексанону (ЦОН), які мають широке застосування як сировина для виробництва поліамідних синтетичних волокон

Відомий каталізатор рідиннофазного окиснення ЦГ до ЦОЛ і ЦОН, що містить органічну сіль металу змінної валентності, переважно кобальту, з добавкою алкілароматичної сульфокислоти [Пат. США №4485861, опубл. 14 08 1984]

Відомі каталізатори рідиннофазного окиснення ЦГ до ЦОЛ і ЦОН, що містять органічну сіль металу змінної валентності, переважно кобальту, у вигляді нафтенатів, капріонатів, ацетилацетонатів, оксиацетилацетонатів з добавкою алкілароматичної сульфокислоти [Заявка Японії №53-24297, опубл. 17 09 1979]

Відомий каталізатор рідиннофазного окиснення ЦГ до ЦОЛ і ЦОН – нафтенат кобальту (НК) з добавкою солей перфторованих сульфокислот (СПФС) [Пат. України №3084, опубл. Бюл. 5-1, 1994]

Відомий каталізатор рідиннофазного окиснення ЦГ до ЦОЛ і ЦОН, що містить органічну сіль кобальту ЦГ окисляють повітрям при температурі 413-443 К і тиску 0,8-1,2 МПа. Конверсія ЦГ становить 3,5-4,5%, селективність за цільовими продуктами 75-78% [Тимчасовий регламент виробництва адипінової кислоти ВАТ "Рівнеазот"]

Відомий каталізатор рідиннофазного окиснення ЦГ до ЦОЛ і ЦОН, що містить органічну сіль

металу змінної валентності та добавку. Як органічну сіль металу змінної валентності використовують органічну сіль кобальту. Як добавку використовують органічну сіль церію. ЦГ окисляють повітрям при температурі 413-443 К і тиску 0,8-1,2 МПа. Конверсія ЦГ становить 4-5%, селективність за цільовими продуктами 75-78%, співвідношення ЦОН/ЦОЛ становить 0,5 [А. с. 1367403 СССР. Заявл. 26 08 85] (прототип)

Але для прототипу характерна низька конверсія ЦГ (~4%) обумовлена різким зменшенням селективності процесу за цільовими продуктами при зростанні конверсії. Відомий каталізатор також не дозволяє регулювати співвідношення ЦОН/ЦОЛ

В основу винаходу поставлене завдання удосконалення каталізатора рідиннофазного окиснення ЦГ до ЦОЛ і ЦОН, в якому введення нової добавки, дозволило б підвищити конверсію ЦГ при підвищенні селективності за цільовими продуктами та регулювати співвідношення ЦОЛ/ЦОН

Поставлене завдання вирішується тим, що каталізатор рідиннофазного окиснення циклогексану до циклогексанолу і циклогексанону, що містить органічну сіль металу змінної валентності та добавку, згідно з винаходом, як органічну сіль металу змінної валентності він містить органічну сіль кобальту чи хрому, а як добавку – поліетиленгліколь або поліпропіленгліколь з середньою молекулярною масою 400-6000 при мольному співвідношенні компонентів – 1 / (0,1-0,5)

У процесі рідиннофазного окиснення ЦГ іон металу змінної валентності, зокрема кобальту або хрому, діє в окисненій і відновленій формі, які по-

(13) A

(11) 52276

(19) UA

різному впливають на елементарні стадії процесу окиснення, утворюючи різного роду проміжні комплекси з органічними сполуками і радикалами. Доцільність використання полігліколів (ПГ) як добавок до органічних СМЗВ пояснюється їх значно вищою координаційною активністю по відношенню до катіону металу катализатора порівняно з його власним лігандним оточенням – залишком органічної кислоти. Завдяки такого типу координації відбувається активація катіону металу та змінюється співвідношення між окисленою та відновленою формами катіону, внаслідок чого зростає активність катализатора і, відповідно, конверсія ЦГ. Участь полігліколів, зокрема вищевказаних, в утворенні проміжних комплексів на різних елементарних стадіях процесу окиснення дозволяє також підвищити селективність процесу і впливати на співвідношення між цільовими продуктами реакції, зсуваючи його в бік ЦОН.

