

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

На правах рукопису

МВЛЬНИК  
СТЕПАН РОМАНОВИЧ

УДК 661.715.09

**ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСІВ РІДИННОФАЗНОГО  
ОКИСЛЕННЯ АЛКЛАРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДІВ**

05.17.04 - Технологія продуктів органічного синтезу

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Львів - 1995

1. 2  
5.04/05

АВ 33, 418

ЛННБ України ім.В.Стефаніка

Дисертація



00761629 (V)

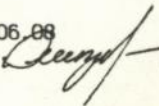
Робота виконана на кафедрі токсичного синтезу Державного університету "Львівська політехніка"

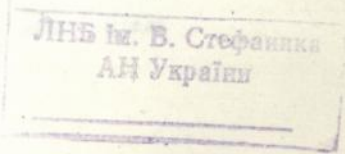
- Науковий керівник: - Заслужений діяч науки і техніки України, академік АН України, доктор технічних наук, професор Мокрий Євген Миколайович
- Науковий консультант: - кандидат хімічних наук, доцент Реутський Віктор Володимирович
- Офіційні опоненти: - доктор хімічних наук, професор, Лауреат Державної премії України Опейда Йосип Олексійович
- доктор хімічних наук, професор Левуш Сергій Сидорович
- Провідна установа - ВАТ Бориславський НДІ "Синтез"

Захист відбудеться "15" грудня 1995 р. о 15<sup>00</sup> на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 04.06.08 при Державному університеті "Львівська політехніка" за адресою: 290046, Львів-13, пл.Св.Юра 3/4, корп.8, ауд.339.

З дисертацією можна ознайомитися в науково-технічній бібліотеці Державного університету "Львівська політехніка" (вул. Професорська, 1)

Автореферат розіслано "14" листопада 1995 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради Д 04.06.08 доктор хімічних наук, професор  В.М. Жижневський



## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Виробництво ароматичних карбонових кислот окисленням алкілароматичних вуглеводнів є однією з основних стадій одержання мономерів та налівпродуктів для процесів синтезу полімерних матеріалів, барвників, пластифікаторів та інших цінних речовин. Промислові процеси окислення алкіларенів у середовищі субстрату характеризуються відносно низькими швидкостями перебігу та продуктивністю. Тому проблема створення нових високоактивних ініціюючих та каталітичних систем з метою покращення їх техніко-економічних показників, незважаючи на численні дослідження в даній галузі, продовжує залишатися актуальною.

Робота виконана згідно плану НДР кафедри технології основного органічного та нафтохімічного синтезу ДУ "Львівська політехніка" за темою "Теоретичні основи створення високоефективних ініціюючих та каталітичних систем для процесів селективних перетворень органічних сполук" (проект ДКНТ "Вивчення механізму дії ультразвуку в процесах окислення органічних сполук" тема ДК/Ф-37.М, 1993-1995 рр.).

Важливість та актуальність роботи підтверджується її внесенням до Програми Європейської Асоціації звукохімії та в Координаційні плани НАН України в розділі "Хімічна кінетика, будова і реакційна здатність" та "Ультразвук". Робота виконана при сприянні Міжнародного Наукового Фонду Дж. Сороса (наукова програма "Вивчення впливу ультразвукових коливань на каталітичну активність і структуру каталітичних систем в процесах окислення органічних сполук" (1994 - 1995 рр., грант N UCS000).

**Мета роботи.** Пошук та розробка нових високоефективних каталітичних систем для інтенсифікації процесів рідиннофазного окислення алкілароматичних вуглеводнів.

**Наукова новизна.** Систематично досліджено вплив енергії ультразвукових (УЗ) коливань на кінетичні закономірності та склад продуктів рідиннофазного окислення толуолу та п-ксилолу. Визначено швидкості звукохімічних реакцій та вивчено залежність ефективності дії УЗ від температури та тиску в реакційній системі.

Досліджено вплив солей, перфторованих сульфокислот (СРЕССК) на кінетику утворення і склад продуктів рідиннофазного гомогенно-каталітичного окислення алкілароматичних вуглеводнів. Досліджено закономірності каталітичної дії перфторсполук (оксану, хромоксану, фтороксану, аміноксану, амінатоксану), її залежність від концентрації,

молекулярної маси, природи СПКСК та співвідношення концентрацій ацетат кобальту : СПКСК.

Вивчено вплив складних каталітичних систем на основі солей металів змінної валентності (МЗВ) та краун-ефірів на склад продуктів та швидкість рідиннофазного окислення метилбензолів. Встановлено закономірності перебігу процесу окислення толуолу та п-ксилолу залежно від складу та співвідношення компонентів каталітичної системи.

**Практична цінність роботи.** Розроблено нові ініціючі та каталітичні системи на основі ацетату кобальту і краун-ефірів або амінатоксану, застосування яких дозволяє покращити техніко-економічні показники процесів рідиннофазного окислення алкілароматичних вуглеводнів за рахунок підвищення продуктивності процесу та селективності утворення цільових продуктів - ароматичних карбонових кислот.

Запропоновані системи, порівняно з промисловим каталізатором - ацетатом кобальту, дозволяють збільшити продуктивність процесу по бензойній кислоті на 11-12%, а по п-толуїловій - на 29-35%, при вищій селективності утворення кислот - відповідно на 2-4% та 3-10%.

