DOI: 10.15587/2312-8372.2017.118648

УДОСКОНАЛЕННЯ ПРОЦЕСУ ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ

Лудин А. М., Реутський В. В.

1. Вступ

Важливу роль у промисловості займають процеси гомогенно-каталітичного окиснення вуглеводнів. Серед них широкого використання набуло рідиннофазне гомогенно-каталітичне окиснення циклогексану (ЦГ), в ході якого одержують важливу сировину для промислового виробництва поліамідних волокон. Цільовими продуктами окиснення ЦГ є циклогексанол (ЦОЛ), циклогексанон (ЦОН), а також гідропероксид циклогексилу (ГПЦГ), який на подальших стадіях розкладається з утворенням ЦОЛ та ЦОН. Як побічні продукти в цьому процесі утворюються естери, основну частину яких складає дициклогексил адипінат та кислоти, в основному, – адипінова кислота. Також дуже важливим є співвідношення цільових продуктів ЦОН/ЦОЛ. Збільшення виходу ЦОН дозволяє підвищити виробництво цінного мономера – капролактаму.

Промислові процеси окиснення ЦГ з використанням каталізатора – нафтенату кобальту, мають ряд особливостей, серед яких є невисокі показники селективностей за цільовими продуктами та низькі значення конверсії вихідної сировини. Все це тягне за собою енергозатрати на виробництві, що пов’язано з рециркуляцією непрореагованої сировини. Також актуальною залишається проблема неефективного використання побічних продуктів, які переважно спалюють, що веде до підвищення витратних коефіцієнтів виробництва.

Одними з напрямків вирішення даних проблем є створення технології комплексного використання одержаних продуктів окиснення на основі розроблених нових ефективних каталітичних систем, що дасть змогу підвищити селективність процесу. Перспективним є дослідження каталітичних систем на основі органічних солей металів змінної валентності (МЗВ) та їх подальша модифікація шляхом введення добавок різної природи. Отже, проблема створення більш ефективних каталітичних систем, що дозволять підвищити техніко-економічні показники процесу, залишається актуальною.

2. Об’єкт дослідження та його технологічний аудит

Об’єктом даного дослідження є процес окиснення ЦГ. Одним з найбільш проблемних місць в даному процесі є низьке значення конверсії вихідної сировини та невисокі значення селективності за цільовими продуктами при конверсії вище за 4 %. Причиною цього є відсутність сучасних ефективних каталітичних систем, які б могли підвищити названі параметри.

Успішним напрямком в пошуку ефективних каталізаторів для окиснення ЦГ є створення бінарних каталітичних систем з використанням активних кисневмісних добавок та діючого промислового каталізатора – нафтенату кобальту. З ряду кисневмісних сполук для досліджень використовувались кисне-CN-вмісну сполуку – Біс-2 ціанетиловий етер (ТУ 6-09-3583-74), загальна хімічна

формула: $O(CH_2CH_2CN)_2$, скорочена назва – ЦЕЕ.

Для виявлення особливостей впливу даної кисневмісної добавки в складі бінарної каталітичної системи на процес окиснення циклогексану проводився технологічний аудит з метою визначення конверсії сировини, селективності за цільовими продуктами, а також співвідношення утворених продуктів.

Дослідження проводилось на лабораторній установці окиснення циклогексану, реактор для окиснення якої експлуатувався при високих температурах і тисках та виготовлений з нержавіючої сталі Х18Н9Т.

Схема експериментальної лабораторної установки наведена на рис. 1.

Установка працює наступним чином. Технічний кисень з балону 1 через редуктор 2 і вентиль 3 надходить у реактор 5. В реактор попередньо завантажується циклогексан в кількості 100 $см^3$. Починається нагрів за допомогою електричного нагрівача 9. При досягненні в реакторі необхідних технологічних параметрів, а це: температура – 418 К, тиск – 1,0 МПа, починається процес окиснення.

Стабільний температурний режим підтримується силіконовою оливою, що знаходиться у кожуху реактора. Реакційна суміш перемішується магнітною мішалкою 8, а також за допомогою інтенсивного барботування кисню через капіляр 6.

