

Міністерство освіти України
Державний університет "Львівська політехніка"

На правах рукопису
УДК 534.29:66.084

СТАРЧЕВСЬКИЙ

Володимир Людвікович

НАУКОВІ ОСНОВИ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ АКТИВАЦІЇ

ПРОЦЕСІВ ОКИСЛЕННЯ ОРГАНІЧНИХ СПЛУК

05.17.04 - *технологія продуктів
органічного синтезу*

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового
ступеня доктора технічних наук

Львів - 1997

№. 38.054

Дисертацією є рукопис
Робота виконана на кафедрі технології органічних продуктів
Державного університету "Львівська політехніка"

Науковий консультант - Заслужений діяч науки
і техніки України, доктор технічних наук,
професор

Мокрий Євген Миколайович

Офіційні опоненти :

1. Член-кореспондент РАН,
доктор хімічних наук,
професор
2. Доктор технічних наук,
професор
3. Доктор хімічних наук,
професор

Іванчев Сергій Степанович
(*м. Санкт-Петербург*)

Назаренко Аскольд Федорович
(*м. Одеса*)

Левуш Сергій Сидорович
(*м. Львів*)

Провідна установа - **Український державний хіміко-техноло-
гічний університет** (*м. Дніпропетровськ*)

Захист відбудеться **4 липня 1997р.** о 15 годині на
засіданні спеціалізованої вченої ради Д 04.06.08 у Державно-
му університеті "Львівська політехніка" за адресою: *290646,
м. Львів, пл. Св. Юра 3/4, ауд. 339*

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

Автореферат розіслано 30 червня 1997р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
доктор хімічних наук,
професор

 **Жизневський В.М.**

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00751162 (M)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

1. Актуальність проблеми. Процеси рідиннофазного окислення органічних сполук молекулярним киснем є основним джерелом отримання ряду цінних кисневмісних сполук - спиртів, альдегідів, кетонів, кислот та їх ангідридів, які є важливими напівпродуктами для виробництва синтетичних матеріалів. Окислення органічних сполук здійснюється різними методами: в рідкій та газовій фазах, автоокисленням та в присутності гомогенних і гетерогенних каталізаторів. Незважаючи на фундаментальне та багатогранне дослідження цих реакцій, до цього часу залишається актуальною проблема пошуку нових та вдосконалення існуючих ініціюючих та каталітичних систем з метою підвищення активності та селективності окислювальних процесів.

В останні роки інтенсивно розвивається новий напрям у хімічній технології - застосування енергії ультразвукових коливань для інтенсифікації хімічних реакцій. Однак дані про вплив кавітації на процеси окислення органічних сполук носять розрізнений характер і до цього часу немає єдиної думки про механізм хімічної дії ультразвуку в реакціях окислення. Систематичне вивчення процесів окислення органічних сполук в умовах кавітації дасть змогу не тільки виявити можливі напрямки удосконалення та інтенсифікації існуючих процесів, але й отримати цінну наукову інформацію, яку можна використати при вивченні радіаційно - та фотохімічних реакцій, адже елементарні стадії цих, на перший погляд різних процесів, мають багато спільного.

Тема роботи сформована у відповідності до основного напрямку наукових досліджень кафедри технології органічних продуктів Державного університету "Львівська політехніка" "Теоретичні основи створення високоефективних ініціюючих та каталітичних систем для процесів селективного перетворення органічних сполук" (проект ДКНТ "Вивчення механізму дії ультразвуку в процесах окислення органічних сполук", тема ДК/Ф-37М, № держреєстрації 0193U020668).

Важливість та актуальність даної роботи підтверджується її внесенням до програми наукових досліджень Європейської асоціації по звукохімії та в Координаційний план НАН України в розділах "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 та структуру каталітичних систем в процесах окислення органічних сполук", грант N UCS000) та Міжнародною Соросівською програмою підтримки освіти (грант АРУ 063101).

2. Мета роботи. Створення наукових основ ультразвукової активації процесів окислення органічних сполук та встановлення можливих напрямків його використання в промисловості.

3. Основні завдання роботи:

- систематичне вивчення впливу ультразвукової кавітації на процеси автоокислення органічних сполук різної будови;
- встановлення механізму хімічної дії ультразвуку в реакціях окислення органічних сполук;
- дослідження фізико-хімічних особливостей дії ультразвуку в реакціях рідиннофазного окислення;
- встановлення шляхів інтенсифікації гомогенно-каталітичних реакцій окислення;
- пошук оптимальних умов ультразвукової активації гетерогенно-каталітичних процесів та гетерогенних каталізаторів;
- формування наукових основ застосування ультразвуку для ініціювання та інтенсифікації існуючих технологічних процесів автоокислення органічних сполук різної будови;
- пошук шляхів та практична реалізація результатів роботи.

4. Наукова новизна. Вперше систематично досліджено вплив ультразвуку на процеси рідиннофазного окислення оцтового, кротонного альдегідів, циклогексану та кумолу і показано, що застосування його в цих процесах дозволяє збільшити швидкість ініціювання та окислення. Встановлено механізм хімічної дії акустичної кавітації в реакціях органічних речовин, який полягає у додатковому генеруванні вільних радикалів та продуктів їх взаємодії при заплескуванні кавітаційної порожнини. Визначено коефіцієнти рекомбінації радикалів, які характеризують кавітацію як метод фізичної дії на речовину, та енергетичні виходи продуктів сонолізу органічних речовин. Вивчено особливості фізико-хімічної дії ультразвуку в реакціях рідиннофазного окислення органічних сполук. Встановлено, що при низькому тиску проходить часткова дегазація рідин, а при високому - акустична аерація. Залежність швидкості окислення від температури і тиску має екстремальний характер і залежить від фізичних параметрів субстрату.

Встановлено, що застосування ультразвуку в реакціях гомогенно-каталітичного окислення дозволяє збільшити швидкість процесу при високій селективності утворення цільових продуктів. Для всіх досліджених каталітичних систем спостерігається синергізм дії ультразвукових коливань та каталізаторів. Вперше експериментально доведено, що акустична кавітація перешкоджає утворенню комплексу [каталізатор-гідропероксид].

Вивчено вплив ультразвуку на процес гетерогенно-каталітичного окислення циклогексану в рідкій фазі і показано, що в цих

умовах швидкість реакції наближається до швидкості гомогенно-каталітичного процесу. Встановлено ряд активності гетерогенних оксидних каталізаторів та оптимальні умови їх застосування. Досліджено вплив кавітації на активність оксидів металів в реакції гетерогенно-каталітичного окислення циклогесану без ультразвуку. Показано, що ультразвукова обробка оксидів значно підвищує їх каталітичну активність. За допомогою комплексу сучасних інструментальних методів досліджень встановлено, що причиною підвищеної каталітичної активності оброблених ультразвуком каталізаторів є зміни поверхневої структури оксиду. Проведено ультразвукову активацію **Fe-Te-Mo**-оксидного каталізатора для процесу газофазного окислення ізобутилену.

5. Практична значимість. Створені наукові основи застосування енергії акустичної кавітації для наступних промислових процесів:

- одержання пероцтової кислоти рідиннофазним низькотемпературним окисленням ацетальдегіду при ініціюванні ультразвуком;
- окислення кротонового альдегіду до кротонової кислоти в умовах кавітації;
- окислення циклогесану до циклогексанолу і циклогексанону, каталізоване солями металів змінної валентності, при попередньому ініціюванні процесу ультразвуком;
- запропоновано використання активованих ультразвуком гетерогенних оксидних каталізаторів як альтернатива гомогенним для процесу окислення циклогексану.

Результати роботи впроваджено на Львівському заводі "Реактив", а також передані для використання Рівненському ВАТ "Азот".

6. Апробація роботи. Основні положення дисертації доповідались на 1-ому Світовому Конгресі з ультразвуку (Берлін, Німеччина, 1995), I-IV Конгресах Європейської асоціації по звукохімії (Отран, Франція, 1990р; Гаргняно, Італія, 1991; Фігейра да Фош, Португалія, 1993; Бланкенберге, Бельгія, 1994), IV Міжнародному симпозіумі з гомогенного каталізу (Ленінград, 1984), наукових симпозіумах "Акустична кавітація та застосування ультразвуку в хімічній технології" (Славське, 1985; Одеса, 1989), VI Всесоюзній конференції по окисленню органічних сполук у рідкій фазі (Львів, 1986), VI Всесоюзній конференції по ультразвукових методах інтенсифікації технологічних процесів (Москва, 1987), XIV Менделєєвському з'їзді (Ташкент, 1989), XII Міжнародному нафтохімічному симпозіумі (Київ, 1990), Всесоюзних конференціях "Кінетика радикальних рідиннофазних реакцій" (Ярославль, 1990) та "Селективне окислення вуглеводнів і ресурсозбереження вуглеводневої сировини" (Харків, 1991), Українській конференції з органічної хімії (Харків,

1995), а також на щорічних науково-технічних конференціях Державного університету "Львівська політехніка" (1984-1995рр).

7. Публікації. Основний зміст роботи викладений у двох монографіях, 16 наукових статтях (з них дві оглядові), 33 тезах наукових конференцій, конгресів та симпозіумів. На нові розробки отримано два авторські свідоцтва на винаходи.

8. Автор захищає:

- механізм хімічної дії акустичної кавітації на органічні сполуки (ацетальдегід, кротоновий альдегід, циклогексан) в атмосфері аргону та кисню;

- фізико-хімічні особливості дії ультразвуку в реакціях рідиннофазного окислення органічних сполук;

- результати гомогенно- та гетерогенно-каталітичного окислення циклогексану в умовах кавітації та виявлений синергічний ефект дії ультразвуку та каталізаторів;

- визначені оптимальні умови ультразвукової активації гетерогенних окисних каталізаторів для процесів окислення;

- наукові основи застосування акустичної кавітації в процесах отримання пероцтової та кротонової кислот, оцтового ангідриду та окислення циклогексану до циклогексанолу і циклогексанону в присутності гомогенних та гетерогенних каталізаторів.

9. Об'єм та структура дисертації. Дисертаційна робота складається із семи глав, висновків та додатків. Дисертація викладена на 255 сторінках друкованого тексту, містить 47 таблиць, 69 малюнків.

В додатках приведені акти впровадження, розрахунку економічного ефекту та передачі результатів досліджень. Список цитованої літератури складає 230 найменувань.

Внесок автора в розробку наукових результатів, що виносяться на захист, є основним. Експериментальний матеріал монографій на 80% є особистим доробком автора, обговорення результатів та написання проведено в співавторстві з науковим консультантом проф. Є.М. Мокрим.

