

Розглянуто різні методи синтезу тетрамеркурметану, ртутьорганічної сполуки, у якої всі протони, пов'язані з атомом вуглецю, заміщені атомами ртуті, з різних вихідних речовин. Обговорено механізми реакцій, причини, що впливають на селективність процесів.

Ключові слова: тетрамеркурметан, синтез

Various methods of synthesis of mercarbide, organomercury compounds, in which all the protons associated with the carbon atoms are replaced mercury from different starting materials. The mechanisms of reactions that causes that affect the selectivity.

Keywords: mercarbide, synthesis.

УДК 661.715.4

В. В. РЕУТСЬКИЙ, асистент, НУ «Львівська політехніка»;

В. Л. СТАРЧЕВСЬКИЙ, д-р техн. наук, проф., зав. каф., НУ «Львівська політехніка»

ВПЛИВ КАВІТАЦІЇ НА ПРОЦЕС РІДИНОФАЗНОГО ОКИСНЕННЯ ЕТИЛБЕНЗОЛУ

Проведено дослідження впливу кавітації на кінетичні закономірності перебігу процесу окиснення етилбензолу в присутності промислових каталізаторів та бінарних каталітичних систем на їх основі.

Ключові слова: Окиснення, кавітація, ультразвук, етилбензол, бінарні каталітичні системи.

Введення.

Одним із головних недоліків процесу окиснення етилбензолу є те, що він являє собою класичний приклад радикально-ланцюгового процесу, які відрізняються, насамперед, низькою селективністю. Проте саме така природа дозволяє використовувати для оптимізації процесу не тільки хімічні методи (пошук нових селективних каталітичних систем), але й поєднувати їх з фізичними та фізико-хімічними методами впливу на процес окиснення.

Одним із таких методів впливу є застосування кавітації. Кавітація являє собою процес утворення у рідині пустот заповнених парою цієї рідини. Під дією тиску бульбашки схлопуються викликаючи утворення ударної хвилі та концентрування і точкове вивільнення енергії. В лабораторних умовах одним з найпростіших способів утворення кавітації є застосування ультразвукової обробки суміші. Попередні дослідження показали, що найбільший ефект від застосування ультразвуку при проведенні каталітичного процесу окиснення етилбензолу спостерігається при обробці реакційної суміші на протязі першої години експерименту. Подальша УЗО суміші має значно менший ефект на протікання процесу і через енергетичні витрати є зайвою. Для проведення необхідної обробки єдине що вимагається – це встановлення ультразвукового генератора, що в свою чергу означає мінімальні зміни у технологічній схемі проведення процесу.

Поєднання впливу ультразвукової обробки реакційної суміші з використанням селективної каталітичної системи дозволяє досягнути необхідних значень конверсії та селективності процесу при нижчих параметрах проведення реакції, або збільшити кількісні показники при сталих значеннях тиску і температури проведення.

Мета досліджень.

Таким чином доцільним було дослідити вплив застосування ультразвукової обробки суміші на процес окиснення етилбензолу в присутності промислових каталізаторів та бінарних каталітичних систем на їх основі.

Методика проведення експериментів.

Закономірності рідиннофазного окиснення етилбензолу в присутності каталітичних систем [сіль МЗВ – поверхнево-активна сполука] та при ультразвуковій обробці вивчали при температурі 403К і тиску 4,0-4,5МПа. Концентрація солі МЗВ становила $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

© В. В. РЕУТСЬКИЙ, В. Л. СТАРЧЕВСЬКИЙ, 2012

Масове співвідношення сіль МЗВ/ПАС становило 1/1. У якості солі МЗВ використовували промисловий каталізатор– нафтенат кобальту (НК) або ацетат кобальту (АК). Ультразвукова обробка реакційної суміші здійснювалась на протязі 1 години досліду за допомогою генератору ультразвуку УЗГ5-22. Попередньо проведені дослідження показали, що найбільший вплив ультразвук має на початкові стадії окиснення Вміст ГПЕБ визначали титриметрично, вміст АФ та МФК за допомогою газо-рідинної хроматографії.

Обговорення результатів.

Вплив кавітації при застосуванні каталітичних систем на основі НК.

Дані одержані при проведенні експериментів представлено у табл. 1.