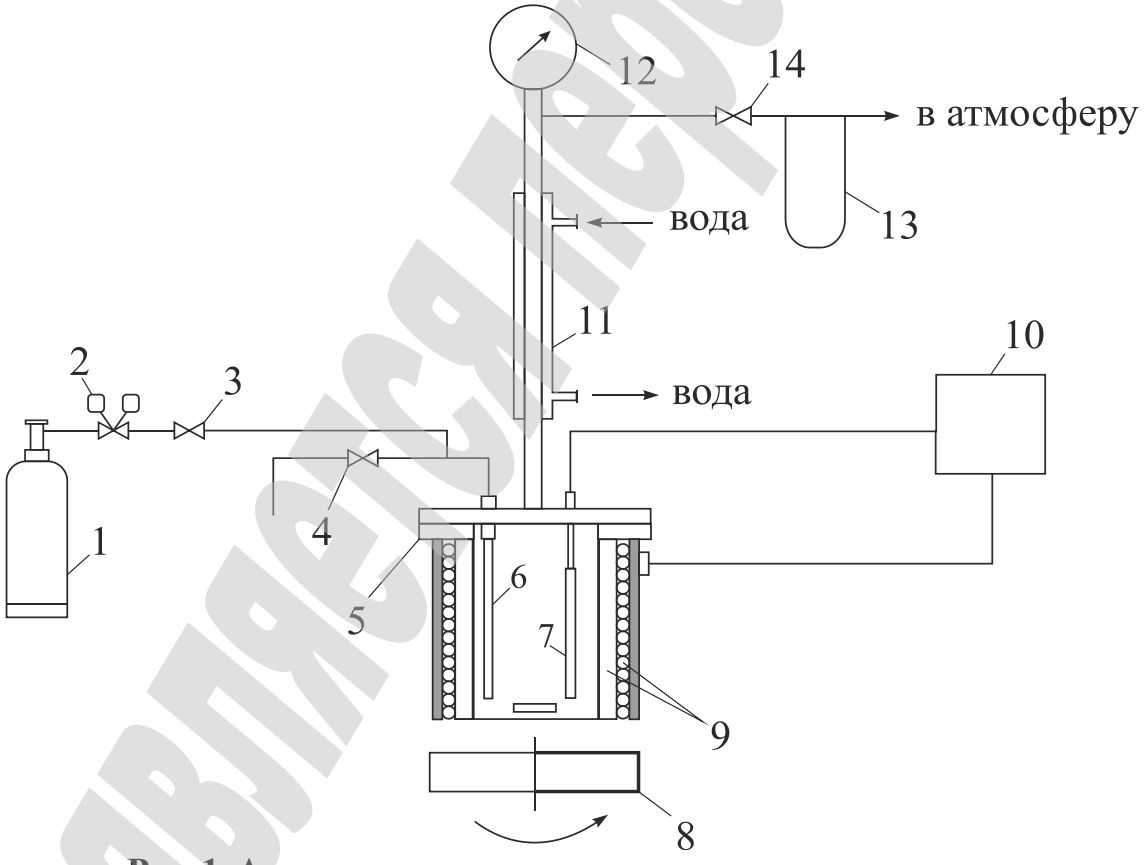

Рис. 1. Автоклавна установка для окиснення циклогексану:
1 – балон з киснем; 2 – редуктор; 3, 4, 14 – вентилі; 5 – реактор для окиснення циклогексану; 6 – термопара; 7 – капіляр для подачі кисню; 8 – магнітна мішалка; 9 – масляна сорочка та електричний нагрівач; 10 – контрольно-вимірюючий пристрій ОВЕН ТРМ-1; 11 – кожухотрубний теплообмінник; 12 – манометр; 13 – дифманометр для вимірювання витрати кисню

НЕ ДОЗВОЛЕНО ПЕРЕДРУКУВАННЯ

Температура в реакторі вимірюється хромель-копелевою термопарою ХК-68 (Україна) 7 та реєструється контрольно-вимірюючим пристроєм ОВЕН ТРМ-1 (Україна) 10. Тиск у системі вимірюється манометром 12, а витрата газу на виході з неї – дифманометром 13.

Для конденсації пари служить зворотний кожухотрубний холодильник 11 з водяним охолодженням. Проба на аналіз відбирається при відкритому вентилі 4 та закритому вентилі 3.

Протягом процесу періодично відбираються проби і проводиться аналіз на концентрації основних продуктів рідиннофазного каталітичного окиснення циклогексану: гідропероксиду циклогексилу (ГПЦГ), циклогексанолу (ЦОЛ), циклогексанону (ЦОН), адипінової кислоти (АК), та дициклогексиладипінату (ДЦА). Концентрації побічних продуктів окиснення циклогексану (зокрема CO, CO_2, нижчих дикарбонових та монокарбонових кислот, циклогексилформіату) не перевищують похибки аналізу і тому не визначаються.

3. Мета та задачі дослідження

Мета дослідження – удосконалення процесу окиснення циклогексану шляхом створення бінарної каталітичної системи [НК:ЦЕЕ] та комплексного використання усіх продуктів окиснення.

Для досягнення поставленої мети є необхідним:

1. Вивчити вплив кисневмісної добавки – Біс-2 ціанетилового етеру в складі бінарної каталітичної системи на основні техніко-економічні показники процесу окиснення циклогексану: конверсію сировини, селективність за продуктами окиснення та співвідношення цільових продуктів.
2. Визначити оптимальне співвідношення компонентів бінарної каталітичної системи [НК:ЦЕЕ].
3. Вивчити вплив бінарної каталітичної системи [НК:ЦЕЕ] на порядок утворення побічних продуктів в процесі окиснення циклогексану та розглянути метод утилізації даних продуктів.

4. Дослідження існуючих рішень проблеми

З літературних джерел є відомою методика проведення лабораторного процесу окиснення циклогексану молекулярним киснем в присутності світла та фотохімічно продукованого трет-бутилгідропероксиду [1]. Недоліком є велика тривалість процесу.

Існує методика окиснення циклогексану в присутності індивідуальних біс-оксованадієвих комплексів, нанесених на силікагелі. Окиснення проводиться при температурі 448К і тиску 10 атм. молекулярним киснем. Недоліками способу, незважаючи на високу селективність за цільовими продуктами, є малий вихід ЦОЛу та ЦОНу, а також часткова втрата активності каталізатора після 20 год роботи [2].