ЗМІСТ РОБОТИ

I. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Проведено критичний огляд літературних даних про сучасний стан звукохімії як галузі науки, розглянуто механізм хімічної дії ультразвуку та місце акустичної кавітації серед інших фізичних методів дії (радіолізу, фотолізу) на речовину. На основі аналізу проблем рідиннофазного окислення органічних сполук виявлено, що на даний час залишається актуальним пошук нових та удосконалення

існуючих ініціюючих і каталітичних систем з метою підвищення селективності та продуктивності окислювальних процесів.

Бурхливий розвиток звукохімії в останні роки обумовив широке за-стосування ультразвуку (УЗ) для інтенсифікації багатьох хімічних реакцій, в тому числі і реакцій окислення. Однак систематичні і цілеспрямовані дослідження, направлені на встановлення механізму хімічної дії кавітації та різноманітних ефектів, викликаних нею, в літературі відсутні. Особливо це стосується звукохімії органічних речовин. На основі виявлених проблем сформульовано мету та завдання дисертаційної роботи.

II. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОБРОБКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

Наведено методики очистки вихідних речовин та комплекси фізико-хімічних методів ідентифікації продуктів реакцій. Описано використовувані реактори та схеми експериментальних установок. Подано комплекси інструментальних методів досліджень гетерогенних каталізаторів, методику вимірювання УЗ потужності, методи математичної обробки результатів експериментів. Описано розроблену автором установку та методику вимірювання концентрації розчиненого кисню в рідинах методом УЗ дегазації.

III. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ТА ОСОБЛИВОСТІ ДІЇ УЛЬТРАЗВУКУ В ПРОЦЕСАХ РІДИННОФАЗНОГО ОКИСЛЕННЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

На складний вільнорадикальний ланцюговий процес рідиннофазного окислення органічних речовин впливає багато чинників: температура, тиск (парціальний тиск) кисню, наявність ініціаторів чи інгібіторів, природа розчинника та ін. Введення в таку складну реакційну систему ще одного фактора - акустичної кавітації, ефективність дії якої в свою чергу також залежить від температури, тиску, природи газу, фізико-хімічних характеристик субстрату, потужності та частоти УЗ - часто приводить до несподіваних, а в деяких випадках і до парадоксальних, на перший погляд, результатів. Тому при застосуванні УЗ в процесах окислення необхідно враховувати вплив вищеперечислених факторів як на протікання хімічних реакцій, так і на ефективність кавітації з метою визначення оптимальних умов перебігу реакцій.

В реакціях рідиннофазного окислення концентрація розчиненого кисню є важливою величиною, яка визначає дифузійний або кінетичний режим окислення. Ось чому дослідження впливу УЗ на розчинність кисню є першочерговою задачею.

Показано, що в УЗ полі в залежності від тиску проявляється двоякий характер дії ультразвуку – при низьких тисках проходить часкова дегазація рідин, а при досягненні порогового тиску P_n – акустична аерація (рис.1, табл.1), тобто залежність концентрації розчиненого газу в УЗ полі від тиску не підлягає закону Генрі.

Розчини газів, отримані в умовах кавітації, спонтанно дегазуються набагато повільніше на відміну від розчинів, отриманих компресійним методом. Дослідження таких метастабільних розчинів показало, що в них спостерігається ефект Тіндалля. Це свідчить про те, що розміри бульбашок газу, які утворюються в озвучуваній рідині, близькі до розмірів колоїдних частинок. Визначено середній та мінімальний радіуси бульбашок кисню в циклогексані, які складають $1.5 \cdot 10^{-6}$ м та $4.8 \cdot 10^{-7}$ м відповідно, тоді як граничний радіус мікробульбашок, які є стійкими і не дегазуються, дорівнює $3.8 \cdot 10^{-7}$ м, а також число бульбашок $n = 5.9 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$.

Таким чином отримані експериментальні дані свідчать про специфічність дії УЗ на процес розчинення кисню в реакційній системі і для визначення режиму процесу потрібні додаткові дослідження.

З ростом температури швидкість хімічних реакцій зростає згідно закону Арреніуса. Однак для більшості звукохімічних реакцій характерна обернена залежність. Зміна тиску кисню в системі також впливає не тільки на швидкість окислення, але і на склад утворених продуктів. Разом з тим тиск також впливає на ефективність кавітації. Оскільки в умовах наших експериментів паралельно протікають дві реакції окислення – термічна (або автоокислення), швидкість якої залежить в основному від температури, та звукохімічна, яка залежить від параметрів кавітації, то на загальну швидкість окислення органічних сполук в УЗ полі впливають обидві реакції, кожна з яких в конкретному випадку може бути визначальною.

При зростанні температури від 275 до 283К швидкість окислення ацетальдегіду (АА) в УЗ полі зростає, а при дальшому збільшенні до 308К – спадає (рис.2). Збільшення швидкості окислення АА в діапазоні 275 - 283К пов'язано із зростанням швидкості його випаровування і парціального тиску всередині кавітаційної порожнини, що полегшує стадію її росту і підвищує ефективність кавітації. Подальше зростання температури хоча і полегшує стадію виникнення кавітаційних порожнин, але внаслідок різкого зростання парціального тиску парів АА ($T_{\text{кип}} = 292\text{К}$) утруднює стадію їх сплескування, що впливає на ефективність кавітації та швидкість звукохімічної реакції.

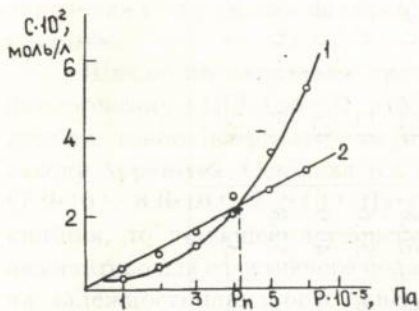


Рис. 1. Залежність концентрації розчиненого кисню в ЦГ від тиску в УЗ полі (1) та без нього (2). Температура 283 К.

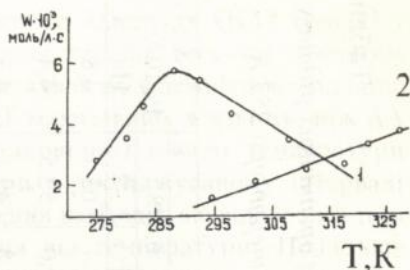


Рис. 2. Залежність швидкості окислення АА (1) та КА (2) від температури при ініціюванні УЗ. Тиск 5×10^5 Па і 10^5 Па відповідно.

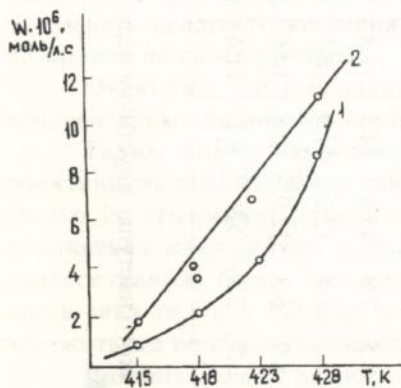


Рис. 3. Залежність швидкості окислення ЦГ від температури: $P = 5 \times 10^5$ Па, 1 - без УЗ, 2 - в полі УЗ хвиль.

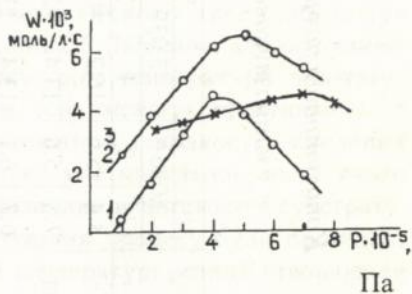


Рис. 4. Залежність швидкості окислення АА від тиску при ініціюванні УЗ: 1 - при 283К, 2 - при 288К, 3 - 298К.

Таблиця 1.

Концентрація розчиненого кисню ($C \cdot 10^3$, моль/л) в органічних рідинах в
ультразвуковому полі (2) і без нього (1). Температура 283 К.

Речовина	P·10 ⁻⁵ , Па										P _n ·10 ⁻⁵ , Па	η·10 ³ , Па·с
	2.026		3.039		4.052		5.065		6.078			
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2		
Оцтовий альдегід	8.4	5.6	16.2	10.0	21.8	15.6	29.6	31.9	38.1	63.1	4.8	0.22
Пропіоновий альдегід	7.8	5.6	13.4	12.5	20.1	20.6	27.9	37.9	43.0	52.5	4.4	0.44
Масляний альдегід	6.7	6.1	13.4	13.3	20.1	17.8	26.8	33.5	42.8	49.1	4.3	0.53
Акролеїн	6.7	5.1	10.0	8.9	16.7	15.6	24.6	27.9	32.9	36.8	4.2	0.42
Крононовий альдегід	8.5	7.8	15.6	14.5	21.8	20.4	30.7	39.4	45.8	53.6	4.2	0.79
Метакролеїн	8.1	7.4	12.2	11.9	18.3	18.5	24.6	35.2	41.4	49.9	4.1	0.44
Циклогексан	8.9	6.3	12.9	10.8	19.6	24.6	31.3	34.4	45.0	52.8	4.0	0.86
Кумол (ізопропілбензол)	3.7	2.8	5.9	4.1	11.6	12.5	21.0	24.1	28.6	32.1	3.9	1.18

P_n – пороговий тиск, після якого настає акустична аерація рідин;

η – в'язкість рідин при 293К.

Отримана екстремальна залежність швидкості окислення АА від температури в УЗ полі вказує на те, що сумарна швидкість його окислення в цих умовах визначається звукохімічною, а не термічною реакцією.

Швидкість окислення кротонового альдегіду (КА) (рис.2) і циклогексану (ЦГ) (рис.3) в УЗ полі зростає весь час протягом досліджуваного інтервалу температур, однак ця залежність не підлягає закону Арреніуса. Оскільки КА і ЦГ мають вищу в'язкість, ніж АА ($7.9 \cdot 10^{-4}$, $8.6 \cdot 10^{-4}$, $2.2 \cdot 10^{-4}$ Па·с відповідно) і вищі температури кипіння, то підвищення температури в досліджуваному інтервалі недостатньо для ефективного подавлення кавітації, що відображається на залежності швидкості окислення від температури. Подальше підвищення температури при окисленні КА і ЦГ недоцільне, оскільки в таких умовах протікає процес їх деструктивного окислення і селективність реакції різко зменшується.