Таблиця 1- Вплив ультразвуку на процес окиснення етилбензолу. Р=4-4,5 Мпа, Т=403К

Кат	Час, хв	С(ГПЕБ) моль/л	С(АФ) моль/л	С(МФК) моль/л	К ЕБ	S (АФ)	S (МФК)	S (ГПЕБ)
НК	10	0,006	0,011	0,003	0,24	54,93	16,84	28,23
	180	0,068	0,089	0,018	2,15	50,87	10,42	38,71
	240	0,067	0,131	0,026	2,75	58,47	11,56	29,97
Нафтенат кобальту + ультразвук	10	0,0115	0,0107	0,003	0,31	42,46	11,9	45,63
	180	0,066	0,111	0,057	2,88	47,44	24,36	28,21
	240	0,083	0,283	0,083	5,52	63,03	18,49	18,49
Нафтенат кобальту + ПГ+уз	10	0,012	0,0107	0,003	0,32	41,63	11,67	46,69
	180	0,102	0,132	0,027	3,21	50,57	10,34	39,08
	240	0,116	0,168	0,036	3,94	52,50	11,25	36,25
Нафтенат кобальту + х+уз	10	0,011	0,014	0,003	0,34	50,00	10,71	39,29
	180	0,054	0,218	0,005	3,41	78,70	1,81	19,49
	240	0,06	0,254	0,005	3,92	79,62	1,57	18,81

За допомогою даних представлених у табл.1 можна побудувати кінетичні криві накопичення продуктів реакції окиснення етилбензолу. Для порівняння було використано кінетичні криві накопичення продуктів при проведенні процесу у присутності промислового каталізатора – НК.

Дані представлені на рис. 1 показують що у порівнянні із впливом промислового каталізатора окиснення (НК) застосування ультразвуку впливає на процес окиснення етилбензолу до ГПЕБ. При використанні індивідуального НК, у якості каталізатора процесу, та ультразвуковій обробці швидкість накопичення ГПЕБ залишається практично незмінною на ранніх стадіях реакції порівняно з процесом, що проводиться без ультразвуку, проте швидкість накопичення ГПЕБ на пізніх стадіях дозволяє нам зробити висновок про вплив УЗ обробки на процеси зародження та передачі ланцюга.

Сумісне застосування бінарної каталітичної системи НК - ПГ та УЗ обробки, при порівнянні з впливом індивідуального НК) призводить до значного зростання швидкості

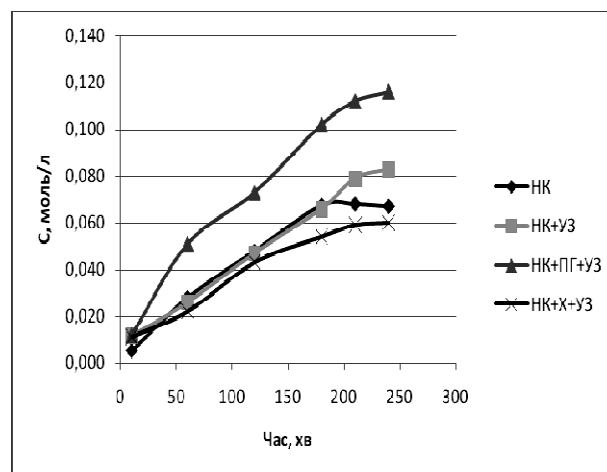


Рис.1 - Кінетичні криві накопичення ГПЕБ.Каталізатори – НК, НК+УЗ, НК+ПГ+УЗ, НК+Х+УЗ. Т=403К, Р=4,5 атм. Залежність концентрації продуктів реакції С від часу проведення експерименту t

накопичення ГПЕБ, що пояснюється впливом УЗ на початкові стадії реакції та присутністю у реакційному середовищі ПГ, який також завдяки своїм поверхнево-активним властивостям впливає на стадії зародження та передачі ланцюга.