Ряд специфічних властивостей мають каталізатори на основі солей церію. Особливістю окиснення циклогексану в присутності сполук церію є утворення значної кількості ГПЦГ. Але при окисненні ЦГ в присутності солей церію переважно утворюється спирт і співвідношення [ЦОН]/[ЦОЛ] становить 0,37–0,42 [3].

В ролі каталізаторів використовують також оксиди V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo,

Zr та Ce [4]. Досліджено вплив оксиду титану на фотокаталітичне окиснення циклогексану [5, 6]. Дані методи є екологічно чистими та високоселективними, проте є складними для впровадження у промисловості.

В присутності комплексів заліза (III) окиснення проводять за допомогою окислювальних реагентів – перекису водню або трет-бутилового пероксиду [7]. Після 24 год ведення процесу співвідношення [ЦОЛ]/[ЦОН] для процесу окиснення перекисом водню становило 1,5; для трет-бутилового пероксиду – 0,7–1,0. Недоліком методики є тривалість процесу.

Кобальт широко використовується як складова частина каталізаторів процесу окиснення циклогексану. Відомий процес, де для каталізу окиснення циклогексану використовуються кобальтові солі високомолекулярних оксикислот [8].

Також відомо [9], що позитивний вплив на процес окиснення ЦГ проявляють амінокислоти. Оскільки до складу амінокислот входять дві функціональні групи, то амінокислоти проявляють властивості двох класів сполук: карбонових кислот та органічних амінів.

Дослідження бінарних каталізаторів окиснення циклогексану [10, 11] показали, що на параметри процесу значною мірою впливають кисне- та азотовмісні сполуки, які в малих кількостях з каталізатором здатні регулювати селективність продуктів за рахунок утворення проміжних комплексів чи асоціатів. Застосування каталітичних систем, які поряд з нафтенатом кобальту (НК) містять кисневмісні добавки різної природи, є ефективним способом впливу на швидкість та селективність процесів окиснення вуглеводнів різних класів [12].

Аналіз літературних джерел показує, що для вдосконалення процесу окиснення ЦГ є доцільним продовжувати дослідження, спрямовані на пошук нових ефективних каталітичних систем,

5. Методи досліджень

Для одержання коректних результатів, які можна було б порівняти з літературними даними чи промисловими показниками процесу окиснення ЦГ, при проведенні досліджень у якості базового компонента складних каталітичних систем застосовували промисловий каталізатор – нафтенат кобальту (НК).

Так як ефективне окиснення циклогексану відбувається при температурах, які значно перевищують його температуру кипіння (354,7 К), процес рідиннофазного окиснення циклогексану слід проводити, створивши в реакційній системі надлишковий тиск, достатній для підтримання субстрату в рідкій фазі. Процес гомогенно-каталітичного окиснення циклогексану здійснювали в умовах близьких до тих, які використовуються при реалізації промислового процесу, а саме: температура – 418±2 К, тиск 1,0±0,05 МПа. Концентрація каталізатора становила $5{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Аналіз цільових продуктів ЦОЛу та ЦОНу проводили на хроматографі ЛХМ-80 (мод. 3, ГОСТ 24313-80) з детектором за теплопровідністю. Колонка з нержавіючої сталі довжиною 2 м і діаметром 3 мм заповнювалась насадкою, яка містила 10 % поліетиленглікольсебацинату нанесеного на Chromaton N-AW зернистістю 60–100 меш [13]. Концентрацію ЦОЛ і ЦОН визначали методом абсолютного калібрування.

Не для продажу

Концентрацію ГПЦГ визначали йодометричним методом [13].

Вміст карбонових кислот, серед яких основне місце займає адипінова кислота (95–97 %), доцільніше визначати титриметрично, тому що при встановленні їх концентрації за допомогою газохроматографічного аналізу похибка є вищою. Концентрацію кислот у перерахунку на АК визначали за методикою, описаною в [13].

Середній естер (дициклогексиладипінат) добре розчинний у циклогексані, тому при окисненні він накопичується в органічному шарі. Кислий естер у циклогексані розчинний значно гірше, тому його основна кількість знаходиться у водно-кислотному шарі. Вміст ДЦА становить більше, ніж 95 % від загальної кількості естерів. ДЦА аналізували зворотним титруванням за методикою описаною в [13].

6. Результати досліджень

Результати отримані при окисненні циклогексану у присутності каталітичної системи [НК–ЦЕЕ] порівнювалися з тими показниками, які було досягнуто при окисненні циклогексану у присутності індивідуального НК за таких самих умов.

Встановлено вплив природи та поверхневої активності кисневмісної добавки на основні техніко-економічні показники процесу окиснення циклогексану – конверсію ЦГ, селективність за цільовими продуктами (ЦОЛ та ЦОН) та побічними продуктами (ГПЦГ, АК, ДЦА). Помітний вплив досліджуваної добавки до промислового каталізатора НК спостерігається при конверсії вихідної сировини починаючи з К≈2 % (табл. 1).

Таблиця 1

Вплив органічних модифікаторів промислового каталізатора процесу окиснення циклогексану при конверсії К≈2 %.