При окисленні АА (288К) в УЗ полі із ростом тиску швидкість його окислення зростає, досягає максимального значення при $5 \cdot 10^5$ Па, а далі зменшується (рис.4). При 283К максимальна швидкість його окислення спостерігається при $4 \cdot 10^5$ Па, а при 298К - при $7 \cdot 10^5$ Па. Залежність швидкості окислення ЦГ від тиску при 413К також сягає максимуму при $5.5 \cdot 10^5$ Па (рис.5), а для КА характерна слабка залежність швидкості окислення від тиску (рис.6) і чіткого максимуму на кривих не спостерігається.

Очевидно, це пов'язано із більшою в'язкістю і вищою температурою кипіння КА порівняно з АА.

Таким чином, зростання статистичного тиску збільшує ефективність заплескування кавітаційних бульбашок, але затруднює стадію їх утворення. З іншого боку, ріст температури полегшує виникнення кавітаційних порожнин, але зменшує ефективність їх заплескування. Отже, сумарна залежність швидкості окислення органічних солук в УЗ полі від тиску має максимум, місце якого залежить від температури реакції і фізичних властивостей субстрату.

Для визначення режиму протікання процесу були проведені наступні експерименти: при заданій температурі реакції створювали загальний тиск аргоно-кисневої суміші з відомим вмістом кисню і досліджували залежність швидкості окислення від парціального тиску кисню (або його концентрації, рис.7). Така залежність спостерігається також для КА та ЦГ і знаходиться у повній відповідності загальноприйнятій схемі вільнорадикального ланцюгового процесу окислення.

Необхідно зазначити, що величина концентрації розчиненого кисню, при якій швидкість окислення не залежить від $[O_2]$ (тобто коли реакція протікає в кінетичній області) для альдегідів набагато

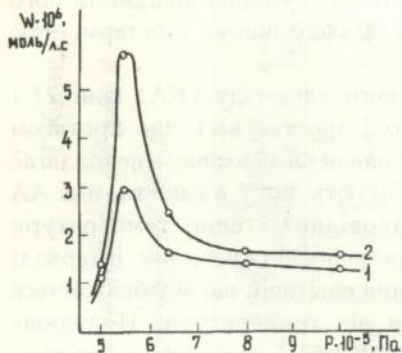


Рис. 5. Залежність швидкості окислення ЦГ в полі УЗ хвиль від тиску. $T=413\text{K}$. 1 - на 80-ій хвилині, 2 - на 120-ій хвилині.

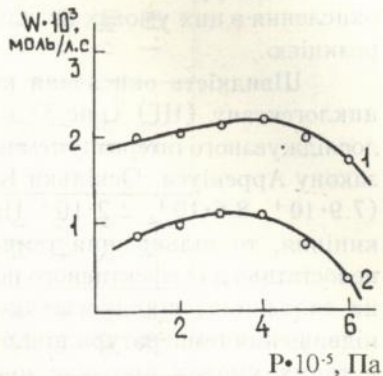


Рис. 6. Залежність швидкості окислення КА при ініціюванні УЗ від тиску: 1 - при 318K , 2 - при 298K .

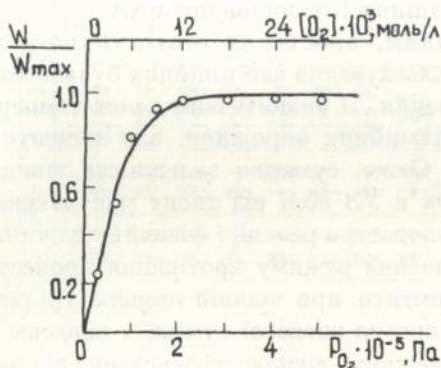


Рис. 7. Залежність відносної швидкості окислення АА від парціального тиску кисню при ініціюванні УЗ. Загальний тиск 5×10^6 Па, $T=285\text{K}$.

вища, ніж для ЦГ. Так, окислення АА протікає в кінетичній області при $[O_2] > 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, КА - при $[O_2] > 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а ЦГ - вже при $[O_2] > 1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Це пов'язано з більшою реакційною здатністю ацильних радикалів альдегідів порівняно з алкільними радикалами ЦГ.

Швидкість окислення АА, КА і ЦГ в УЗ полі прямопропорційна їх концентрації в розчинниках (оцтова кислота, гексан, хлорбензол), тобто спостерігається перший порядок по субстрату.

Встановлено, що потужність УЗ в межах 0 - 0.5 Вт/см³ не впливає на процес окислення і в цих умовах протікає автоокислення сполук. Збільшення потужності від 0.5 до 0.8 Вт/см³ приводить до різкого прискорення процесу (парабола), а при дальшому зростанні до 1.8 Вт/см³ швидкість окислення зростає прямопропорційно потужності.

Показано, що дискретна зміна частоти УЗ (22, 35 і 44 кГц) не впливає практично на швидкість окислення та склад утворених продуктів.

Всі наступні експерименти проводили при максимальній (1.8 Вт/см³) потужності УЗ, частоті 22 і 44 кГц. Процес окислення протікає в кінетичній області. Зміна температури і тиску сильніше впливає на ефективність кавітаційних процесів (і, як наслідок, на звукохімічні реакції), ніж на протікання реакції автоокислення. Кожній температурі реакції відповідає певний тиск, при якому швидкість окислення максимальна.

IV. КІНЕТИКА, МЕХАНІЗМ ТА ЕНЕРГЕТИКА РЕАКЦІЙ ОКИСЛЕННЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ПРИ ІНІЦІУВАННІ УЛЬТРАЗВУКОМ

Застосування УЗ для ініціювання реакції окислення АА та КА приводить до збільшення швидкості ініціювання (W_i) в 10-100 раз, а швидкості окислення (W_{O_2}) в 5-10 раз (табл.2), причому спостерігається характерна для процесів з квадратичним обривом ланцюга залежність: $W_{O_2} \sim W_i^{0.5}$. Співвідношення констант продовження та обриву ланцюга $k_2/k_6^{0.5}$, яке характеризує здатність речовин до окислення, практично не змінюється, а довжина ланцюга зростає. Із збільшенням температури ефект УЗ ініціювання падає.

Швидкість окислення ЦГ в УЗ полі також зростає в 1.5-2 рази в порівнянні з окисленням без кавітації, однак швидкість ініціювання та довжина ланцюга при цьому практично не змінюється, а зростає лише співвідношення констант $k_2/k_6^{0.5}$.

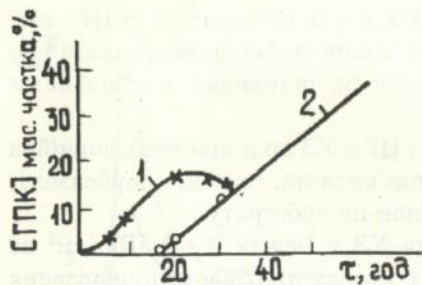


Рис. 8. Кінетичні криві автоокислення кумолу (2) та при ініціюванні УЗ (1). $T=366\text{K}$, $P=10^5\text{ Па}$.

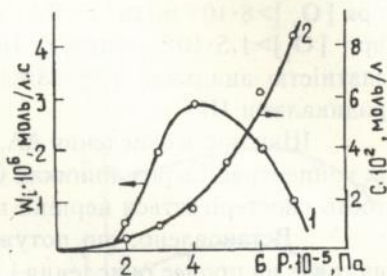


Рис. 9. Залежність швидкості ініціювання (1) при окисненні АА і концентрації розчиненого кисню (2) в УЗ полі від тиску. $T=283\text{ K}$.

Рідиннофазне окислення ізопропілбензолу (ІПБ) при 365 - 367K протікає з індукційним періодом близько 16 год., далі спостерігається збільшення швидкості нагромадження гідропероксиду аж до досягнення його концентрації 35% (рис.8). Застосування УЗ ініціювання зменшує період індукції до 3-4 год, але швидкість окислення при цьому практично не змінюється. При досягненні концентрації гідропероксиду 15-17% процес окислення в УЗ полі гальмується і концентрація пероксиду починає спадати.

Аналізуючи вплив УЗ на W_i та концентрацію розчиненого кисню (рис.9) видно, що визначальним ефектом дії кавітації є не фізична (диспергування кисню), а хімічна дія - додаткове генерування вільних радикалів. Хоча концентрація розчиненого кисню з підвищенням тиску зростає, однак ефективність заплескування кавітаційних порожнин падає, що і спостерігається на зменшенні W_i .

Отже застосування УЗ ініціювання для сполук різної будови (альдегіди, ЦГ, ІПБ) приводить до різноманітних результатів. Причиною цьому є механізм утворення первинних продуктів звукохімічних реакцій органічних речовин.

Дослідження свічення, що виникає при проходженні через рідину акустичних хвиль (сонолюмінесценція) та виділення світла в результаті рекомбінації пероксидних радикалів (хемілюмінесценція) показало, що її інтенсивність в органічних сполуках в атмосфері кисню майже в чотири рази перевищує інтенсивність в аргоні. Так як сонолюмінесценція всіх рідин в аргоні завжди вища, ніж у всіх інших газах, то зростання свічення пов'язано із рекомбінацією

Таблиця 2.

Кінетичні характеристики автоокислення (I) та ініційованого ультразвуком окислення (II) органічних сполук.

T, K	I				II				W _{уз} / W _T
	W _{O₂} · 10 ⁴ , моль/л·с	W _i · 10 ⁸ , моль/л·с	k ₂ /k ₆ ^{0.5} , (л/моль·с) ^{0.5}	γ	W _{O₂} · 10 ³ , моль/л·с	W _i · 10 ⁶ , моль/л·с	k ₂ /k ₆ ^{0.5} , (л/моль·с) ^{0.5}	γ	
Оцтовий альдегід									
275	2.64	1.13	0.14	23400	2.85	1.53	0.13	1860	10.8
280	3.33	2.64	0.12	12600	3.44	1.69	0.15	2040	10.3
290	6.17	12.15	0.10	5080	5.81	6.37	0.13	900	9.4
Кротоновий альдегід									
288	0.46	0.13	0.11	35400	0.45	0.11	0.12	4020	9.8
298	1.50	0.62	0.20	22600	0.84	0.34	0.13	2440	5.6
328	4.3	5.28	0.16	8100	2.26	2.32	0.11	970	5.2
Циклогексан									
T, K	W _{O₂} · 10 ⁶ , моль/л·с	W _i · 10 ⁸ , моль/л·с	k ₂ /k ₆ ^{0.5} · 10 ³ , (л/моль·с) ^{0.5}	γ	W _{O₂} · 10 ⁶ , моль/л·с	W _i · 10 ⁸ , моль/л·с	k ₂ /k ₆ ^{0.5} · 10 ³ , (л/моль·с) ^{0.5}	γ	W _{уз} / W _T
413	0.92	0.07	3.78	1370	1.74	0.08	6.50	2090	1.9
423	4.25	0.50	6.48	850	6.33	0.56	9.13	1130	1.5
428	8.78	2.78	5.67	316	11.90	3.78	6.69	360	1.3

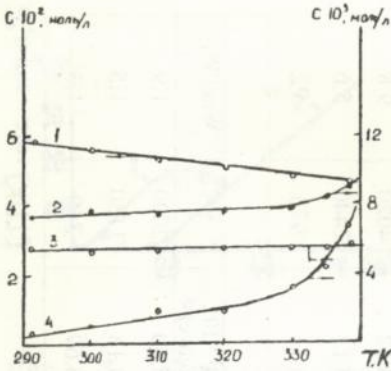


Рис. 10. Залежність складу продуктів сонолізу ЦГ в атмосфері кисню від температури: 1 – ДЦП, 2 – ЦОЛ, 3 – ЦОН, 4 – ГПЦГ. $P=3 \times 10^5$ Па, час сонолізу – 3 год.