Визначено оптимальні умови окислення толуолу та п-ксилолу в присутності вищевказаних каталізаторів, які забезпечують максимальну продуктивність процесу по ароматичній карбоновій кислоті.

Перевірка результатів досліджень, проведена у ВАТ Бориславський НДІ "Синтез", підтвердила ефективність запропонованих каталітичних систем та доцільність їх промислового впровадження.

**Апробація роботи.** Основні положення дисертації доповідалися на 1-ому Світовому конгресі з ультразвуку (Берлін, Німеччина, 1995р.); на 3-ому та 4-ому Європейських симпозиумах акуохімії (Фігейра да Фоза, Португалія, 1993р. та Бланкенберг, Бельгія, 1994р.); на 2-ій Міжнародній конференції "Кінетика радикальних жидкофазних реакцій" (Каазь, Росія, 1995р.); на 17-ій Українській конференції з органічної хімії (Харків, 1995р.); на науковій конференції "Проблеми органічного синтезу" (Львів, 1994р.); а також на щорічних науково-технічних конференціях Державного університету "Львівська політехніка" (Львів, 1992-1994рр.).

**Публікації.** Основний зміст роботи викладений у 3 статтях та 6 тезах Міжнародних та Республіканських конференцій.

**Автор захищає:** експериментальні дані про кінетичні закономірності впливу ультразвуку (УЗ) на автоокислення та гомогенно-каталітичне окислення толуолу і п-ксилолу;

- результати дослідження закономірностей окислення толуолу та п-ксилолу в присутності бінарних каталітичних систем на основі ацетату кобальту та солей перфторованих сульфокислот;

- дані про вплив складних каталізаторів: ацетат кобальту - діаміно-18-краун-6 і ацетат кобальту - дибензо-18-краун-6 - на процес окислення толуолу та п-ксилолу;

- каталітичні системи ацетат кобальту - краун-ефір (амінатоксія) для процесів одержання ароматичних карбонових кислот рідинно-фазним окисленням толуолу та п-ксилолу.

Об'єм та структура дисертації: Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків та додатків. Дисертація викладена на 124 сторінках друкованого тексту, містить 23 таблиці і 33 рисунки. Список цитованої літератури складає 132 найменування.

Вклад автора в розробку наукових результатів, що зносяться на захист, є основним.

### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У першому розділі дисертації на основі літературних даних розглянуто основні проблеми механізму рідиннофазного автоокислення та гомогенно-каталітичного окислення органічних речовин і алкілароматичних вуглеводнів зокрема. Проаналізовано існуючі каталітичні та ініціюючі системи процесів окислення метилбензолів до ароматичних карбонових кислот, вказано на їх недоліки та переваги. Виходячи з вищевизначеного, сформульовано мету і напрямки досліджень.

У другому розділі наведено методики проведення експериментів і аналізів продуктів рідиннофазного окислення толуолу та п-ксилолу.

Окислення толуолу проводили при температурі 413-438 K та тиску 0.3-1.1 МПа, п-ксилолу - при 383-403 K і 0.1 МПа. Ультразвукові коливання частотою 22 кГц в реакційному середовищі створювали за допомогою генератора УЗДН-2Т. При проведенні експериментів як базовий компонент складної каталітичної системи та як каталізатор звукохімічного окислення толуолу і п-ксилолу застосовували один із традиційних промислових каталізаторів - ацетат кобальту. Пероксидні сполуки та кислоти аналізували титриметрично, нейтральні продукти - альдегіди і спирти - за допомогою газо-рідинної хроматографії.

Описано методи очистки реактивів, встановлено фізико-хімічні характеристики реагентів і реперів для хроматографічного аналізу. У розділі також наведено схеми експериментальних установок для рідин-

нофазного окислення толуолу та п-кілолу і описана методика обробки експериментальних даних.

У третьому розділі наведено результати вивчення впливу УЗ на рідиннофазне автоокислення та гомогенно-каталітичне окислення алкілароматичних вуглеводнів.

Застосування УЗ дозволяє збільшити швидкість автоокислення толуолу у 1.1-3.3 рази, п-кілолу - у 1.2-2.7 рази. Характер кінетичних кривих нагромадження продуктів звукохімічного окислення алкіларенів, як і якісний склад продуктів, практично не змінюється. Водночас, під дією УЗ коливань зменшується селективність утворення пероксидних сполук і зростає селективність утворення ароматичних альдегідів (табл.1). Поряд з цим, УЗ сприяє додатковому утворенню інгібіторів процесу, зокрема фенолів, внаслідок чого відбувається різке зменшення швидкості звукохімічного окислення толуолу при 433К після досягнення конверсії 1.5-2.1% та зростання тривалості індукційного періоду звукохімічного окислення п-кілолу, порівняно з відповідними показниками автоокислення вуглеводнів без УЗ.

Таблиця 1

Залежність складу продуктів та швидкості автоокислення толуолу від тиску. Температура 433 К.