Т=418 К, Р=1 МПа, [НК]=$5\cdot10^{-4}$ моль/л, [НК]:[ДОБАВКА]=1:1

k, %	S(ГПЦГ), %	S(АК), %	S(ДЦА), %	S(ЦОЛ), %	S(ЦОН), %	Sцп сум, %	[ЦОЛ]/[ЦОН]
1	2	3	4	5	6	7	8
НК							
2,0	18,53	12,48	11,58	40,72	16,69	79,79	2,44
НК–ЦЕЕ							
1,8	23,74	10,64	9,97	36,47	19,18	82,71	1,90
НК							
4,6	5,11	18,58	22,08	36,91	17,32	73,69	2,13
НК–ЦЕЕ							
5,3	6,81	18,81	7,53	41,55	25,29	76,16	1,64
НК							
4,6	5,11	18,58	22,08	36,91	17,32	73,69	2,13
НК–ЦЕЕ							
7,3	1,06	20,30	9,99	35,71	32,94	73,04	1,08

Результати, отримані при даній конверсії, разом із даними при більш глибшому окисненні дають змогу оцінити динаміку процесу та прослідкувати тенденції накопичення продуктів реакції. Вже на початкових стадіях окиснення ЦГ сумарна

селективність за цільовими продуктами в присутності досліджуваної добавки переважала даний показник при окисненні в присутності промислового НК. З побічних продуктів на початковій стадії окиснення спостерігаємо сповільнення реакцій утворення АК та ДЦА і прискорення реакції утворення ГПЦГ, що підтверджує участь добавки в радикально-ланцюгових перетвореннях.

При проходженні реакцій глибшого окиснення ЦГ та досягненні показників конверсії К≈4 % селективність за цільовими продуктами при окисненні в присутності бінарного каталізатора і надалі була вищою за дану селективність при окисненні в присутності НК. На цьому етапі окиснення є дуже помітним зниження кількості утвореного естеру.

Є дуже важливим те, що використання досліджуваної бінарної каталітичної системи дозволяє при показниках конверсії вищих від промислових значень, не втратити високий показник селективності за цільовими продуктами (не менше 73 %). Так, при високих значеннях конверсії, вищих від промислових значень у 2 рази (7,3), в присутності досліджуваного каталізатора можна спостерігати різке сповільнення реакцій утворення побічних ГПЦГ та ДЦА і прискорення реакції утворення АК. Тому при використанні даної добавки в промислових умовах виникає питання утилізації кислот (табл. 1).

З результатів дослідження видно, що співвідношення ЦОЛ/ЦОН зі зростанням конверсії суттєво зменшується при використанні досліджуваної бінарної каталітичної системи в порівнянні з промисловим каталізатором. Проведено дослідження впливу зміни концентрації добавки ЦЕЕ в каталітичній системі [НК–ЦЕЕ] на показники процесу гомогенного рідиннофазного окиснення циклогексану. Для визначення впливу зміни співвідношення компонентів в каталітичній системі на показники процесу, було взято співвідношення як в бік надлишку добавки так і в бік надлишку нафтенату кобальту: [НК:ЦЕЕ]=[1:1], [1:1,5], [1:3], [1:1/2], [1:1/4]. Одержані показники процесу окиснення ЦГ, що відповідають конверсії сировини К≈4 % наведені нижче (табл. 2).

Таблиця 2

Вплив співвідношення компонентів в каталітичній системі на показники процесу окиснення циклогексану. Т=418 К, Р=1 МПа, [НК]=$5\cdot10^{-4}$ моль/л

k, %	С(ГПЦГ), моль/л	С(АК), моль/л	С(ДЦА), моль/л	С(ЦОЛ), моль/л	С(ЦОН), моль/л	Sцп, %	[ЦОЛ]/[ЦОН]	$W\cdot10^4$, моль/(л·с)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
НК								
4,7	0,042	0,029	0,067	0,106	0,057	73,7	2,13	2,29
[НК:ЦЕЕ]=[1:1]								
5,3	0,034	0,093	0,012	0,206	0,125	76,2	1,64	5,4
[НК:ЦЕЕ]=[1:1,5]								
2,8	0,029	0,027	0,033	0,048	0,055	63,9	0,89	2,28
[НК:ЦЕЕ]=[1:3]								
3,6	0,031	0,055	0,034	0,073	0,067	62,4	1,10	4,17
[НК:ЦЕЕ]=[1:1/2]								
3,8	0,030	0,066	0,020	0,086	0,072	66,2	1,20	4,51
[НК:ЦЕЕ]=[1:1/4]								
3,6	0,025	0,040	0,050	0,062	0,054	57,9	1,15	2,94

З огляду одержаних експериментальних даних (табл. 2) встановлено, що зміна співвідношення [НК:ЦЕЕ] в бік збільшення та зменшення вмісту добавки ЦЕЕ призводить до зниження селективності за цільовими продуктами в порівнянні з співвідношенням [НК:ЦЕЕ]=[1:1]. Причому, збільшення вмісту ЦЕЕ в каталітичній системі в 1,5 рази призводить до різкого зниження селективності за ЦОЛ та ЦОН при конверсії циклогексану близькій до промислових значень. Тому можна вже припустити, що співвідношення [НК:ЦЕЕ]=[1:1] є оптимальним для даної каталітичної системи (рис. 2).