пероксидних радикалів. За допомогою інгібіторів доказано, що рекомбінація їх проходить всередині кавітаційної порожнини при її пульсації та заплескуванні.

Таким чином, додаткове утворення вільних радикалів і продуктів їх взаємодії проходить всередині кавітаційної порожнини. Після її заплескування в розчин переходять як радикали ROO^\bullet , так і продукти їх рекомбінації.

На прикладі звукохімічного окислення (сонолізу) ЦГ в атмосфері кисню в умовах, коли без УЗ окислення не проходить зовсім, показано, що основним продуктом є дициклогексилпероксид (ДЦП), концентрація якого більш як на порядок перевищує концентрації інших продуктів - циклогексанолу (ЦОЛ), циклогексанону (ЦОН) та гідропероксиду циклогексилу (ГПЦГ) (рис.10). Так як всі ці речовини є продуктами тільки звукохімічних реакцій, то це свідчить про головну роль процесів “клітинної” рекомбінації циклогексилпероксидних радикалів, що веде до утворення ДЦП всередині кавітаційної порожнини.



Рис. 11. Механізм хімічної дії УЗ в реакціях автоокислення органічних сполук

В присутності інгібіторів концентрації ДЦГП і ЦОН практично не змінюються, ЦОЛ і ГЦПГ зменшуються, причому останнього більш як на порядок. З ростом температури від 290 до 340К концентрації ЦОЛ і ГЦПГ зростають.

Це вказує на те, що ЦОЛ утворюється як в кавітаційній порожнині, так і після її заплескування в рідкій фазі, ГЦПГ - тільки в рідині, а ДЦГП і ЦОН - виключно всередині кавітаційної порожнини.

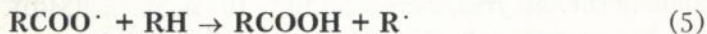
Таким чином, механізм хімічної дії УЗ в реакціях рідинно-фазного окислення органічних сполук можна подати у вигляді наступної схеми (рис. 11)

На стадії утворення кавітаційної порожнини всередину її попадають молекули вуглеводню та розчиненого кисню, причому концентрація останнього у бульбашці на 2-3 порядки більша, ніж у рідині. При стискуванні бульбашки проходить реакція 1. Оскільки концентрація кисню дуже висока, радикали $R\cdot$ миттєво перетворюються в $ROO\cdot$ по реакції 2. На стадії заплескування кавітаційної порожнини проходить реакція 3 між радикалами $ROO\cdot$ (реакцією між $ROO\cdot$ і RH можна знехтувати, так як константа швидкості взаємодії радикалів на 4-5 порядків перевищує константу швидкості $ROO\cdot - RH$). Після розтріскування кавітаційної порожнини в рідку фазу переходять в основному продукти взаємодії радикалів $ROO\cdot$, а також самі радикали, частка яких є невисока (2-8 %, див.далі).

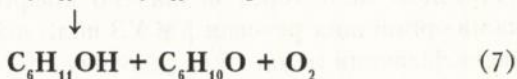
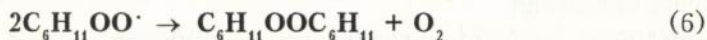
Подуктами взаємодії радикалів $ROO\cdot$ при окисленні альдегідів є ацилоксильні радикали:



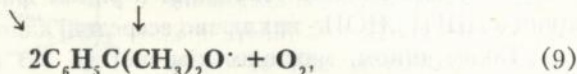
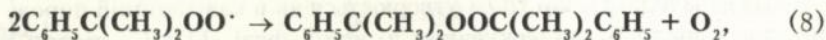
які продовжують ланцюгову реакцію з утворенням кислоти і ацильного радикалу:



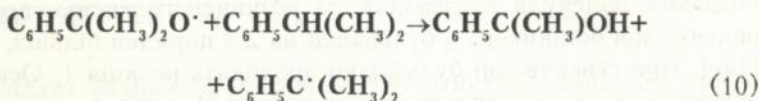
При рекомбінації вторинних циклогексилпероксидних радикалів перетворюється ДЦГП, який розпадається до ЦОЛ та ЦОН:



Рекомбінація третинних пероксикумільних радикалів приводить до утворення стабільного дипероксиду кумілу і оксикумільних радикалів одночасно:



Оксикумільний радикал, продовжуючи ланцюгову реакцію, утворює диметилфенілкарбінол (ДМФК)



Таким чином, УЗ ініціювання при окисленні альдегідів приводить до утворення ацилоксильних та перацильних радикалів; при окисленні ЦГ - до ЦОЛ і ЦОН, при окисленні ІПБ- дипероксиду кумілу і оксикумільного радикалу. Ці продукти, виходячи із кавітаційної порожнини в рідку фазу, по різному впливають на процес окислення.

Ацилоксильні та перацильні радикали беруть участь у ланцюговому процесі окислення, різко збільшуючи при цьому швидкість ініціювання. Хоча ЦОЛ і ЦОН не є радикальними продуктами, але вони окислюються набагато швидше, ніж вихідний ЦГ, тому зростає співвідношення констант $k_2/k_6^{0.5}$ і процес окислення ЦГ в УЗ полі прискорюється.

У початковий момент при окисленні ІПБ в умовах кавітації окси-кумільні радикали додатково ініціюють процес, що приводить до скорочення періоду індукції, але за 6 - 8 год звукохімічної реакції в реакційній системі утворюється до $10^{-3} - 10^{-2}$ моль/л ДМФК, який в таких кількостях є інгібітором вільнорадикальних процесів, і швидкість окислення ІПБ в УЗ полі спадає.

Отже, для теоретичного передбачення ефекту УЗ ініціювання процесів окислення необхідно звернути увагу на будову радикалів **ROO**·, склад продуктів їхньої взаємодії та проаналізувати їх вплив на процес окислення.

Методом інгібіторів визначено коефіцієнти рекомбінації радикалів органічних речовин β в УЗ полі, які характеризують кавітацію як фізичний метод дії на речовину і дорівнюють відношенню виходу продуктів рекомбінації до виходу вільних радикалів (табл.3):

Таблиця 3.

Коефіцієнти рекомбінації β органічних радикалів в ультразвукокому полі, при радіолізі та фотолізі.

Речовина	Газ	Радикал	$\beta_R \cdot (УЗ)$	$\beta_R \cdot (\alpha, \gamma)$	$\beta_R \cdot (h\nu)$
CH ₃ CHO	Ar	·CH ₃	30-35	-	1 [144]
		·CHO	16-22	-	1 [144]
C ₆ H ₁₂	Ar	·C ₆ H ₁₁	16-19	-	0.2 [145]
		H	5-8	-	-
CH ₃ CHO	O ₂	CH ₃ COOO·	46-50	-	-
C ₆ H ₁₂	O ₂	C ₆ H ₁₁ OO·	33-38	1.5 [146]	-

Таблиця 4.

Енергетичні виходи сонолізу F(Y), радіолізу G(Y) та фотолізу $\Phi(Y)$ органічних сполук у присутності різних газів.

Речовина	Продукт	F(Y)	G(Y)	$\Phi(Y)$
В атмосфері аргону				
CH ₃ CHO	CH ₄	2.06	7 [148]	+
	CO	3.04	1.8	1 [144]
	HCOH	1.01 · 10 ⁻⁵	-	-
	H ₂	1.5 · 10 ⁻⁵	1.2	+
	C ₂ H ₆	1 · 10 ⁻³	1.1	+
C ₆ H ₁₂	H ₂	2.00	5.2	0.1 [145]
	C ₆ H ₁₁	0.81	1.7	0.08
	C ₆ H ₁₀	0.21	2.4	0.42
В атмосфері кисню				
CH ₃ CHO	CH ₃ COOH	17150	+ [147]	20000
	CH ₃ COOOH	5410	+	
	CO ₂	202		
	CO	28		
	CH ₄	72		
C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₁₁ OO C ₆ H ₁₁	2.75	0.5 [146]	
	C ₆ H ₁₁ OOH	0.10	1.0	
	C ₆ H ₁₁ OH	0.38	-	
	C ₆ H ₁₀ O	0.29	0.6	

$$\beta = F_{R2} / F_{R1}$$

Проведено порівняння складу продуктів сонолізу, фотолізу та радіолізу ЦГ і АА в атмосфері аргону та кисню, а також їхні енергетичні виходи (табл.4). Показано, що якісний склад продуктів практично однаковий для всіх видів випромінювань, хоча кількісні співвідношення між ними сильно відрізняються. Це свідчить про те, що механізм хімічної дії кавітації має багато спільного з процесами, що проходять в “клітці” при та в “шпорах” іонізуючих випромінювань.

Для всіх фізичних методів дії на речовину характерний ефект “клітки” - рекомбінація утворених радикалів усередині “клітки” до того, як вони переходять у рідку фазу. Найбільше він проявляється при УЗ ініціюванні, де концентрація вільних радикалів у кавітаційній порожнині складає 10^4 - 10^6 радикальних пар, тоді тоді як у “шпорах” іонізуючих випромінювань - не більше 10, а в “клітці” при фотолізі - тільки одна. Тому для УЗ кавітації характерні високі значення β , що збільшує вихід продуктів рекомбінації радикалів як в порівнянні з виходом радикалів, так із фото- і радіаційно-хімічним ініціюванням.

Показано, що розпад пероцтової кислоти (ПОК) та ГПЦГ протікає по реакції першого порядку як в УЗ полі, так і без нього з константами $8.3 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ та $7,2 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ відповідно.

Хемілюмінесцентним методом визначено константи рекомбінації пероксидних радикалів $\text{ROO}\cdot$ при окисленні АА та КА в УЗ полі, які складають $8.3 \cdot 10^5 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ і $1.4 \cdot 10^3 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ і в 25-35 раз менші, ніж при автоокисленні ($2.7 \cdot 10^7 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ і $3.5 \cdot 10^6 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$).