Тиск, МПа	Час, хв	Конверсія %	Селективність, %				W*10 <sup>6</sup> , моль/л*с
			ПО	БК	БА	БС	
без ультразвуку							
0.60-	90	0.23	45.8	4.0	41.1	9.1	0.40*
1.10	180	1.64	32.7	14.0	37.6	15.6	1.45*
в полі УЗ хвиць							
0.60	60	0.22	50.0	1.7	43.5	4.8	0.57
	150	1.75	28.5	15.9	40.6	17.0	1.83
0.70	60	0.25	42.4	1.7	51.6	4.3	0.65
	150	1.79	28.8	14.8	39.8	16.6	1.87
0.85	60	0.27	43.9	1.5	46.8	7.8	0.71
	150	1.79	28.1	14.8	40.4	16.7	1.87
0.90	60	0.23	34.0	1.3	54.3	10.4	0.82
	150	1.80	25.7	14.8	42.4	17.1	1.88
1.00	75	0.27	47.9	2.2	43.9	6.0	0.56
	180	1.72	29.9	14.1	41.3	14.7	1.50
1.10	75	0.28	46.4	1.6	48.3	3.7	0.60
	180	1.63	28.0	14.0	43.0	15.0	1.42

\* - в межах тиску від 0.6 до 1.1 МПа не змінюється.

БК - бензойна кислота, БА - бензальдегід, БС - бензилловий спирт, ПО - пероксиди, відповідно.

Використання енергії акустичних коливань дозволяє підвищити швидкість гомогенно-каталітичного окислення толуолу в 1.35-1.95, п-ксилолу - в 1.10-1.12 рази (табл.2). Селективність утворення бензойної і п-толуїлової кислот в полі УЗ хвиль у діапазоні конверсії вуглеводнів від 2 до 10+20% на 2-5% вища, ніж відповідна при окисленні толуолу і п-ксилолу без УЗ.

Ефективність впливу УЗ коливань на процеси автоокислення і гомогенно-каталітичного окислення метилбензолів залежить від умов їх проведення, зокрема - від температури і тиску в реакційній системі.

При автоокисленні толуолу та п-ксилолу з підвищенням температури вплив УЗ на швидкість процесу зменшується (рис.1).

Швидкість автоокислення толуолу без УЗ в інтервалі 0.6-1.1 МПа не залежить від тиску та становить  $5.1 \cdot 10^{-6}$  моль/л\*с - при 423 К та  $1.4 \cdot 10^{-5}$  моль/л\*с - при 433 К. Крива залежності швидкості звукохімічного окислення толуолу від тиску має екстремальний характер, який при нижчій температурі (423 К) виражений більш яскраво, що узгоджується з характером залежності ефективності УЗ дії від темпера-

Таблиця 2

Залежність складу продуктів та швидкості каталітичного окислення толуолу і п-ксилолу від температури.

Темп. К	УЗ	Час, хв	Конверсія %	Селективність, %			W*10 <sup>4</sup> , моль/л*с
				К	А	С	
Окислення толуолу. Тиск 0.4 МПа, [Co(OAc) <sub>2</sub> ]=1*10 <sup>-3</sup> моль/л							
412	-	120	6.903	53.5	28.9	17.6	2.19
413	УЗ	180	7.247	63.6	25.2	11.2	1.38
423	-	61	6.499	53.5	28.9	17.6	4.67
423	УЗ	70	6.726	59.2	28.6	11.9	3.67
433	-	30	6.338	47.6	30.5	21.9	5.19
433	УЗ	35	5.904	46.6	31.1	22.3	7.15
438	-	20	5.606	44.3	35.2	20.5	4.54
438	УЗ	35	5.244	41.1	32.8	26.3	8.89
Окислення п-ксилолу. Тиск 0.1 МПа, [Co(OAc) <sub>2</sub> ]=1*10 <sup>-3</sup> моль/л							
383	-	160	8.656	40.0	38.4	21.6	1.42
393	УЗ	180	8.798	46.1	38.1	15.8	1.58
393	-	75	7.902	36.2	37.2	26.6	2.83
393	УЗ	75	8.430	41.2	35.8	23.0	3.02
403	-	40	8.477	38.7	37.2	24.1	4.22
403	УЗ	40	9.290	43.7	32.6	23.7	4.18

К - бензойна або п-толуїлова кислота; А - бензойний або п-толуїловий альдегід; С - бензилловий або п-толуїловий спирт, відповідно.

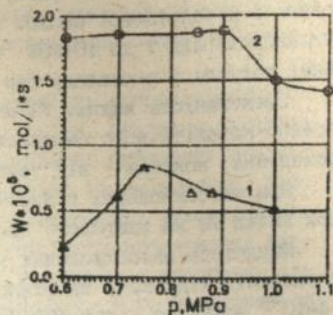
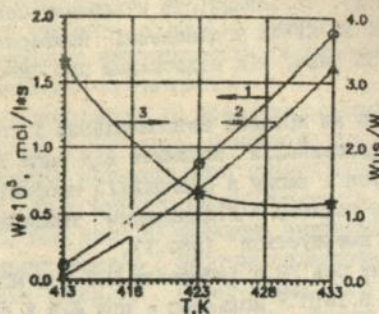


Рис.1. Залежність швидкості автоокислення толуолу від температури.

1- в полі УЗ хвиль; 2- без УЗ;  
3-  $W_{us}/W$ . Тиск 0.75 МПа.

Рис.2. Залежність швидкості звукохімічного окислення толуолу від тиску.

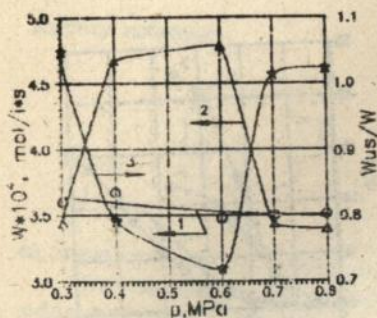
Температура: 1-423 К, 2- 433 К.