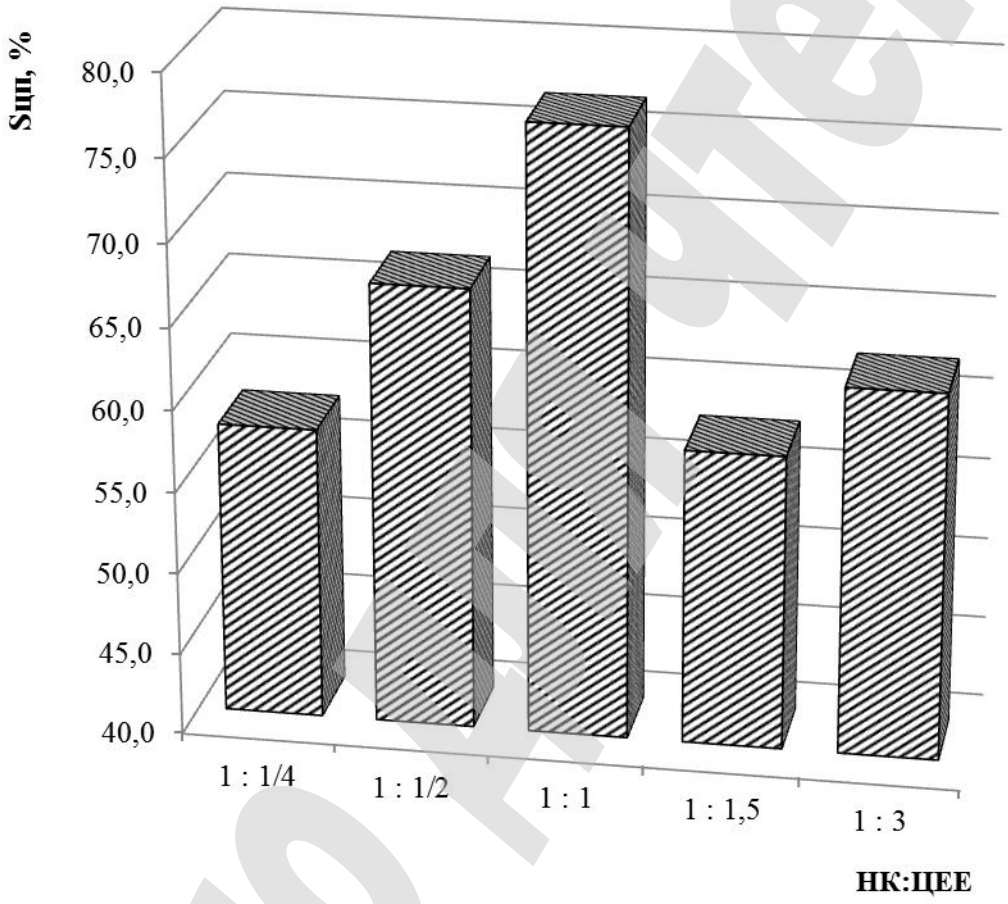

Рис. 2. Залежність селективності за цільовими продуктами від співвідношення компонентів каталітичної системи [НК:ЦЕЕ]. Т=418 К, Р=1,0 МПа, К≈4 %

Тенденції накопичення кислот в оксидаті в присутності добавки ЦЕЕ та індивідуального НК подібні. При низьких значеннях конверсії (К<3 %) суттєвих відмінностей не спостерігаємо. Проте, при досягненні промислових показників (К≈4 %) та вищих – селективності за кислотами суттєво відрізняються в залежності від співвідношення компонентів в каталітичній системі.

Встановлено, що надлишок кисневмісної добавки ЦЕЕ по відношенню до НК призводить до пришвидшення реакцій утворення кислот (рис. 2, криві 5, 6). Зі зниженням вмісту ЦЕЕ відбувається зниження селективності за кислотами. Проте, дане зниження проходить через максимум, що відповідає співвідношенню [НК:ЦЕЕ]=[1:1/2]. Це дає змогу припустити, що бінарна каталітична система є оптимальною для тримання кислоти в процесі окиснення циклогексану,

незважаючи на зниження вмісту ЦОЛ та ЦОН (рис. 3).