Таким чином, при застосуванні УЗ ініціювання необхідно враховувати нижчеперечисленні фактори:

1. Інтенсифікуюча дія УЗ визначається не фізичним впливом (диспергування кисню, інтенсивний масообмін), а додатковим генеруванням вільних радикалів і продуктів їх взаємодії всередині кавітаційної порожнини і переходом їх після заплескування порожнини в рідку фазу.

2. Різноманітність УЗ ініціювання для сполук різної будови пов'язана із складом продуктів взаємодії радикалів $\text{ROO}\cdot$ та їх впливом на процес окислення.

3. Механізм хімічної дії УЗ в багатьох випадках подібний до фото- та радіаційно-хімічного ініціювання, однак кількісні характеристики цих процесів сильно відрізняються.

4. Дія УЗ кавітації найбільше прискорює стадію зародження ланцюга, практично не впливає на стадію виродженого розгалуження та сповільнює стадію обриву ланцюга.

V. ГОМОГЕННО-КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСЛЕННЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК В УЗ ПОЛІ

Хоча акустична кавітація у випадку автоокислення органічних сполук значно збільшує W_i і W_{O_2} , однак широке застосування її для інтенсифікації процесів окислення обмежене. Суть в тому, що застосування гомогенних каталізаторів перевищує ефект, досягнутий при УЗ ініціюванні. Однак для процесів гомогенно-каталітичного окислення ЦГ до ЦОЛ і ЦОН та АА до оцтового ангідриду (ОА) пошук шляхів удосконалення існуючих каталітичних систем з метою підвищення селективності утворення цільових продуктів залишається актуальним в даний час, незважаючи на те, що в якості каталізаторів досліджені майже всі солі металів змінної валентності (СМЗВ) та їх суміші.

Показано, що при окисненні ЦГ в УЗ полі в присутності СМЗВ якісний склад продуктів окислення не змінюється, однак кількісні співвідношення їх різні. Так, в присутності $CoNf_2$ значно зменшується концентрація ГПЦГ і зростає вміст ЦОЛ, ЦОН та кислот (рис.12). Такі закономірності характерні і для інших каталізаторів та каталітичних систем (табл.5).

Використання УЗ при гомогенному каталізі дає змогу зменшити період індукції, збільшити швидкість окислення і підвищити селективність утворення цільових продуктів (в розрахунку на сумарну концентрацію ГПЦГ, ЦОЛ та ЦОН), причому ця тенденція спостерігається для всіх досліджуваних каталізаторів. Важливо відзначити, що в усіх випадках проявляється явище синергізму - швидкість каталітичного окислення ЦГ в УЗ полі завжди вища, ніж сума окремих швидкостей звукохімічного ($W_{УЗ}$) і каталітичного ($W_{КАТ}$) процесів:

$$W_{УЗ+КАТ} > W_{УЗ} + W_{КАТ} \quad (11)$$

Наприклад, при 413К $W_{УЗ} = 1.76 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с, $W_{КАТ} = 8.3 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с, тоді як при каталітичному окисненні в УЗ полі $W_{УЗ+КАТ} = 1.35 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с.

Пояснити цей ефект тільки хімічною дією УЗ - додатковим генеруванням радикалів та продуктів їх взаємодії - неможливо, оскільки швидкість каталітичних реакцій на 1-2 порядки перевищує швидкість звукохімічної реакції ($W_{КАТ} \gg W_{УЗ}$). Оскільки всі гомогенно-каталітичні процеси в рідкій фазі проходять через утворення проміжних комплексів [іон металу-субстрат], або [іон металу-радикал], для яких можливі лімітуючі стадії як утворення, так і розкладу, було проведено.

Таблиця 5.

Склад і селективність утворення продуктів окислення циклогексану в присутності різних каталізаторів при $T = 413\text{ K}$, $P = 10^6\text{ Па}$, $[кат] = 10^4\text{ моль/л}$.

Каталізатор	Частота УЗ, кГц	Конверсія ЦГ, %	Час реакції, хв	Склад продуктів, молярна частка, %				Селективність утворення, молярна частка, %				W_{y_3}/W_T
				гідропероксид	кислоти	циклогексанол	циклогексанон	гідропероксиду	кислоти	циклогексанолу	циклогексанону	
CrSt ₃	22	2.63	30	0.014	0.027	0.070	0.120	5.7	9.7	28.7	49.2	1.63
	-	2.14	40	0.011	0.019	0.052	0.098	5.7	9.5	26.2	49.4	
CeSt ₃	22	1.96	80	0.037	0.006	0.075	0.060	20.3	3.6	41.3	33.1	1.15
	-	1.71	80	0.043	0.004	0.061	0.043	27.1	2.3	38.6	27.2	
NiSt ₂	22	1.72	80	0.054	0.004	0.052	0.047	33.6	2.7	32.3	39.3	1.38
	-	1.58	100	0.054	0.003	0.040	0.039	37.3	2.1	27.1	26.5	
CuSt ₂	22	1.93	80	0.061	0.005	0.046	0.061	34.1	2.7	25.5	34.0	1.51
	-	1.59	100	0.059	0.003	0.040	0.042	40.0	2.2	26.6	28.2	
MnSt ₂	22	2.08	30	0.065	0.009	0.074	0.040	33.6	4.5	38.6	21.0	2.14
	-	1.95	60	0.046	0.009	0.080	0.036	25.4	4.9	44.5	20.2	
CoSt ₂	22	1.77	20	0.048	0.010	0.065	0.036	29.3	6.1	39.9	21.7	1.25
	-	2.14	30	0.050	0.011	0.082	0.046	25.5	5.6	41.4	23.2	
CoCeNf ₅	22	5.10	30	0.070	0.045	0.173	0.104	2.1	17.6	43.1	25.5	2.10
	-	2.46	30	0.012	0.039	0.092	0.057	5.3	13.5	41.1	21.8	

дослідження каталітичного розкладу ГПЦГ. ГПЦГ (або непероксидний радикал $C_6H_{11}OO\cdot$) є головним продуктом, від напрямів утворення і витрати якого залежить селективність процесу в цілому.

Розклад ГПЦГ відбувається за механізмом Габбера-Вейса:



Вивчено два варіанти дії УЗ на процес:

— каталітичний розклад ГПЦГ в УЗ полі частотою 22 і 44 кГц;

— попереднє озвучення розчину каталізатора в ЦГ протягом 20 хв., а розклад ГПЦГ проводили без УЗ, вводячи ГПЦГ в систему зразу ж після озвучення.

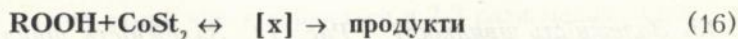
Необхідно зазначити, що в даних умовах без каталізатора УЗ не впливає на швидкість розкладу ГПЦГ.

Каталітичний розклад ГПЦГ описується рівнянням реакції першого порядку:

$$W = -d[ROOH]/dt = k_0[ROOH]_0 \quad (14)$$

$$\ln[ROOH] = -k_0 t + \ln[ROOH]_0 \quad (15)$$

Залежність швидкості розкладу ГПЦГ від його початкової концентрації при різних умовах експерименту приведена на рис. 13, 14. Із зростанням $[ROOH]_0$ швидкість розкладу без УЗ, в полі УЗ хвиль і на попередньо озвученому каталізаторі також зростає і наближається до граничного значення, що свідчить про утворення комплексу [каталізатор-ГПЦГ]. Схема розкладу і кінетичне рівняння витрати ГПЦГ мають наступний вид:



$$1/W = 1/Kk[CoSt_2]_0 \cdot [ROOH]_0 + 1/k[CoSt_2]_0 \quad (17),$$

що дає змогу визначити константи рівноваги K та розкладу k комплексу (табл. 6). Константа рівноваги K в УЗ полі в усіх випадках

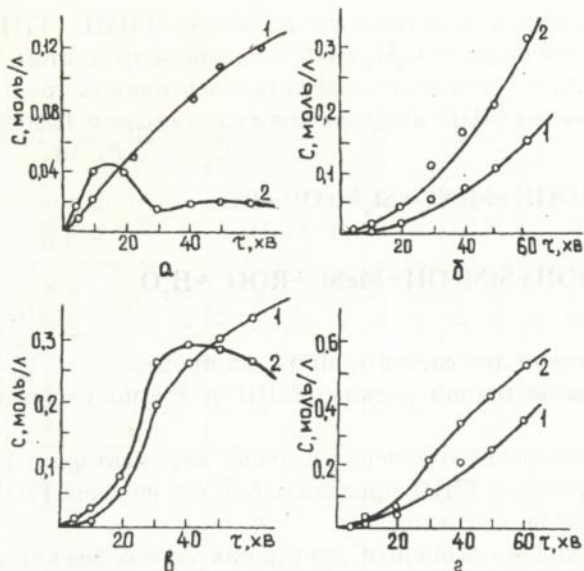


Рис. 12. Кінетичні криві утворення продуктів окислення ЦГ в присутності нафтенату кобальту. 1 - без УЗ, 2 - в полі УЗ хвиль при $T=413K$, $P=5,5 \times 10^6$ Па; а - ГПЦГ, б - кислоти, в - ЦОЛ, г - ЦОН.

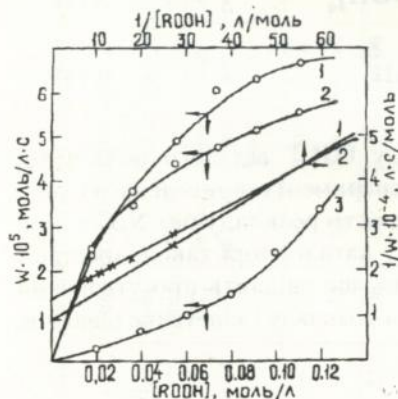


Рис. 13. Залежність швидкості розпаду ГПЦГ від його початкової концентрації на обробленому протягом 10 хв УЗ стеараті кобальту. 1 - при 348K, 2 - при 333K, 3 - при 313K. Частота УЗ 22 кГц.

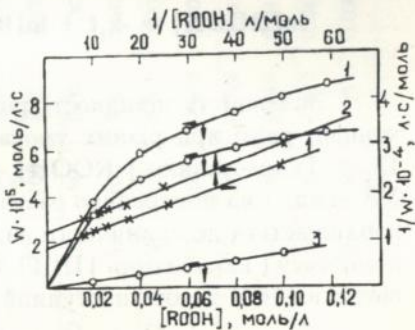


Рис. 14. Залежність швидкості розпаду ГПЦГ від його початкової концентрації в присутності стеарту кобальту. 1 - при 348K, 2 - при 333K, 3 - при 313K.