Сумісне застосування бінарної каталітичної системи НК - X та УЗ обробки, при порівнянні з впливом індивідуального НК) призводить до деякого зменшення швидкості накопичення ГПЕБ. Такий ефект можна пояснити механізмом впливу X на реакції окиснення у присутності солей кобальта. X –впливає на співвідношення окисної та відновної форм каталізатора зсуваючи рівновагу в сторону утворення Co^{3+} , який є каталізатором прямого окиснення етилбензолу у ацетофенон. Таким чином варто зауважити, що падіння швидкості накопичення ГПЕБ є відносно невеликим саме через сумісний вплив наявності X в реакційному середовищі та УЗ обробки суміші.

Як видно із даних представлених у табл. 1 і на рис.2 всі досліджувані каталітичні системи при наявності ультразвукової обробки реакційної суміші підвищують швидкість накопичення АФ у порівнянні із застосуванням індивідуального НК.

При сумісному застосуванні НК та УЗ спостерігається підвищення швидкості накопичення АФ вже на початкових стадіях реакції окиснення етилбензолу. Це пояснюється впливом УЗ на стадії зародження та передачі ланцюга. Значне збільшення швидкості накопичення АФ на пізніх стадіях реакції окиснення пов'язане з досягненням максимально можливої (для даних умов) концентрації ГПЕБ та зростанням швидкості вторинних процесів окиснення.

При сумісному застосуванні бінарної системи НК – ПГ та УЗО спостерігається загальне підвищення швидкості накопичення АФ у реакційному середовищі. Характер кінетичної кривої накопичення при цьому не змінюється. Це свідчить про те, що вплив на перебіг реакції пов'язаний з впливом УЗ та впливом поверхнево-активних властивостей ПГ на стадії зародження та передачі ланцюга.

При сумісному застосуванні бінарної системи НК – X та УЗО спостерігається загальне підвищення швидкості накопичення АФ у реакційному середовищі. Це пов'язано з наявністю X в реакційному середовищі. Внаслідок впливу X відбувається збільшення концентрації окисної форми каталізатора Co^{3+} в системі, що в свою чергу призводить до зростання швидкості прямого окиснення етилбензолу у ацетофенон.

Вплив кавітації при застосуванні каталітичних систем на основі АК.

Наступним логічним кроком досліджень є дослідження впливу ультразвуку на процес окиснення етилбензолу у присутності каталітичних систем основою яких є ацетат кобальта. Одержані дані представлено у табл.2

За допомогою даних наведених в табл.2 було побудовано порівняльні графіки впливу бінарних каталітичних систем на швидкість накопичення продуктів процесу окиснення в залежності від наявності або відсутності ультразвукової обробки реакційної суміші.

Дані представлені у табл.2 і рис.3 демонструють, що використання УЗО призводить до загального підвищення швидкості накопичення ГПЕБ (порівняно з дослідом проведеним в присутності індивідуального АК) у всіх досліджуваних випадках.

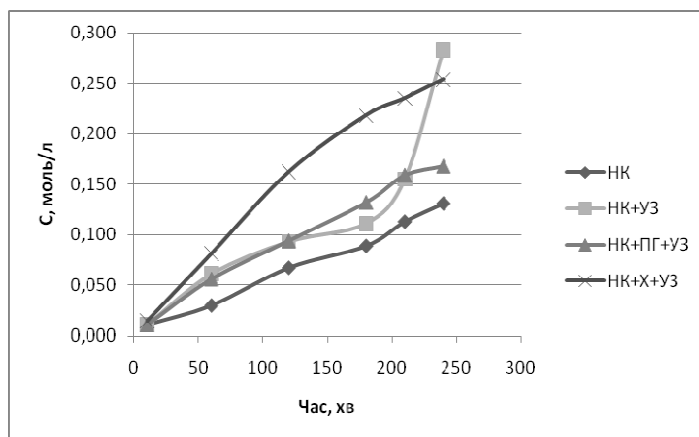


Рис.2 - Кінетичні криві накопичення АФ.Каталізатори – НК, НК+УЗ, НК+ПГ+УЗ, НК+X+УЗ. T=403K, P=4,5 атм. Залежність концентрації продуктів реакції C від часу проведення експерименту t

Таблиця 2 - Вплив ультразвуку на процес окиснення етилбензолу. P=4-4,5 Мпа, T=403К