тури процесу (рис.2).

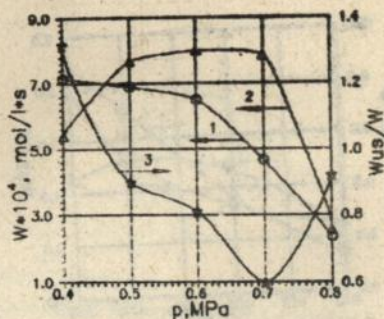
Швидкість реакції гомогенно-каталітичного окислення (рис.3) та величина граничної конверсії толуолу, при досягненні якої відбувається гальмування процесу, як в полі акустичних коливань, так і без УЗ, залежать від температури, тиску і концентрації каталізатора. Підвищення тиску понад певну величину веде до гальмування окислення вуглеводню та до зменшення його граничної конверсії, внаслідок дезактивації каталізатора побічними продуктами реакції.

Збільшення швидкості гомогенно-каталітичного окислення толуолу під дією акустичних коливань, порівняно з його окисленням без УЗ, відбувається при тиску, близькому до критичного в реакційній системі (рис.3), зокрема - при 0.3 МПа (температура 423 К) та 0.4 МПа (433 К). При вищому тиску швидкість звукохімічного каталітичного окислення толуолу нижча (крива 1), ніж швидкість його окислення без УЗ (крива 2). З підвищенням тиску вплив УЗ на швидкість та склад продуктів окислення також змінюється залежно від глибини перебігу і температури процесу.

З підвищенням температури вплив УЗ на гомогенно-каталітичне окислення алкілароматичних вуглеводнів, як правило, зростає, що підтверджується зміною співвідношень швидкостей звукохімічного



а



б

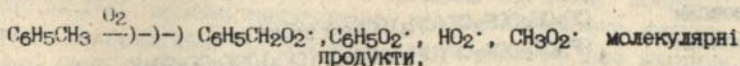
Рис.3. Залежність швидкості гомогенно-каталітичного окислення толуолу від тиску.

1- в полі УЗ хвиль; 2- без УЗ; 3-  $W_{УЗ}/W$ . Температура: а) 423 К; б) 433 К.  $[Co(OAc)_2] = 3 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

окислення толуолу та його окислення без УЗ (рис.3 а,б; крива 3). Зокрема, при тиску 0.4 МПа в інтервалі температур від 413 до 438 К величина цього співвідношення збільшується від 0.6 до 2.0 (рис.4).

При вивченні впливу умов проведення процесу на звукохімічне гомогенно-каталітичне окислення толуолу виявлено, що, за певних умов, УЗ також дозволяє підвищити більш, ніж на 5% граничну конверсію толуолу без збільшення концентрації каталізатора (рис.5). Проте, при підвищенні температури до 433 К гранична конверсія вуглеводню в полі УЗ хвиль, навпаки, нижча, що узгоджується з висновком про збільшення ефективності дії УЗ з підвищенням температури процесу в досліджуваному її інтервалі.

Механізм УЗ дії в процесах окислення алкілароматичних вуглеводнів пов'язується з додатковим генеруванням вільних радикалів за схемою:



про що свідчать збільшення швидкостей автоокислення п-ксилолу і толуолу в полі УЗ коливань та прискорююча дія ультразвуку на генеру-

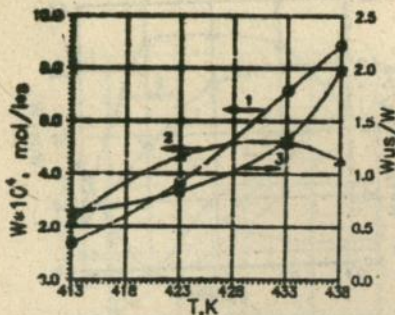


Рис.4. Залежність швидкості гомогенно-каталітичного окислення толуолу від температури.

1- в полі УЗ хвиль; 2- без УЗ;  
3-  $W_{y3}/W$ . Тиск 0.4 МПа.  
[Co(OAc)<sub>2</sub>] =  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

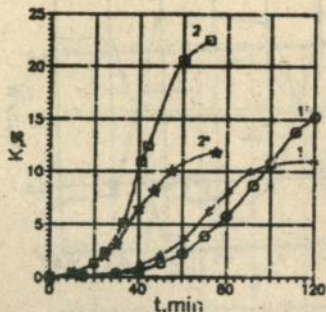


Рис.5. Вплив УЗ на граничну конверсію толуолу при його каталітичному окисненні.

1,2- без УЗ, 1',2'- в полі УЗ хвиль. Температура: 1- 423 К, 2- 433 К. Тиск 0.7 МПа  
[Co(OAc)<sub>2</sub>] =  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

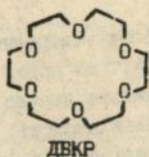
вання інгібіторів окислення фенольного типу. Водночас зменшення швидкості звукохімічного каталітичного окислення метилбензолів на початковій стадії реакції та одночасне її зростання в розвинутому процесі, а також аміни, які відбуваються з селективністю утворення продуктів реакції та особливості впливу УЗ на граничну конверсію толуолу вказують на те, що його роль в процесах гомогенно-каталітичного окислення алкілароматичних вуглеводнів пов'язана зі амінами закономірностей перетворень комплексів каталізатор - інтермедіат.