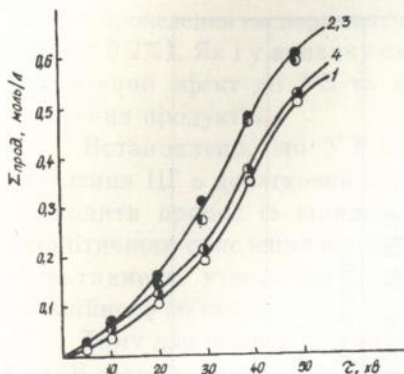


Рис. 15. Кінетика утворення продуктів каталітичного окислення ЦГ при різних умовах ініціювання.

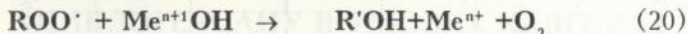
1 - без УЗ, 2 - в полі УЗ хвиль, 3 - УЗ ініціювання протягом 10 хв, 4 - протягом 5 хв.

менша, ніж без УЗ, а константа розкладу k під дією кавітації практично не змінюється.

Сумарна константа розкладу ГПЦГ K_p в УЗ полі також зменшується.

Таким чином, УЗ або перешкоджає утворенню комплексу, або зміщує рівновагу реакції 16 вліво, і як, наслідок, зменшує швидкість витрати ГПЦГ.

Низька концентрація ГПЦГ в УЗ полі пояснюється тим, що радикал $C_6H_{11}OO\cdot$, з якого він утворюється, витрачається за різними напрямками:



Аналіз кінетики утворення продуктів окислення ЦГ в УЗ полі і без нього в присутності СМЗВ, (рис.12) показує, що концентрація ЦОЛ і ЦОН в умовах кавітації завжди вища, незважаючи на те, що ГПЦГ за той самий час утворюється в 2-3 рази менше. Отже, дією УЗ змінюється напрям витрати радикалу $C_6H_{11}OO\cdot$ в основному за реакціями 19 і 20, що веде до утворення ЦОЛ і ЦОН не через ГПЦГ, а через гідропероксидний радикал.

Застосування УЗ для процесу гомогенно-каталітичного окислення АА також приводить до прискорення реакції та зміни селективності утворення продуктів. В УЗ полі в 10-12 раз зростає

Таблиця 6.

*Експериментальні кінетичні константи каталітичного розкладу
гідропероксиду циклогексилу.*

Т, К	$k, \text{с}^{-1}$	К, л/моль	$k_p = kK,$ л/моль [•] с	Умови проведення експерименту
348	0.27	13	3.51	В полі УЗ хвиль частотою 22 кГц
333	0.18	21	3.78	
348	0.21	16	3.36	Каталізатор, озвучений в циклогексані частотою 22 кГц
333	0.15	26	3.90	
348	-	-	1.26	В полі УЗ хвиль частотою 44 кГц
333	-	-	0.70	
348	0.22	26	5.72	Без ультразвуку
333	0.17	34	5.78	

* В ефективну константу k_p входить концентрація каталізатора.

вміст пероцтової кислоти (ПОК) та ОА, тоді як без УЗ останній в умовах проведення експерименту утворюються в незначних кількостях (менше 0,2%). Як і у випадку окислення ЦГ для АА спостерігаються синергічний ефект дії УЗ та каталізаторів та зміни у напрямках утворення продуктів.

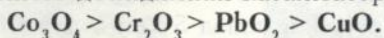
Встановлено, що УЗ ініціювання процесу каталітичного окислення ЦГ в початковий період реакції протягом 10хв дозволяє проводити процес із швидкістю, рівною швидкості гомогенно-каталітичного окислення в умовах кавітації (рис.15) при однаковій селективності утворення цільових продуктів і продуктивності реакційного об'єму.

Тому для інтенсифікації процесу окислення ЦГ в присутності СМЗВ застосування кавітації необхідне тільки в початковий момент реакції. Далі в системі встановлюється висока стаціонарна концентрація вільних радикалів, що забезпечує швидке протікання процесу, а зростання селективності утворення цільових продуктів пов'язано із зменшенням часу перебування реакційної суміші в реакторі та із низькою концентрацією ГПЦГ, при розкладі якого утворюється найбільша кількість побічних продуктів.

Таким чином, застосування УЗ в реакціях гомогенно-каталітичного окислення ЦГ та АА прискорює процес та змінює селективність утворення продуктів. Інтенсифікуюча дія кавітації пов'язана з її впливом на перехідні комплекси [каталізатор-гідропероксид] та зміну напрямків утворення цільових продуктів через гідропероксидний радикал, а не через гідропероксид. Ця дія має досить тривалий характер, що підтверджується результатами розкладу ГПЦГ на попередньо озвученому каталізаторі та окисленням ЦГ при ініціюванні УЗ в початковий період реакції.

VI. ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСЛЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ В УМОВАХ КАВІТАЦІЇ

Рідиннофазне окислення ЦГ в присутності CuO , PbO_2 , Cr_2O_3 та Co_3O_4 дозволяє скоротити період ідукції з 30-60 хв. і прискорити в 1.5-2 рази швидкість реакції в порівнянні з автоокисленням. Активність досліджених каталізаторів знижується в ряду:



Знайдено оптимальні концентрації гетерогенних каталізаторів (ГК), при яких швидкості окислення максимальні: для Co_3O_4 - 40 г/л, Cr_2O_3 - 25.2 г/л, PbO_2 - 39.6 г/л і CuO - 13.2 г/л.

Якісний склад продуктів окислення в присутності ГК не відрізняється від складу продуктів при авто- та гомогенно-

каталітичному окисленні, однак кількісні співвідношення змінюються. Кобальтовий і свинцевий каталізatori зміщують реакцію у напрямку утворення ЦОЛ, хромовий - ЦОН, а мідний - кислот в порівнянні з автоокисленням.

Селективність утворення цільових продуктів в присутності ГК складає 85-87% тоді як для гомогенних каталізаторів вона не перевищує 76-80% (враховуючи однакову конверсію ЦГ), однак швидкість реакції для Co_3O_4 при 413 К є майже на порядок нижча, ніж для CoNf_2 ($2.5 \cdot 10^{-5}$ і $1.35 \cdot 10^{-4}$ моль/л.с відповідно в розрахунку на об'єм реакційної суміші).

Таким чином, головною причиною, що перешкоджає застосуванню ГК в процесах рідиннофазного окислення, є їхня невисока активність.

Проведення процесу окислення ЦГ в присутності ГК в УЗ полі дозволяє підвищити швидкість майже на порядок ($W=2.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л.с), що є співрозмірною із швидкістю гомогенно-каталітичної реакції. Визначені оптимальні концентрації ГК (6.5, 4.1, 6.2, і 2.2 г/л для Co_3O_4 , Cr_2O_3 , PbO_2 і CuO відповідно), а також умови проведення процесу.

Ряд активності оксидів, отриманий при окисленні без УЗ, та якісні зміни у селективності утворення продуктів зберігаються також і в акустичному полі.

Необхідно зазначити, що при окисленні ЦГ на ГК, в УЗ полі спостерігається синергічний ефект дії ГК та УЗ як і у випадку гомогенно-каталітичного окислення:

$$W_{\text{уз+кат}} > W_{\text{уз}} + W_{\text{кат}}$$

причому синергізм тут проявляється набагато сильніше:

$W_{\text{уз+кат}} = 2.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л.с для Co_3O_4 , тоді як $W_{\text{кат}} = 1.8 \cdot 10^{-5}$ моль/л.с, а $W_{\text{уз}} = 1.7 \cdot 10^{-6}$ моль/л.с, тобто зростає майже у 20 раз, тоді як для гомогенних каталізаторів – тільки в 1.6 - 2 рази.

Швидкість окислення ЦГ в присутності ГК практично залишалась постійною при виключенні УЗ після 15-20 хв. реакції. Виділені ГК з оксидату показали високу каталітичну активність у наступних дослідах, проведених без УЗ. Це передумовило дослідження процесу окислення ЦГ на попередньо оброблених УЗ ГК, а саму реакцію проводити без УЗ.

При використанні Cr_2O_3 , PbO_2 і CuO швидкість реакції не залежить від часу попередньої обробки понад 5 хв., а для Co_3O_4 - має максимум (рис.16). Активність ГК вища при обробці в атмосфері кисню, ніж в аргоні і не залежить від тиску більше $8.5 \cdot 10^5$ Па.

Отримані в таких умовах ГК можуть працювати не менше 16 годин без помітного зниження активності, а також зберігають її після тривалого часу консервації в середовищі ЦГ.

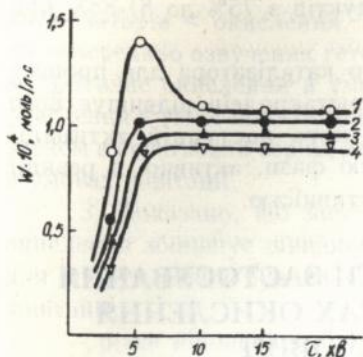


Рис. 16. Залежність швидкості окислення ЦГ від часу попереднього озвучування каталізаторів:

1 - Co_3O_4 , 2 - Cr_2O_3 , 3 - PbO_2 , 4 - CuO . $T=413\text{ K}$, $P=10^6\text{ Па}$.

Рентгено-структурний аналіз ГК показав, що ніяких істотних змін у внутрішньому фазовому складі оксидів не відбувається, проте на поверхні змінюється атомний склад. В раманівських спектрах появляються піки, характерні для металів у вільному стані, а також зменшується інтенсивність ліній оксиду. Електронна мікроскопія показала, що в УЗ полі проходить агломерація частинок каталізатора, а також появляються макротріщини (рис. 17). Хоча питома поверхня ГК зменшується на 15-25%, каталітична активність оксидів зростає у 7-10 раз. Результати ЕПР- спектроскопії підтвердили зміни атомного стану поверхні ГК - дефекти кристалічної ґратки оксидів пояснюються появою вільних атомів металу, або атомів з частково неспареними електронами, які є додатковими активними центрами каталізу.