Кат	Час, хв	C(ГПЕБ) моль/л	C(АФ) моль/л	C(МФК) моль/л	конверсія ЕБ	S (АФ)	S (МФК)	S (ГПЕБ)
АК	10	0,007	0,0146	0,00184	0,29	62,29	7,85	29,86
	180	0,017	0,8745	0,1236	12,49	86,15	12,18	1,67
	240	0,019	1,2745	0,1492	17,75	88,34	10,34	1,32
Ацетат кобальту + ультразвук	10	0,006	0,017	0,00064	0,29	71,91	2,71	25,38
	180	0,03	1,7205	0,1748	23,68	89,36	9,08	1,56
	240	0,038	1,7231	0,1748	23,81	89,01	9,03	1,96
АК + ПГ+уз	10	0,0075	0,0119	0,00064	0,25	59,38	3,19	37,43
	180	0,031	1,1945	0,1428	16,83	87,30	10,44	2,27
	240	0,037	1,2267	0,1429	17,30	87,21	10,16	2,63
АК + х+уз	10	0,007	0,014	0,001	0,27	63,64	4,55	31,82
	180	0,021	1,126	0,195	16,51	83,90	14,53	1,56
	240	0,022	1,383	0,214	19,91	85,42	13,22	1,36

При сумісному використанні АК з УЗО спостерігається підвищення швидкості ГПЕБ при якому характер кривої накопичення залишається сталим, що пояснюється впливом ультразвуку на стадії зародження і передачі ланцюга, який призводить до зростання швидкості окиснення етилбензолу в ГПЕБ.

При сумісному використанні бінарних каталітичних систем (АК – ПГ, АК – Х) також спостерігається зростання швидкості накопичення ГПЕБ. Але варто зауважити, що характер кривих накопичення в цьому випадку є дещо іншим. У випадку використання АК – ПГ відсутність поступового зменшення швидкості накопичення ГПЕБ пояснюється сумісним впливом УЗО та наявності в реакційному середовищі ПГ на стадії зародження ланцюга, що призводить до зростання швидкості окиснення етилбензолу у ГПЕБ (у порівнянні із впливом індивідуального АК). У випадку застосування АК – Х аналогічний вплив може пояснюватись тільки сумісним впливом УЗО на початкові стадії реакції та руйнуванням каталітичного комплексу АК – Х – субстрат під дією ультразвукових коливань.

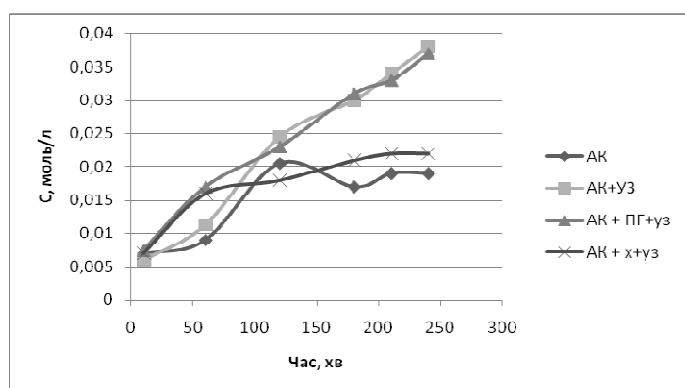


Рис.3 - Кінетичні криві накопичення ГПЕБ.Каталізатори – АК, АК+УЗ, АК+ПГ+УЗ, АК+Х+УЗ. T=403К, P=4,5 атм. Залежність концентрації продуктів реакції C від часу проведення експерименту t

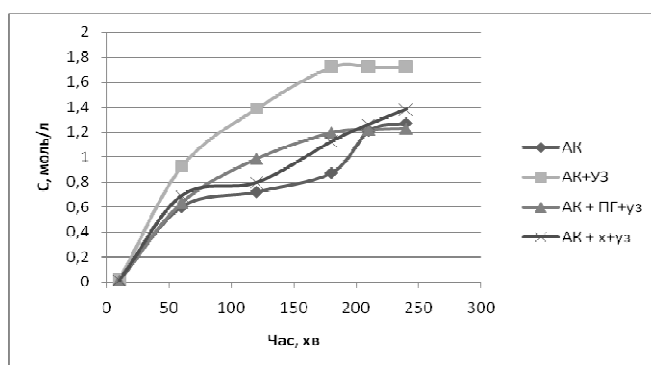


Рис.4 - Кінетичні криві накопичення АФ.Каталізатори – АК, АК+УЗ, АК+ПГ+УЗ, АК+Х+УЗ. T=403К, P=4,5 атм. Залежність концентрації продуктів реакції C від часу проведення експерименту t

Дані представлені у табл. 2 і рис.4 демонструють, що використання УЗО призводить до загального підвищення швидкості накопичення АФ (порівняно з дослідом проведеним в присутності індивідуального АК) у всіх досліджуваних випадках.