У четвертому розділі дисертації наведено результати дослідження впливу добавок солей перфторованих сульфокислот та краун-ефірів на гомогенно-каталітичне окислення толуолу та п-ксилолу. Вивчено вплив добавок калієвих і азотвмісних СПБК:

- оксан -  $CF_3CF_2OCF_2SO_3K$
- хромоксан -  $CF_3CF_2OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_3K$
- фтороксан -  $CF_3CF_2OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_3K$
- аміноксан -  $CF_3CF_2OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2NH_2$
- амінатоксан -  $(CF_3CF_2OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2)[N(C_2H_5)_4]$

і діаміно-18-крауну-6 (ДАКР) та дибензо-18-крауну-6 (ДБКР) до

ацетату кобальту:



на швидкість реакції і склад продуктів окислення.

Під час проведення досліджень аминували як концентрацію ацетату кобальту, так і величину співвідношення  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  : краун-ефір (СПЖСК).

Добавки калійвмісних СПЖСК та аміноксану на початковій стадії на швидкість окислення толуолу не впливають, а у розвинутому процесі навіть дещо її зменшують (табл.3). Збільшення довжини ланцюга перфторополуки веде до зростання швидкості окислення толуолу в ряді оксає < хромоксан < фтороксан.

Найбільший вплив на швидкість окислення толуолу виявляють системи, які містять у своєму складі амінатоксан і діаміно-18-краун-6. При їх застосуванні значно зменшується тривалість індукційного періоду процесу та змінюються закономірності нагромадження продуктів окислення. Активуюча дія добавок амінатоксану та ДАКР виявляється вже на ранніх стадіях окислення толуолу (конверсія 0.5-1.5%). Це підтверджується збільшенням швидкості реакції в 1.2-1.3 рази в присутності амінатоксану та майже в 2 рази в присутності крауну, а також змінями, що відбуваються у селективностях утворення продуктів окислення. Швидкість окислення толуолу в розвинутому процесі (конверсія вуглеводню 5-20%) в присутності добавок амінатоксану та ДАКР зростає на 13-17% та 15-20%, відповідно.

Введення в каталітичну систему вищезказаних сполук не змінює якісний склад продуктів окислення толуолу та п-ксилолу, але впливає на кількісні співвідношення між ними. Зокрема, в присутності каталітичної системи  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  - СПЖСК у широкому інтервалі конверсії толуолу на 2-4% зростає селективність утворення бензойної кислоти, порівняно з відповідною при окисленні, каталізованому лише ацетатом кобальту (табл.3).

На відміну від каталітичного окислення толуолу, добавки амінатоксану до ацетату кобальту при окисленні п-ксилолу практично не впливають на швидкість процесу та незначно підвищують селективність утворення п-толуїдової кислоти. Використання каталітичної системи

$\text{Co}(\text{OAc})_2$  - ДАКР, порівняно з каталізом лише ацетатом кобальту, дозволяє на 11-16% збільшити швидкість окислення п-ксилолу, а добавки ДАКР і ДБКР до ацетату кобальту зумовляють збільшення швидкості нагромадження п-толулової кислоти на 15-35%.

Під дією добавок краун-ефірів селективність утворення п-толулової кислоти зростає майже на 3-10% (табл.3), що поряд із збільшенням швидкості окислення вуглеводню дозволяє значно підвищити продуктивність процесу по ароматичній карбоновій кислоті.

Ефективність застосування бінарних каталізаторів у процесах гомогенно-каталітичного окислення алкілароматичних вуглеводнів залежить як від абсолютних значень концентрацій ацетату кобальту та краун-ефірів або СЛЖСК, так і від їх співвідношення. Зміна цього співвідношення впливає як на швидкість процесу окислення толуолу та п-ксилолу (рис.6-8), так і на селективності утворення продуктів реакції, що вказує на комплексоутворення між ацетатом кобальту та введеними добавками за рахунок електродонорних або електронсакцепторних властивостей краун-ефірів та СЛЖСК, відповідно.

Виявлені закономірності також свідчать про те, що критичні значення, наявні при окисленні толуолу і п-ксилолу у присутності вище-

Таблиця 3

Склад продуктів та швидкість окислення толуолу і п-ксилолу в присутності бінарних каталізаторів.

Добавка(D)	$\text{Co}(\text{OAc})_2$		Час, хв	Конверсія, %	Селективність, %			$W \cdot 10^4$ , моль/л*с
	$\text{C}_D$					К	А	
Окислення толуолу. $T=423\text{K}$ , $P=0.4\text{MPa}$ , $[\text{Co}(\text{OAc})_2]=3 \cdot 10^{-3}$ моль/л								
-	-		61	6.449	53.5	28.9	17.6	4.67
Оксан	2:1		65	5.942	54.3	29.7	16.0	3.75
Хромоксан	2:1		70	5.932	60.7	26.8	12.5	4.16
Фтороксан	2:1		71	5.925	51.6	34.1	17.3	4.76
Аміноксан	5:1		80	5.938	53.9	29.4	16.7	3.11
Амінатоксан	2:1		50	6.685	66.1	24.2	9.7	5.44
ДАКР	5:1		45	6.914	51.5	25.9	22.7	5.37
ДБКР	5:1		65	6.983	58.0	24.3	17.7	4.42
Окислення п-ксилолу. $T=393\text{K}$ , $P=0.1\text{MPa}$ , $[\text{Co}(\text{OAc})_2]=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л								
-	-		75	7.902	36.3	37.1	26.6	2.62
Амінатоксан	1:2		85	7.790	38.5	34.2	27.3	2.60
ДАКР	1:2		125	8.312	48.5	30.3	21.2	3.02
ДБКР	1:2		85	7.866	46.5	37.7	17.8	2.68