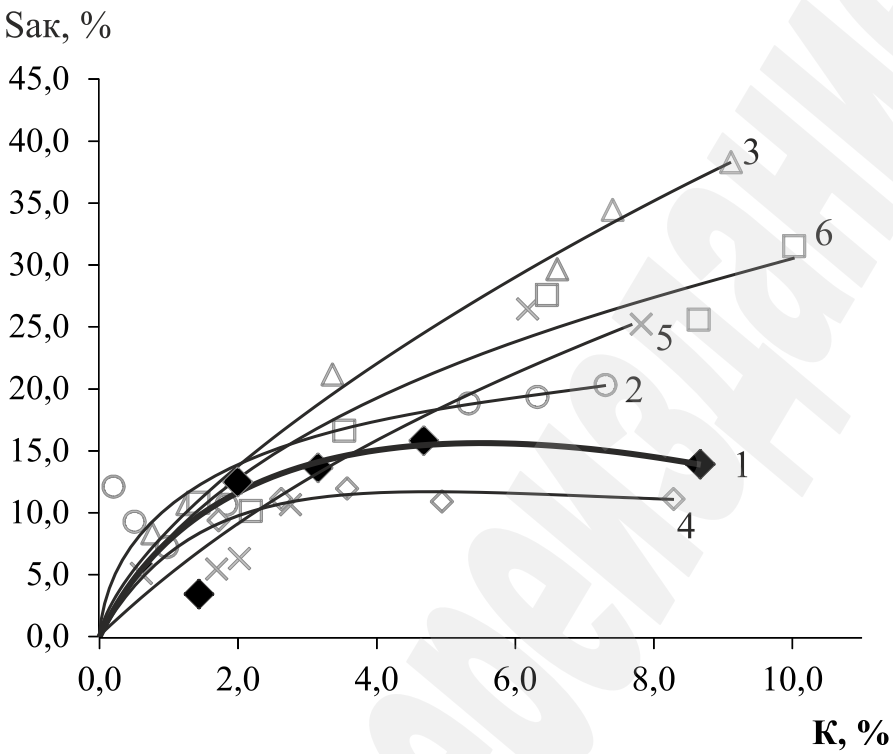

Рис. 3. Залежність селективності за кислотами від співвідношення компонентів в каталітичні системі [НК – ЦЕЕ]. Т=418 К, Р=1,0 МПа.
1 – НК; 2 – [НК:ЦЕЕ]=[1:1]; 3 – [НК:ЦЕЕ]=[1:1/2]; 4 – [НК:ЦЕЕ]=[1:1/4];
5 – [НК:ЦЕЕ]=[1:1,5]; 6 – [НК:ЦЕЕ]=[1:3]

При гомогенно-каталітичному окисненні ЦГ в присутності НК кислоти утворюються, проте їх кількість незначна (Sак=15,8 при конверсії К=4,6 %), і тому в промислових умовах їх нейтралізують лугом та спалюють.

У випадку застосування досліджуваної каталітичної системи кислоти утворюються у значно більшій кількості (Sак=20,3 % при конверсії К=7,3 %). Щоб вдосконалити даний процес та одержати додаткові цінні сполуки, є доцільним застосування комплексного методу використання продуктів окиснення ЦГ. З цієї причини виникає необхідність утилізувати одержані кислоти.

Одним із методів утилізації одержаних кислот є отримання естерів з кислот шляхом їх естерифікації зі спиртом. В подальшому отримані естери можна використати як пластифікатори для полімерів. У випадку естерифікації з нижчими спиртами одержані естери можна розділити за температурою кипіння та використати як сировину для виділення індивідуальних кислот.

Для проведення процесу естерифікації був взятий оксидат отриманий окисненням ЦГ в присутності каталітичної системи [НК–ЦЕЕ] (НК:ЦЕЕ=1:1). Склад продуктів окиснення наведено нижче (табл. 3).

Одержані кислоти з суміші решти продуктів відділяли шляхом вимивали водою. Отриманий водний розчин органічних кислот концентрували шляхом випарювання води. Склад одержаного розчину кислот наведено нижче (табл. 4).

Таблиця 3

Склад продуктів одержаних окисненням циклогексану в присутності бінарної каталітичної системи НК–ЦЕЕ. Т=418 К, Р=1 МПа, [НК]=$5\cdot10^{-4}$ моль/л, [НК]:[ЦЕЕ]=1:1

k, %	С(ГПЦГ), моль/л	С(АК), моль/л	С(ДЦА), моль/л	С(ЦОЛ), моль/л	С(ЦОН), моль/л	[ЦОЛ]/[ЦОН]
11,96	0,026	0,433	0,090	0,177	0,225	0,78
	S(ГПЦГ), %	S(АК), %	S(ДЦА), %	S(ЦОЛ), %	S(ЦОН), %	
	0,24	39,15	8,09	15,98	20,37	

Таблиця 4

Склад водного розчину кислот

С(АК), моль/л	С(ГПЦГ), моль/л	С(ДЦА), моль/л	С(ЦОЛ), моль/л	С(ЦОН), моль/л
0,476	0,001	0,023	0,009	0,014

Проведено естерифікацію водного шару кислот в надлишку н-бутанолу в присутності іонообмінної смоли КУ-2 при температурі кипіння утвореного азеотропу вода–н-бутанол Т=365 К.

Після процесу естерифікації проводили відгонку води та непрореагованого н-бутанолу. Маса одержаної суміш естерів становить m(сум)=4,467 г. Проведено аналіз складу одержаної суміші продуктів, який наведено в табл. 5. Вихід естерів становить n=57,6 %.

Таблиця 5

Склад одержаного кубу етерифікації адипінової кислоти та н-бутанолу при Т=365 К

С(АК), моль/л	С(ГПЦГ), моль/л	С(ДБА), моль/л	С(ЦОЛ), моль/л	С(ЦОН), моль/л
0,090	0,000	0,668	0,000	0,000

Для оцінки ефективності застосування даного методу виконували такий розрахунок. Розрахунок полягав у визначенні кількості одержаних продуктів на 1000 кг проредагованої сировини. Цей показник порівнювали з аналогічним показником для процесу окиснення в присутності індивідуального НК за умови нейтралізації кислот та спалення одержаних адипатів (табл. 6, 7).