Проведення процесу окислення ЦГ на попередньо обробленому УЗ Co_3O_4 дозволяє підвищити конверсію ЦГ з 5% до 5.5-5.8% та

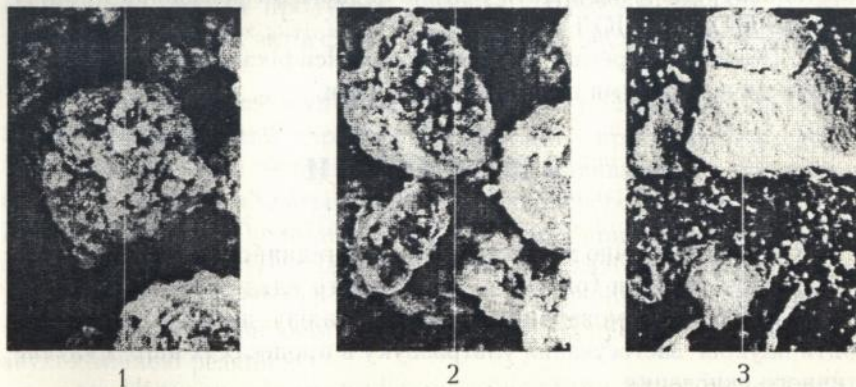


Рис. 17. Електронна мікроскопія Co_3O_4 : 1 - незвученого, 2 - озвученого 10 хв, 3 - озвученого 20 хв при $8 \cdot 10^5\text{ Па}$. Збільшення 2400 раз.

селективність утворення цільових продуктів з 75% до 81-83% при продуктивності 80-90 г/л·год.

УЗ обробка **Fe-Te-Mo**-оксидного каталізатора для процесу газофазного окислення ізобутилену в метакролеїн підвищує його питому поверхню, пористість і при його наступній активації реакційною сумішшю сприяє утворенню фази, активної в реакції одержання метакролеїну з вищою селективністю.

VII. ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ УЛЬТРАЗВУКУ В ПРОЦЕСАХ ОКИСЛЕННЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

Виявлені фізико-хімічні особливості закономірності дії кавітації дали змогу визначити напрями її застосування для інтенсифікації процесів рідиннофазного окислення, особливо тих процесів, для яких дія ініціаторів є неефективна, а каталізаторів - небажана (одержання пероцтової та кротонової кислот).

Зміна маршрутів утворення продуктів окислення в УЗ полі дає можливість його застосування для отримання оцтового ангідриду, циклогексанолу та циклогексанону.

УЗ активація ГК відкриває шлях до заміни гомогенних каталізаторів, що дозволяє не тільки покращити екологічну обстановку, але й підвищити техніко-економічні показники процесу окислення циклогексану.

УЗ активація ГК відкриває шлях до заміни гомогенних каталізаторів, що дозволяє не тільки покращити екологічну обстановку, але й підвищити техніко-економічні показники процесу окислення ЦГ до ЦОЛ і ЦОН.

Показано переваги УЗ методів інтенсифікації окислювальних процесів над іншими фізичними методами.

ВИСНОВКИ

1. Систематично досліджено процеси рідиннофазного окислення органічних речовин (оцтового, кротонового альдегідів та циклогексану) при різних умовах ініціювання і каталізу, що дало змогу створити наукові застосування ультразвуку в процесах їх авто- і каталітичного окислення.

2. Встановлено ряд активностей ініціюючих та каталітичних систем: автоокислення < окислення в присутності гетерогенних

каталізаторів < окислення, ініційоване ультразвуком < окислення на попередньо озвучених гетерогенних каталізаторах < гетерогенно-каталітичне окислення в умовах кавітації = гомогенно-каталітичне окислення < гомогенно-каталітичне окислення при ініціюванні ультразвуком в початковий період реакції = гомогенно-каталітичне окислення в умовах кавітації.

3. Показано, що застосування ультразвуку в процесах авто-окислення збільшує швидкості ініціювання та окислення, причому для сполук різної будови спостерігаються різноманітні ефекти дії кавітації:

- різке збільшення (у 80-100 раз) швидкості ініціювання при окисленні оцтового та кротонового альдегідів; при цьому швидкість окислення зростає пропорційно $W_i^{0.5}$; співвідношення констант $k_2/k_6^{0.5}$ залишається незмінним;

- збільшення швидкостей окислення в 1.3-1.9 раз та ініціювання в 1.1-1.3 рази при окисленні сполук із вторинним атомом вуглецю (циклогексан); при цьому співвідношення констант $k_2/k_6^{0.5}$ зростає в 1.2-1.7 рази;

- скорочення індукційного періоду, а потім інгібування процесу для сполук з третинним атомом вуглецю (кумол).

4. Встановлено механізм утворення радикалів з органічних сполук в умовах кавітації в атмосфері кисню і аргону. Показано, що утворення радикалів проходить в кавітаційній порожнині. Основна частина радикалів рекомбінує всередині порожнини і лише невелика їх частина (2-8%) переходить у рідину після заплескування кавітаційної бульбашки. Визначені коефіцієнти рекомбінації радикалів, які характеризують кавітацію як фізичний метод дії на речовину, та енергетичні виходи продуктів сонолізу. Проведено аналіз та порівняння первинних актів фото-, радіаційно- та звукохімічних реакцій органічних сполук.

5. Показано, що в ультразвуковому полі в залежності від тиску проявляється двоякий характер дії кавітації - при низькому тиску проходить часткова дегазація рідин, а при підвищеному - акустична аерація. Отримані в ультразвуковому полі дисперсії кисню стабільні і мають властивості колоїдних розчинів, однак прискорення процесів окислення визначається тільки хімічною дією кавітації. Температура і тиск більше впливають на швидкість звукохімічної, ніж на швидкість термічної реакції, при цьому сумарна швидкість процесу визначається звукохімічною реакцією.

6. Вивчено рідиннофазне окислення ацетальдегіду та циклогексану в присутності гомогенних каталізаторів в ультразвуковому полі. Дія ультразвуку приводить до збільшення швидкості окислення циклогексану в 1.2-1.9 рази та ацетальдегіду в

2-4 рази, причому для всіх каталізаторів та каталітичних систем спостерігається синергічний ефект :

$$W_{уз+кат} > W_{уз} + W_{кат} .$$

7. При гомогенно-каталітичному окисленні в умовах кавітації спос-терігаються зміни в селективності утворення продуктів:

- при окисленні циклогексану зростає селективність утворення кис-лот, циклогексанолу та циклогексанону, а співвідношення [циклогексанол: циклогексанон] зміщується в сторону останнього;

- при окисленні ацетальдегіду в залежності від типу каталізатора зростає селективність утворення пероцтової кислоти або оцтового ангідриду.

8. Вивчено вплив ультразвуку на процес гомогенно-каталітичного розкладу гідропероксиду циклогексилу. Вперше експериментально доведено, що ультразвук утруднює утворення комплексу [каталізатор - гідропероксид], в результаті чого швидкість каталітичного розкладу, на відміну від автоокислення, в ультразвуковому полі менша, ніж без ультразвуку. Визначені константи рівноваги **K** утворення комплексу та його розкладу **k** при різних умовах.

9. Досліджено процес окислення циклогексану на гетерогенних оксидах та його інтенсифікація в ультразвуковому полі при різних умовах. Ряд активності каталізаторів $Co_3O_4 > Cr_2O_3 > PbO_2 > CuO$, встановлений для окислення без ультразвуку, зберігається для гетерогенно-каталітичного окислення в умовах кавітації та окислення на попередньо озвучених каталізаторах. Як і для гомогенного каталізу спостерігається синергічний ефект: $W_{уз+кат} > W_{уз} + W_{кат}$.

10. Показано, що швидкість гетерогенно-каталітичного окислення циклогексану в умовах кавітації наближається до швидкості окислення в присутності гомогенних каталізаторів без ультразвуку і в середньому на порядок вища швидкості гетерогенно-каталітичного процесу для всіх досліджених оксидів. Тенденції у зміні селективності утворення продуктів окислення, характерні для гетерогенних каталізаторів у порівнянні з автоокисленням, зберігаються для процесу в умовах кавітації та на попередньо озвучених оксидах.

11. Експериментально доказано, що ультразвукова обробка гетерогенних каталізаторів приводить до стійких змін структурного складу поверхні, появи нових парамагнітних каталітичних центрів - атомів або іонів металів в немагнітній гратці оксиду. Оброблені ультразвуком каталізатори зберігають високу каталітичну активність протягом тривалого часу, хоча їх питома поверхня після обробки зменшується. Визначені оптимальні умови ультразвукової активації каталізаторів та процесу окислення в їх присутності.

12. Досліджена можливість ультразвукової активації **Fe-Te-Mo**-оксидного каталізатора для процесу газозфазного окислення ізобутилену в метакролеїн. Показано, що ультразвукова обробка каталізатора з наступною його активацією ізобутиленом дозволяє формувати якісно нову і більш стабільну контактну масу і одержати каталізатор з міцною і активною каталітичною структурою.

13. Розроблено метод отримання пероцтової кислоти рідиннофазним окисленням ацетальдегіду при ініціюванні ультразвуком. Вихід перкислоти складає 20-31% при конверсії альдегіду 35-68% та селективності по перкислоті 46-63%. Продуктивність одиниці реакційного об'єму досягає 125-240 г/л·год, що є повністю задовільною величиною для промислової реалізації процесу.

14. Розроблений і впроваджений у виробництво процес отримання кротонової кислоти окислення кротонового альдегіду в полі ультразвукових хвиль. Селективність утворення кротонової кислоти складає 85-95% при конверсії альдегіду 30-35%. Продуктивність одиниці реакційного об'єму досягає 1100 г/л·год, що в 7-10 раз вище продуктивності існуючих методів її виробництва. Економічний ефект від впровадження даної технології на Львівському заводі "Реактив" в 1984-1988рр. склав 531034 руб.

15. Запропоновано метод отримання оцтового ангідриду та кислоти каталітичним окисленням ацетальдегіду в умовах кавітації. Використання ультразвуку дозволяє збільшити вихід ангідриду в сумі цільових продуктів окислення на 10-15%. Сумарний вихід ангідриду сягає 77% при конверсії альдегіду 95-98%.

16. Розроблено метод окислення циклогексану в присутності гомогенних кобальтового або кобальт-церієвого каталізаторів при попередньому ініціюванні реакції ультразвуком. Конверсія циклогексану складає 4-5%, селективність процесу по цільових продуктах 77-82%. Продуктивність одиниці реакційного об'єму досягає 100 г/л·год, що в 1.2-1.7 раз вище, ніж в реалізованому в промисловості способі.

17. Запропоновано активований ультразвуком гетерогенний каталізатор на основі змішаного оксиду кобальту для процесу рідиннофазного окислення циклогексану. Конверсія вуглеводню досягає 5.5-5.8% при селективності утворення цільових продуктів 81-83%, що перевищує показники традиційних промислових гомогенних каталізаторів (5 і 75% відповідно) при високій (80-90г/л·год) продуктивності.