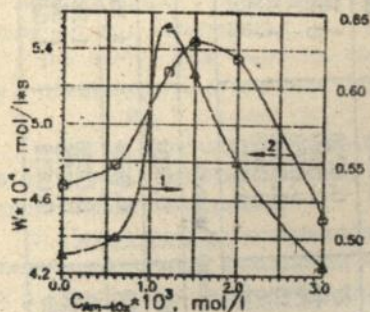


Рис.6. Залежність швидкості каталітичного окислення толуолу від концентрації амінатоксану. Температура 423 К, тиск 0.4 МПа,  $[Co(OAc)_2] = 3 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Конверсія толуолу: 1-~1%, 2-~7%.

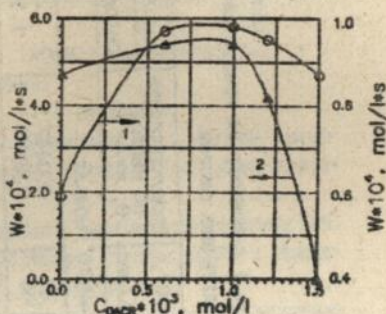


Рис.7. Залежність швидкості каталітичного окислення толуолу від концентрації ДАКР. Температура 423 К, тиск 0.4 МПа,  $[Co(OAc)_2] = 3 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Конверсія толуолу: 1-~1%, 2-~7%.

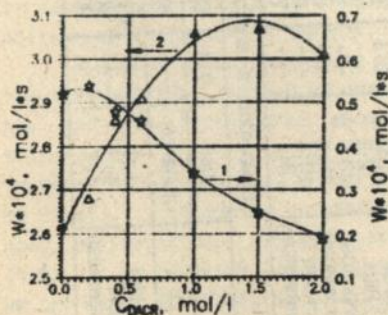


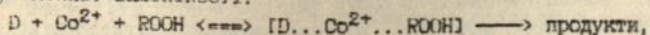
Рис.8. Залежність швидкості каталітичного окислення п-ксилолу від концентрації ДАКР. Температура 593 К, тиск 0.1 МПа,  $[Co(OAc)_2] = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Конверсія п-ксилолу: 1-~1%, 2-~8%.

Таблиця 4

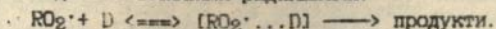
Склад продуктів, швидкість гомогенно-каталітичного окислення толуолу і п-ксилолу та продуктивність процесу по ароматичній карбоновій кислоті у присутності ріаних каталітичних систем.

N п/п	Ультразвук або добавка (УЗ або D)	C <sub>Co(OAc)<sub>2</sub></sub> Ср	Тиск, МПа	Час, хв	Конвер- сія, %	Селективність, %			W*10 <sup>4</sup> , моль/л*с	Продуктивність по кислоті B, кг/м <sup>3</sup> *с	Кат. сист. C <sub>Co(OAc)<sub>2</sub></sub>
						К	А	С			
Окислення толуолу. Температура 423 К. [Co(OAc) <sub>2</sub> ]=3*10 <sup>-3</sup> моль/л											
1	-	без	0.3	100	15.28	84.5	14.1	1.4	3.44	0.0447	-
2	УЗ	добавок	---	105	15.41	86.0	13.2	0.8	3.60	0.0520	1.163
3	-	без	0.4	90	15.80	83.9	13.9	2.2	4.67	0.0641	-
4	УЗ	добавок	---	105	15.60	84.7	13.9	2.2	3.67	0.0549	0.857
5	ДАКР	3:1	0.4	65	14.84	81.5	15.5	3.0	5.37	0.0718	1.120
6	ДВКР	2:1	---	90	14.75	80.7	14.7	4.6	4.43	0.0630	0.983
7	фтороксан	10:1	---	95	14.87	84.4	13.5	2.1	4.76	0.0658	1.027
8	хромоксан	15:1	---	90	14.71	85.5	13.3	1.2	4.16	0.0662	1.064
9	оксан	10:1	---	95	15.26	85.0	12.8	2.2	3.75	0.0643	1.003
10	амінатоксан	2:1	---	70	15.70	84.5	14.1	1.4	5.34	0.0711	1.109
Окислення п-ксилолу. Температура 393 К. [Co(OAc) <sub>2</sub> ]=1*10 <sup>-3</sup> моль/л											
1	-	без	0.1	90	10.64	43.2	35.9	20.9	2.62	0.0204	-
2	УЗ	добавок	---	80	9.97	45.3	33.9	20.8	3.03	0.0231	1.132
3	ДАКР	1:1	---	105	9.71	46.6	33.2	20.2	3.02	0.0263	1.289
4	ДВКР	1:3	---	90	10.09	53.0	32.1	14.9	2.68	0.0275	1.348
5	амінатоксан	1:2	---	90	9.72	44.5	34.1	21.4	2.60	0.0214	1.049

вказаних каталітичних систем зумовляються не лише участю добавок (Б) перфторсполук і краун-ефірів у комплексоутворенні з катіоном металу змінної валентності:



але й їх взаємодією з вільними радикалами:



Характер перебігу цих процесів визначається як природою інтермедіату, так і природою введеної добавки, зокрема розмірами поліефірного кільця та радикалу.