Для одержання катализатора і проведення окиснення ЦГ використовували циклогексан (ГОСТ 14198-78), органічні СМЗВ (нафтенат кобальту, етилгексаноат хрому), синтезовані за прийнятими методиками [А.С., СССР, №415038, Опубл. 8.07.74, Бюл. №6], та ПГ (поліпропіленгліколь з середньою молекулярною масою 425 (ППГ-1) і 1025 (ППГ-2), поліетиленгліколь з середньою молекулярною масою 400 (ПЕГ-1) і 6000 (ПЕГ-2)) марки "х ч".

Катализатор готували змішуванням органічних СМЗВ з відповідним ПГ у заданих співвідношеннях.

У 100см³ ЦГ розчиняли катализатор і проводили окиснення молекулярним киснем у реакторі з нержавіючої сталі автоклавного типу ємністю 150см³ при нагріванні та підвищеному тиску. Після закінчення досліду реактор охолоджували і визначали склад продуктів окиснення: вміст дпропериксиду циклогексиду (ГПЦГ) дикарбонових кислот і складних ефірів – титриметрично, ЦОЛ і ЦОН – методом газо-рідинної хроматографії. Конверсію ЦГ визначали хроматографічне за витратою вуглеводню.

Суть винаходу підтверджується прикладами.

Приклад 1. Проводили окиснення ЦГ з використанням суміші 0,0358г НК (3,79•10⁻³% мас у перерахунку на кобальт) і 0,0040г ПЕГ-1 як катализатора (мольне співвідношення нафтенат кобальт / ПГ – 1/0,2) при температурі 413К і тиску 1,0МПа. Час реакції – 50хв, після чого реактор охолоджували і аналізували оксидат на вміст ГПЦГ, ЦОЛ, ЦОН, адипінової кислоти (АК), дициклогексиладипінату (ДЦГА).

Визначено

ГПЦГ	0,034моль/л,	(0,395г),
ЦОЛ	0,170моль/л,	(1,692г),
ЦОН	0,159моль/л,	(1,547г),
АК	0,051моль/л,	(0,748г),
ДЦГА	0,014моль/л,	(0,434г)

Конверсія ЦГ – 4,9%, селективність за цільовими продуктами – 82,6%, питома продуктивність по цільових продуктах – 1,27•10⁻² г/(л•с) (табл. 1, п. 1).

Приклад 2. Окиснення ЦГ здійснюють в аналогічних до прикладу 1 умовах у присутності ПЕГ-1 при мольному співвідношенні НК та ПГ – 1 0,2, при

незмінній кількості НК. Час реакції – 60хв (табл. 1, п. 2).

Приклад 3. Окиснення ЦГ здійснюють в аналогічних до прикладу 1 умовах у присутності ПЕГ-2 при мольному співвідношенні концентрацій НК та ПГ – 1 0,2, при незмінній кількості НК. Час реакції – 50хв (табл. 1, п. 3).

Приклад 4. Окиснення ЦГ здійснюють в аналогічних до прикладу 1 умовах у присутності ППГ-1 при мольному співвідношенні концентрацій НК та ПГ – 1 0,2, при незмінній кількості НК. Час реакції – 60хв (табл. 1, п. 4).

Приклад 5. Окиснення ЦГ здійснюють в аналогічних до прикладу 1 умовах у присутності ППГ-2 при мольному співвідношенні НК та ПГ – 1 0,2, при незмінній кількості НК. Час реакції – 60хв (табл. 1, п. 5).

Приклад 6. Окиснення ЦГ здійснюють в умовах, аналогічних до прикладу 1, у присутності лише НК. Час реакції – 40хв (табл. 1, п. 6).

Приклад 7. Окиснення ЦГ здійснюють в аналогічних до прикладу 1 умовах у присутності ППГ-1 при мольному співвідношенні НК та ПГ – 1 0,1 при незмінній кількості НК. Час реакції – 60хв (табл. 2, п. 1).

Приклад 8. Окиснення ЦГ здійснюють в аналогічних до прикладу 1 умовах у присутності ППГ-1 при мольному співвідношенні НК та ПГ – 1 0,25 при незмінній кількості НК. Час реакції – 50хв (табл. 2, п. 2).

Приклад 9. Окиснення ЦГ здійснюють в аналогічних до прикладу 1 умовах у присутності ППГ-1 при мольному співвідношенні НК та ПГ – 1 0,5 при НК. Час реакції – 60хв (табл. 2, п. 3).