Таблиця 6

Кількість одержаних цільових продуктів з 1 т прореагованого циклогексану в присутності нафтенат кобальту НК. Т=418 К, Р=1 МПа, [НК]=$5\cdot10^{-4}$ моль/л

Речовина	Витрачено, кг	Отримано, кг
Циклогексан	1000	–
н-бутанол	–	–
Гідроксид натрію	228	–
ЦОЛ+ЦОН	–	863
Адипати	–	462
Дибутиладипінат	–	–
Сума цільових продуктів (ЦОЛ+ЦОН)	–	863

Тільки для ознайомлення

Таблиця 7

Кількість одержаних цільових продуктів з 1 т прореагованого циклогексану в присутності каталітичної системи НК–ЦЕЕ.
Т=418 К, Р=1 МПа, [НК]=$5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, НК:ЦЕЕ=1:1

Речовина	Витрачено, кг	Отримано, кг
Циклогексан	1000	–
н-бутанол	417	–
Гідроксид натрію	31	–
ЦОЛ + ЦОН	–	860
Адипати	–	69
Дибутиладипінат	–	727
Сума цільових продуктів*	–	1587

Примітка: *– суміш ЦОЛ, ЦОН та естеру, що отриманий естерифікацією адипінової кислоти та н-бутанолу.

Таким чином, при окисненні 1 т циклогексану при застосуванні промислового каталізатора – НК, було отримано m(ЦОЛ,ЦОН,АК)=863 кг суміші ЦОЛ, ЦОН та адипінової кислоти, на нейтралізацію якої пішло m(NaOH)=228 кг гідроксиду натрію (табл. 6). А при окисненні ЦГ в присутності бінарної каталітичної системи НК–ЦЕЕ (1:1) отримано m=860 кг суміші ЦОЛ та ЦОН, дибутиладипінату m=727 кг та m=69 кг адипатів (табл. 7). Порівнявши отримані дані бачимо, що кількість одержаної суміші ЦОЛ та ЦОН в обох випадках практично рівні. Проте, в присутності НК–ЦЕЕ отримано більше кислот, які використано як сировину для одержання додаткової кількості цільових продуктів, а саме дибутиладипінату.

Отже, запропонований метод комплексного використання продуктів окиснення циклогексану дає можливість отримати додаткову кількість цільових продуктів шляхом більш корисного використання одержаних кислот, які в промислових умовах нейтралізують та спалюють.

7. SWOT-аналіз результатів досліджень

Strengths. Серед сильних сторін цього дослідження необхідно відмітити одержані результати по оптимальних параметрах процесу окиснення циклогексану в присутності нової бінарної каталітичної системи на основі існуючого каталізатора та активної кисневмісної добавки. Використання одержаних даних дозволить удосконалити цей процес шляхом підвищення глибини перетворення сировини. Дуже важливим є запропонований метод використання кислот, які до цього часу спалювалась, для проведення процесу їх естерифікації. Це дозволить вирішити задачу одержання додаткових кількостей продуктів окиснення циклогексану з комплексним використанням їх в народному господарстві, в результаті чого знижуються витратні коефіцієнти по сировині, а значить і собівартість продукції.

Weaknesses. Слабкі сторони цього дослідження полягають у цьому, що дещо зростає апаратоємність виробництва, незначно збільшуються витрати на закупівлю додаткової сировини для приготування бінарного каталізатора.

Opportunities. Додаткові можливості, що забезпечують досягнення мети дослідження полягають у пошуку інших активних добавок для створення ефективних бінарних каталітичних систем. Може бути досліджений ряд інших кис-

невмісних сполук, які можуть проявляти більший позитивний вплив на процес окиснення циклогексану. Також є можливим другий напрямок, який полягає у економічних розрахунках прибутку від впровадження даного способу удосконалення процесу окиснення на підприємстві.

Threats. Складнощі впровадження даних результатів можуть бути пов'язаними з двома факторами.

Перший з них – це менеджмент компаній, які експлуатують дані процеси. Тривалі зупинки технологічних установок, вкладення коштів на купівлю додаткових матеріалів, відсутність миттєвого високого результату можуть стати гальмуючим фактором для керівництва таких компаній.

Другий фактор – мінливі закони щодо економічної сфери українського виробництва.

8. Висновки

1. Встановлено позитивний вплив кисневмісної добавки на основні техніко-економічні показники процесу окиснення циклогексану – селективність за продуктами окиснення та співвідношення цільових продуктів. Селективність за цільовими продуктами зростає на 3–4 % в порівнянні з окисненням на промисловому каталізаторі і зберігається максимальною – 73 % при конверсії. Це в два рази перевищує конверсію в промислових умовах – 7,3 %. При використанні досліджуваної бінарної каталітичної системи співвідношення цільових продуктів в порівнянні з промисловим каталізатором зменшується з 2,44 до 1,08 в сторону утворення циклогексанону.