У п'ятому розділі дисертаційної роботи розглянуто технологічні аспекти застосування досліджених каталітичних систем та УЗ в процесах рідиннофазного окислення толуолу і п-ксилолу.

Вибір оптимальної каталітичної системи для процесів рідиннофазного окислення алкілароматичних вуглеводнів показав, що найкращі результати досягаються в присутності бінарних катализаторів, що містять добавки краун-ефірів і амінатоксану (табл.4).

Максимальні швидкість і продуктивність процесу гомогенно-каталітичного окислення толуолу досягаються при мольному співвідношенні  $Co(OAc)_2$  : краун-ефір (СПУСК) 2:1 - для амінатоксану (рис.6), та (3-5):1 - для діаміно-18-крауну-6 (рис.7). Концентрація ацетату кобальту при цьому становить  $3.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л. У присутності добавок діаміно-18-крауну-6 максимум швидкості окислення п-ксилолу при концентрації ацетату кобальту  $1.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л спостерігається при співвідношенні  $Co(OAc)_2$  : ДАКР = 1:(1-1.5) (мол.) (рис.8). Водночас, збільшення концентрації краун-ефіру веде до зменшення швидкості окислення п-ксилолу на початковій стадії процесу та до значного збільшення індукційного періоду.

За результатами проведених досліджень запропоновано нові ефективні каталітичні системи на основі ацетату кобальту і краун-ефірів для процесів виробництва ароматичних кабонових кислот окисленням толуолу та п-ксилолу, застосування яких зумовлює збільшення продуктивності по бензойній та п-толуїловій кислотам відповідно на 11-12% та 29-36%, порівняно з відповідними при окисленні толуолу і п-ксилолу в присутності промислового катализатора - ацетату кобальту (табл.4) що дозволяє значно покращити техніко-економічні показники процесу. Ефективність запропонованих систем підтверджена актом перевірки результатів досліджень, проведеної у ВАТ Бориславській НДІ "Синтез".

1. Розроблено високоєфективні каталітичні та ініціюючі системи на основі ацетату кобальту і краун-ефірів та амінатоксану для процесів рідиннофазного окислення алкілароматичних вуглеводнів, які дозволяють покращити їх техніко-економічні показники за рахунок підвищення продуктивності процесу та селективності по цільових продуктах - ароматичних карбонових кислотах.

2. Досліджено вплив каталітичної системи  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  - краун-ефір на рідиннофазне окислення толуолу та п-ксилолу. Показано, що введення в каталітичну систему діаміно-18-крауну-6 підвищує швидкість окислення толуолу на 15-20% а п-ксилолу - на 11-16% при мольному співвідношенні  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  : ДАКР (3-5):1 та 1:(1-1.5), відповідно. При окисленні толуолу майже вдвічі скорочується період індукції процесу. Використання каталітичної системи ацетат кобальту - краун-ефір дозволяє підвищити селективність утворення п-толуїлової кислоти на 3-10%.

3. Встановлено, що закономірності окислення метилбензолів у присутності ацетату кобальту та краун-ефірів або СПЕСК залежать від абсолютної величини і співвідношення концентрацій компонентів каталітичної системи, природи введеної до солі МЗВ добавки та природи окислюваного вуглеводню.

4. Досліджено вплив складних каталітичних систем на основі ацетату кобальту і солей перфторованих сульфокислот на рідиннофазне окислення толуолу та п-ксилолу. Показано, що застосування перфторсполук сприяє підвищенню на 2-4% селективності утворення ароматичної карбонової кислоти.

5. Вивчено закономірності каталітичної дії солей перфторованих сульфокислот а саме від їх природи, а також концентрації і співвідношення компонентів каталітичної системи ацетат кобальту - СПЕСК. Встановлено, що застосування каталізатора на основі ацетату кобальту та амінатоксану при оптимальному співвідношенні їх концентрацій 2:1 (мол.) дозволяє збільшити швидкість окислення толуолу і продуктивність по бензойній кислоті на 13-17% та 11%, відповідно.

6. Вивчено закономірності впливу ультразвуку на гомогенно-каталітичне окислення алкілароматичних вуглеводнів. Застосування УЗ коливань дозволяє підвищити швидкість окислення толуолу в 1.35-1.95, а п-ксилолу - в 1.10-1.12 разів, відповідно; продуктивність процесу по ароматичній карбоновій кислоті при цьому зростає

на 13-17%. В полі УЗ хвиць селективність утворення бензойної та п-толуїлової кислот у широкому діапазоні конверсії вуглеводнів на 2-5% вища, ніж відповідна при окисленні толуолу та п-ксилолу без УЗ.

7. Досліджено вплив УЗ на автоокислення алкілароматичних вуглеводнів. Встановлено, що використання акустичних коливань дозволяє збільшити швидкість автоокислення толуолу та п-ксилолу в 1.1-3.3 та 1.2-2.7 рази, відповідно.

8. Встановлено, що швидкість нагромадження та склад продуктів окислення толуолу і п-ксилолу в полі УЗ хвиць залежать від умов проведення процесу, зокрема - температури та тиску в реакційній системі.

9. За результатами проведених досліджень запропоновано ряд каталітичних систем на основі ацетату кобальту та краун-ефірів (амінатоксау) для процесів одержання ароматичних карбонових кислот рідиннофазним окисленням толуолу та п-ксилолу, ефективність яких підтверджується актом перевірки експериментальних результатів, проведеної у ВАТ Бориславський НДІ "Синтез".