Приклад 10. Проводили окиснення ЦГ з використанням суміші 0,0358г етилгексаноату хрому (ЕГХ) (2,60•10⁻³% мас у перерахунку на хром) і 0,0040г ПЕГ-1 як катализатора (мольне співвідношення етилгексаноату хрому / ПГ – 1 0,2) при температурі 413К і тиску 1,0МПа. Час реакції – 30хв, після чого реактор охолоджували і аналізували оксидат на вміст ГПЦГ, ЦОЛ, ЦОН, АК, ДЦГА.

Визначено

ГПЦГ	0,014моль/л	(0,161г),
ЦОЛ	0,085моль/л	(0,844г),
ЦОН	0,257моль/л	(2,520г),
АК	0,058моль/л	(0,851г),
ДЦГА	0,007моль/л	(0,717г)

Конверсія ЦГ – 4,7%, селективність за цільовими продуктами – 83,4%, питома продуктивність по цільових продуктах – 2,09•10⁻² г/(л•с) (табл. 3, п. 1).

Приклад 11. Окиснення ЦГ здійснюють в аналогічних до прикладу 11 умовах у присутності ПЕГ-1 при мольному співвідношенні ЕГХ та ПГ – 1/0,2, при незмінній кількості ЕГХ. Час реакції – 40хв (табл. 3, п. 2).

Приклад 12. Окиснення ЦГ здійснюють в аналогічних до прикладу 11 умовах у присутності ППГ-1 при мольному співвідношенні ЕГХ та ПГ – 1/0,2, при незмінній кількості ЕГХ. Час реакції – 40хв (табл. 3, п. 3).

Приклад 13. Окиснення ЦГ здійснюють в умовах, аналогічних до прикладу 1, у присутності лише ЕГХ. Час реакції – 40хв (табл. 3, п. 4).

Таблиця 1

Окиснення ЦГ у присутності каталітичних систем НК – ПГ Співвідношення НК/ПГ – 1/0,2												
№	ПГ	ПГ, г	t, хв	κ, %	S _{цп} , %	ГПЦГ	ЦОЛ	ЦОН	АК	ДЦГА	ЦОН ЦОЛ	G•10 ² , г/(л•с)
						г						
1	ПЕГ-1	0,0040	50	4,9	82,6	0,395	1,700	1,556	0,749	0,434	0,93	1,27
2	ПЕГ-1	0,0040	60	7,0	80,6	0,244	2,322	2,458	1,377	0,473	1,08	1,44
3	ПЕГ-2	0,0600	50	5,3	81,8	0,310	1,916	1,653	0,890	0,476	0,88	1,35
4	ППГ-1	0,0042	60	7,1	80,3	0,228	2,380	2,467	1,366	0,555	1,06	1,46
5	ППГ-2	0,0102	60	7,0	78,3	0,209	2,349	2,325	1,527	0,560	1,01	1,41
6	–	–	40	4,1	74,1	0,406	1,420	0,774	0,730	0,744	0,56	1,19

Таблиця 2

Окиснення ЦГ у присутності каталітичних систем НК – ПГ [НК] = 5•10 ⁻⁴ моль/л												
№	ШК1 [ППГ-11	ППГ-1, г	t, хв	κ, %	S _{цп} , %	ГПЦГ	ЦОЛ	ЦОН	АК	ДЦГА	ЦОН ЦОЛ	G•102, г/(л•с)
						г						
1	1/0,1	0,0021	80	5,9	78,1	0,215	2,026	1,846	1,260	0,520	0,93	1,21
2	1/0,25	0,0053	50	6,3	80,3	0,365	2,344	1,863	1,320	0,639	0,81	1,63
3	1/0,5	0,0106	60	6,4	74,8	0,241	2,121	1,858	1,565	0,651	0,89	1,26

Таблиця 3

Окиснення ЦГ у присутності каталітичних систем ЕГХ – ПГ Співвідношення ЕГХ/ПГ – 1/0,2												
№	ПГ	ПГ, г	t, хв	κ, %	S _{цп} , %	ГПЦГ	ЦОЛ	ЦОН	АК	ДЦГА	ЦОН ЦОЛ	G•10 ² , г/(л•с)
						г						
1	ПЕГ	0,0040	30	4,7	83,4	0,161	0,844	2,520	0,851	0,717	3,04	2,09
2	ПЕГ	0,0040	40	6,4	81,3	0,186	1,244	3,228	1,271	0,974	2,65	2,08
3	ППГ-1	0,0042	40	6,5	77,4	0,223	1,029	3,060	1,080	0,974	3,03	1,93
4	–	–	40	6,1	74,2	0,236	0,892	2,722	1,212	0,974	3,10	1,74

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71