18. Метод окислення циклогексану в присутності **CoNf₂** або **CoCeNf₃** і результати процесу на активованому ультразвуком **Co₃O₄** передані для використання Рівненському ВО "Азот".

Основні публікації за темою дисертаційної роботи.

1. Мокрый Е.Н., Старчевский В.Л. Ультразвук в процессах окисления органических соединений // Львів. - Вища школа- 1987.-120 С.
2. Мокрый Е.М., Старчевський В.Л. Каталітичні реакції в умовах кавітації // Львів.- Світ -1993.-72 С.
3. Mokry E.M., Starchevsky V.L. Initiation and Catalysis Oxidation Processes of Organic Compounds in an Acoustic Field // Advances in Sonochemistry.- London.-1993.- V.3.- P. 257-292.
4. Старчевский В.Л., Супрун В.Я., Мокрый Е.Н. Проблемы иницирования и катализа процессов жидкофазного окисления циклогексана и альдегидов // Нефтехимия .-1987. Т 27. - С. 669-677
5. Старчевский В.Л., Маргулис М.А., Мокрый Е.Н. Изучение процессов окисления органических соединений в поле ультразвуковых волн.
I. Сонолиз ацетальдегида в атмосфере аргона и кислорода // Ж.физ.химии.-1984.-Т.58.-№6. - С. 1397 -1401.
6. Василина Т.В., Старчевский В.Л., Мокрый Е.Н. II. Исследование основных кинетических закономерностей окисления уксусного и кротонового альдегидов при иницировании ультразвуком // Ж. физ.химии -1984.-Т. 58.- N 8-С.1926-1929.
7. Старчевский В.Л., Василина Т.В.Б Мокрый Е.Н. и др. III. Механизм зарождения и обрыва цепей при окислении уксусного альдегида под действием ультразвука. // Ж.физ.химии. -1984.-Т.58.- №8. - С. 1940-1944.
8. Реутский В.В., Старчевский В.Л., Мокрый Е.Н. IV. Кинетика жидкофазного окисления циклогексана под действием ультразвука // Ж.физ.химии .-1987. Т.61-№-11. - С. 3052-3056.
9. Жизневский В.М., Старчевский В.Л., Дебен Б. и др. V. Ультразвуковая активация гетерогенных катализаторов парофазного окисления // Ж.физ.химии.-1989.-Т.63.-№4. - С. 919-923.
10. Реутский В.В., Старчевский В.Л., Мокрый Е.Н. VI. Каталитический распад гидропероксида циклогексила // Ж.физ. химии.- 1989.-Т.63.- №4.- С.924-927.
11. Старчевский В.Л., Василина Т.В., Маргулис М.А. и др. Растворимость кислорода в органических жидкостях в поле ультразвуковых волн // Ж. физ. химии .-1985.-Т.59.-№9. - С. 2300-2303.
12. Старчевський В.Л., Реутський В.В., Мокрий Є.М., Фізико-хімічні особливості дії ультразвуку в реакціях рідкофазного окислення альдегідів // Доп. АН УРСР.-1986.-сер. Б.-№-7. -С. 39-41.

13. Старчевський В.Л., Дух М.П., Мокрий Є.М. Рідиннофазне окислення циклогексану в присутності гетерогенних каталізаторів // Доп. АН УРСР.-1989.-сер.Б.-№4. - С. 44-46.
14. Старчевский В.Л., Василина Т.В., Мокрый Е.Н. Кинетические закономерности жидкофазного окисления альдегидов при воздействии ультразвука // Вестник ЛПИ.-1982.-№-163. - С. 117-119.
15. Василина Т.В., Старчевский В.Л., Мокрый Е.Н. Влияние частоты ультразвука на процес окисления уксусного и кротонового альдегидов // Вестник ЛПИ.-1984.-№181. - С. 115-117.
16. Старчевский В.Л., Реутский В.В., Люта Л.Я. и др. Sonoлиз циклогексана в атмосфере кислорода // Вестник ЛПИ.-1986.-№-201. - С. 90-92.
17. Реутский В.В., Старчевский В.Л., Мокрый Е.Н. Кинетические особенности окисления циклогексана в ультразвуковом поле // Вестник ЛПИ.-1987.-№211. - С. 122-124.
18. Старчевский В.Л., Реутский В.В., Дух М.П. Окисление циклогексана в присутствии металлического никеля // Вестник ЛПИ.-1988.-№ 221.-С122-124.
19. Старчевский В.Л., Василина Т.В., Мокрый Е.Н. Звукохимическое инициирование процессов окисления органических соединений // Тезисы докл. IV. Межд. симп.по гомоген. катализу.-Ленинград.-1984.-Т.2.- С. 231.
20. Старчевский В.Л., Брезгин Ю.Б., Мокрый Е.Н. Кинетические закономерности и механизм окисления альдегидов в ультразвуковом поле. // Тезисы докл. Всес. симп. "Акустическая кавитация и применение ультразвука в хим. технологии." - Славское.-1985.-С.20.
21. Старчевский В.Л., Жизневский В.М. и др. Ультразвуковая активация катализаторов гетерогенного окисления изобутилена в паровой фазе // Там же, с. 52.
22. Старчевский В.Л., Реутский В.В., и др. Особенности звукохимического окисления циклогексана // Там же, с. 54.
23. Старчевский В.Л., Мокрый Е.Н. Растворимость газов в органических жидкостях в поле ультразвуковых волн. // Там же, с. 109.
24. Старчевский В.Л., Супрун В.Я., Мокрый Е.Н. Проблемы инициирования и катализа процессов жидкофазного окисления органических соединений // Тезисы докл. VI Всес. конф. по окисл. орг.соед. в жидкой фазе.-Львов.-1986.-Т.1. - С. 64
25. Старчевский В.Л., Реутский В.В., Мокрый Е.Н. Ультразвуковая активация процесса окисления циклогексана // Там же, с.42.
26. Мокрый Е.Н., Старчевский В.Л. Кинетика, механизм и особенности инициирования ультразвуком окисления органических соединений. // Там же, с.176.

27. Реутский В.В., Старчевский В.Л., Мокрый Е.Н. Звукохимическое окисление циклогексана в присутствии солей металлов переменной валентности // Тезисы докл. VI Всес. конф. по ультразвуку. методом. интенсиф. технол. процесов.-Москва.-1987. - С. 30.
28. Старчевский В.Л. Реутский В.В., Василина Т.В., Интенсификация массообменных и химических процессов в поле ультразвуковых волн. // Тезисы докл. VIII Респ. конф. по ПАХТ.-Львов.-1988. - С. 47.
29. Реутский В.В., Старчевский В.Л., Мокрый Е.Н. Влияние ультразвука на процесс автоокисления циклогексана // Тезисы докл. Всес. симп. "Акустическая кавитация и применение ультразвука в хим. техн.".-Одесса.-1989. - С. 43.
30. Старчевский В.Л., Дух М.П., Реутский В.В., Каталитический распад гидропероксида циклогексила в поле ультразвуковых волн // Там же, с. 48.
31. Starchevsky V.L., Mokry E.M., Sonochemical cyclohexane oxidation // First Meeting of the ESS.-France.-1990.-P.76-77.
32. Starchevsky V.L., Reutsky V.V., Mokry E.M. Homogenous and heterogenous catalysis of organic compounds units oxidation in acoustic field // Там же, P.78-79.
33. Mokry E.M., Starchevsky V.L. Principles of foundation of initiating and catalytic systems for the oxidation processes of organic compounds // Second Meeting of ESS.-Italy.-1991. - P. 53.
34. Reutsky V.V., Starchevsky V.L., Mokry E.M., Influence of ultrasound on catalyst decomposition of cyclohexyl hydroperoxyde // Там же, P.92-93.
35. Starchevsky V.L., Kuza R.I., Mokry E.M. Ultrasound activation of heterogenous catalysyst for the oxidation processes // Third Meeting of ESS.- Portugal.-1993-P.122.
36. Starchevsky V.L., Melnyk S.R., Reutsky V.V. et all. Sonochemical oxidation of organic compounds // Fours Meeting of ESS.- Belginm.-1994.-P.72.
37. Starchevsky V.L., Reutsky V.V., Mokry E.M. Gomogenous-Catalitic cyclohexane oxidation in the field of ultrasound wawas // First World Congress of Ultrasound.-Germany.-1995.-P.29.
38. Старчевський В.Л., Реутський В.В., Мельник С.Р., та ін. Ультразвукове оксидування органічних сполук // Тези доповідей Укр. конф. з орг. хімії.-Харків.-1995.
39. Способ получения кротоновой кислоты // Василина Т.В., Старчевский В.Л., Супрун В.Я., Гладий С.Л., Мокрый Е.Н.-АС №1129877 (СССР) -1984, БИ. №3
40. Способ приготовления катализатора для жидкофазного окисления циклогексана // Супрун В.Я., Реутский В.В., Бориславский О.Л., Старчевский В.Л. и др. - АС № 1559497 (СССР).-1989. БИ. №12.

Summary

Starchevsky V.L. Scientific Principles of the Ultrasound activation of the Organic Combination oxidation Processes. The dissertation to obtain the doctorate of Technics in the speciality 05.17.05. The Technology of Organic Synthesis Products. State University "Lviv Polytechnica" Lviv 1997.

53 scientific works considering the problems of theoretical and experimental researches of the ultrasound energy use on purpose to intensificate the organic compounds oxidation processes are being defended. The mechanism of the cavitation chemical effect in the oxidized compounds has been determined. The synergic effect of the ultrasound and catalyst influence in the catalysis oxidation processes has been revealed.

The optimum conditions of heterogenous catalysts processing on purpose to augmentation of their activity have been determined.

The carried out investigation allowed to create scientific principles of the ultrasound cavitation on purpose to low phased oxidation of acetic, croton aldehydes and cyclohexane.

Аннотация

Старчевский В.Л. Научные основы ультразвуковой активации процессов окисления органических соединений. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.04.- технология продуктов органического синтеза. Государственный университет "Львовская политехника", Львов, 1997.

Защищается пятьдесят три научные работы, в которых рассмотрены вопросы теоретических и экспериментальных исследований применения энергии ультразвука для интенсификации процессов окисления органических соединений.

Установлен механизм химического действия кавитации в окисляющихся соединениях. В процессах каталитического окисления выявлен синергический эффект, действия ультразвука и катализаторов. Определены оптимальные условия обработки гетерогенных катализаторов с целью увеличения их активности.

Проведенные исследования позволили создать научные основы применения ультразвуковой кавитации для процессов жидкофазного окисления уксусного, кротонового альдегидов и циклогексана.



1850.85.8A

432 521

AB 38.054