Основний зміст дисертації викладено в наступних публікаціях:

1. Мокрий Є.М., Мельник С.Р., Реутський В.В. Фізико-хімічні особливості дії ультразвуку в реакціях рідкофазного окислення циклогексану і толуолу // Доповіді АН України.-1993.- №5.-С.129-132.

2. Мокрий Є.М., Мельник С.Р., Реутський В.В. Каталітичне окислення толуолу в присутності перфторсполук // Доповіді НАН України.-1995. - №7. - С.112-114.

3. Мокрий Є.М., Мельник С.Р., Реутський В.В. Рідиннофазне окислення толуолу в умовах кавітації // Наукові праці АН технологічної кібернетики України.- 1993.- т.6.- С.369-374.

4. Ye.M.Mokry, V.V.Reutsky, S.R.Melnyk. Sonochemistry oxidation of alkylaromatic compounds // Thesis of the World Congress of Ultrasound. - Berlin,1995. - P.69.

5. Ye.M.Mokry, V.V.Reutsky, S.R.Melnyk. Oxidation of alkylaromatic compounds under the ultrasonic vibration// Thesis of the Thyrd Meeting of the European Society of Sonochemistry. - Portugal, 1992. - P.93.

6. Ye.M.Mokry, V.V.Reutsky, V.I.Starchevsky, S.R.Melnyk. Sonochemistry oxidation of organic compounds// Thesis of the Fourth Meeting of the European Society of Sonochemistry.- Belgium,1994.-

P.72.

7. Мельник С.Р., Реутский В.В., Мокрый Е.Н. Кинетические закономерности звуковохимического окисления толуола// "Кинетика радикальных жидкофазных реакций": Тез. допов. на 2-й Міжнародній конференції.- Казань, 1995.- С.82.

8. Е.Мокрый, В.Реутський, В.Старчевський, С.Мельник, Р.Куза. Ультразвукове окисдування органічних сполук// 17-та Українська конференція з органічної хімії: Тез. допов.- Харків, 1995.- С.647.

9. Мельник С.Р., Реутський В.В., Мокрый Е.М. Окислення толуолу в присутності перфторсполук// "Проблеми органічного синтезу": Тез. допов. наук. конф. - Львів, 1994.- С.75.

#### SUMMARY

Melnyk S.R. The intensification of the oxidation processes of alkylbenzenes in liquid phase.

Thesis Candidate of Science (Technical), speciality 05.17.04 -Technology of Products Organic Synthesis.- State University "Lviv Polytechnic".- Lviv, 1995.

Defends 9 research works, which consist of results of investigations considering a possibility of the usage of ultrasound waves energy and complicated catalytic systems on the base of the salts of metals of transition series (SMTS) and the salts of perfloursulphonic acids or crown-ethers with the purpose of intensification of the oxidation process of alkylbenzenes in the liquid phase. Has been studied the influence of process conditions on autooxydation and homogenous-catalytic oxydation of toluene and p-xylene under action of ultrasound. Influence of nature and structure of the binary systems on the base of SMTS and perflourine compounds or crown-ethers on the oxidations rate, selectivity and yield of the process on aimed products - aromatic acids was investigated. It was proposed the catalytic systems: cobalt acetate - crown-ether (aminatoksan), which permit to increase the yield of process on the aimed product by intensification of oxidation process of toluene and p-ksylene and improvement of selectivity of aromatic acids.

#### АННОТАЦИЯ

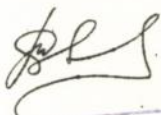
Мельник С.Р. Интенсификация процессов жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

по специальности 05.17.04 - технология продуктов органического синтеза, Государственный университет "Львовская политехника", Львов, 1995.

Защищает 9 научных работ, которые содержат результаты исследований возможности использования энергии ультразвуковых колебаний и сложных каталитических систем на основе солей металлов переменной валентности (СМВ) и солей перфторированных сульфокислот или краун-эфиров с целью интенсификации процессов жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов. Изучено влияние условий проведения процесса на автоокисление и гомогенно-каталитическое окисление толуола и п-ксилола под действием ультразвука. Исследовано влияние природы и состава бинарных каталитических систем на основе СМВ и перфторсоединений или краун-эфиров на скорость окисления, селективность и производительность процесса по целевым продуктам - ароматическим карбоновым кислотам. Предложены каталитические системы: ацетат кобальта - краун-эфир (аминатоксан), которые позволяют увеличить производительность процесса по целевому продукту за счет интенсификации процессов окисления толуола и п-ксилола и повышения селективности образования ароматических карбоновых кислот.

Ключові слова: окислення, толуол, п-ксилол, ультразвук, каталітична система, солі металів змінної валентності, солі перфторованих сульфокислот, краун-ефіри.



ЛНБ ім. В. Стефанива  
АН України

Підп. до друку 9.11.95. Формат 60x84<sup>1</sup>/16  
Папір друк. Ф 2. Офс. друк. Умов. друк. арк. 125.  
Умов. фарб.-відб. 1.25. Умовно-видав. арк. 112  
Тираж 100 прим. Зам. 231. Безплатно

ДУДП 290646 Львів-13, Ст. Бандери, 12

Дідьниця оперативного друку ДУДП  
Львів, вул. Городоцька, 286

440850

AB

33418  
**AB 33.418**