2. Досліджено, що співвідношення компонентів бінарної каталітичної системи [НК:ЦЕЕ]=[1:1] є оптимальним для їх використання у процесі окиснення циклогексану.

3. Встановлено, що в присутності досліджуваної бінарної каталітичної системи при конверсії вище за 4 %, зростає кількість утворених кислот до 20,3 %. В зв'язку з цим запропоновано метод утилізації одержаних кислот шляхом їх естерифікації зі спиртом. Розраховано кількість цільових продуктів при здійсненні даного методу, яка становить 1587 кг, тоді як при традиційному процесі окиснення циклогексану ця кількість становить 863 кг.

Література

1. Li, G. Photooxidation of cyclohexane and cyclohexene in BaY [Text] / G. Li, M. Xu, S. C. Larsen, V. H. Grassian // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2003. – Vol. 194, No. 1–2. – P. 169–180. doi:10.1016/s1381-1169(02)00518-6

2. Mishra, G. S. Selective single-pot oxidation of cyclohexane by molecular oxygen in presence of bis(maltolato)oxovanadium complexes covalently bonded to carbamated modified silica gel [Text] / G. S. Mishra, A. J. L. Pombeiro // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2005. – Vol. 239, No. 1–2. – P. 96–102. doi:10.1016/j.molcata.2005.05.035

3. Yao, W. Liquid oxidation of cyclohexane to cyclohexanol over cerium-doped MCM-41 [Text] / W. Yao, Y. Chen, L. Min, H. Fang, Z. Yan, H. Wang, J. Wang // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2006. – Vol. 246, No. 1–2. – P. 162–166. doi:10.1016/j.molcata.2005.10.029

4. Hettige, C. Cyclohexane oxidation and carbon deposition over metal oxide catalysts [Text] / C. Hettige, K. R. R. Mahanama, D. P. Dissanayake // Chemosphere. –

2001. – Vol. 43, No. 8. – P. 1079–1083. doi:10.1016/s0045-6535(00)00195-8

5. Du, P. Selective photo(catalytic)-oxidation of cyclohexane: Effect of wavelength and TiO2 structure on product yields [Text] / P. Du, J. Moulijn, G. Mul // Journal of Catalysis. – 2006. – Vol. 238, No. 2. – P. 342–352. doi:10.1016/j.jcat.2005.12.011

6. Teramura, K. Photo-oxidation of cyclohexane over alumina-supported vanadium oxide catalyst [Text] / K. Teramura, T. Tanaka, T. Yamamoto, T. Funabiki // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2001. – Vol. 165, No. 1–2. – P. 299–301. doi:10.1016/s1381-1169(00)00417-9

7. Carvalho, N. Cyclohexane oxidation catalyzed by mononuclear iron(III) complexes [Text] / N. Carvalho, A. Hornjr, O. Antunes // Applied Catalysis A: General. – 2006. – Vol. 305, No. 2. – P. 140–145. doi:10.1016/j.apcata.2006.02.053

8. Nowotny, M. Increasing the ketone selectivity of the cobalt-catalyzed radical chain oxidation of cyclohexane [Text] / M. Nowotny, L. N. Pedersen, U. Hanefeld, T. Maschmeyer // Chemistry. – 2002. – Vol. 8, No. 16. – P. 3724–3731. doi:10.1002/1521-3765(20020816)8:16<3724::aid-chem3724>3.0.co;2-w

9. Ludyn, A. M. The impact of amino acids on cyclohexane oxidation [Text] / A. M. Ludyn, V. V. Reutskyy // Bulletin of the Lviv Polytechnic National University. Series of Chemistry, Materials Technology and Their Application. – 2016. – Vol. 841. – P. 108–112.

10. Reutskyy, V. Okysnennia tsykloheksanu v prysutnosti bahatoatomnykh spyrtiv [Text] / V. Reutskyy, O. Ivashchuk, S. Mudryi, O. Suprun // Materialy mizhnarodnoi naukovoi konferentsii, prysviachenoi 100-richchiu vid dnia narodzhennia profesora Dmytra Tolopka «Aktualni problemy khimii ta tekhnolohii orhanichnykh rechovyn (APCTOS)», Lviv, Ukraine, November 6–8, 2012. – Lviv: Vydavnytstvo Lvivskoi politekhniky, 2012. – P. 24.

11. Christopher, R. Oxidation of Cyclohexane by Transition Metal Oxides on Zeolites [Text] / R. Christopher, R. Riley, E. N. Montgomery, N. N. Megally, A. J. Gunn, L. S. Davis // The Open Catalysis Journal. – 2012. – Vol. 5, No. 1. – P. 8–13. doi:10.2174/1876214x01205010008

12. Novye kataliticheskie kompozitsii dlia selektivnogo okisleniia uglevodorodov na osnove soedinenii metalov peremennoi valentnosti i katalizatorov mezhfaznogo perenosa [Text] // Tezisy dokladov 7-go Neftehimicheskogo simpoziuma. – Kyiv, 1990. – 230 p.

13. Reutskyy, V. V. Kataliticheskoe okislenie tsiklogeksana v akusticheskom pole [Text]: PhD thesis / V. V. Reutskyy. – Lviv, 1988. – 119 p.

НЕ ДЛЯ ПУБЛІКАЦІЇ