При сумісному використанні АК і УЗО суміші спостерігається не тільки підвищення середньої швидкості накопичення АФ, але і зміна характеру кривої накопичення. Спостерігається зникнення індукційного періоду, існування якого пов'язано з процесом накопичення у реакційному середовищі окисної форми кобальту (яка і є каталізатором реакції прямого окиснення етилбензолу у АФ). Це явище пояснюється підвищенням швидкості окиснення каталізатора за рахунок використання УЗО суміші, та збільшенням загальної швидкості окиснення етилбензолу за рахунок впливу ультразвуку на стадії зародження та передачі ланцюга.

При сумісному використанні бінарної каталітичної системи АК – ПГ та УЗО суміші окрім підвищення середньої швидкості накопичення АФ спостерігається аалогічна попередньому випадку зміна характеру кривої накопичення АФ. В даному випадку зникнення індукційного періоду в графіку накопичення АФ пояснюється компенсаційним сумісним впливом ультразвуку та поверхнево-активної природи ПГ на процеси зародження та передачі ланцюга, і, як наслідок, зростання загальної швидкості окиснення етилбензолу.

При сумісному використанні бінарної каталітичної системи АК – Х і УЗО суміші спостерігається підвищення швидкості накопичення АФ. При цьому характер кінетичної кривої накопичення залишається аналогічним як і у випадку застосування у якості каталізатора індивідуального АК. Також спостерігається зменшення індукційного періоду реакції. Таке зменшення пов'язане з наявністю у реакційному середовищі Х, який впливає на співвідношення окисної та відновної форм каталізатора зсуваючи рівновагу в сторону утворення Co^{3+} .

Висновки

Після обробки і розгляду одержаних результатів можна зробити наступні висновки:

1. Ультразвукова обробка реакційної суміші впливає на процес окиснення етилбензолу.

2. Завдяки енергії ультразвукових коливань збільшується число реакцій зародження та передачі ланцюга

3. Використання ультразвукової обробки реакційної суміші підтвердило припущення, що при використанні у якості каталітичної добавки ПГ відбувається формування каталітичного комплексу НК – ПГ – субстрат, наявність якого збільшує швидкість реакції окиснення етилбензолу у ГПЕБ. Після застосування УЗО суміші зменшується ефект застосування добавки ПГ та змінюється характер кінетичних кривих накопичення продуктів реакції, що свідчить про існування каталітичного комплексу та його руйнування під дією ультразвуку.

4. Використання ультразвукової обробки реакційної суміші продемонструвало відсутність формування каталітичного комплексу АК – Х – субстрат. Дані одержані при проведенні експерименту без УЗО та з УЗО та незмінний характер кінетичних кривих накопичення продуктів реакції свідчать про правильність попереднього висновку.

5. Сумісне використання АК, у якості каталізатора реакції, і УЗО реакційної суміші дозволяють підвищити конверсію етилбензолу в одному реакторі на 6% і досягти селективності процесу окиснення за АФ 89%. Одержані результати дозволяють рекомендувати сумісне використання АК і УЗО в промислових процесах одержання АФ.

Список літератури: 1. Мельник Ю. Р. Вплив краун-ефірів на каталітичне окиснення циклогексану [Текст] / Мельник Ю. Р., Реутський В. В., Мокрий Є. М. // Доповіді АН України - №1– 2001 – С. 154–157. 2. Мельник Ю. Р. Вплив полігліколів на каталітичне окиснення циклогексану [Текст] / Мельник Ю. Р., Реутський В. В., Мокрий Є. М. // Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія матеріалів та їхнє застосування. - №426 – 2001. – С. 91 – 94. 3. Емануель Н. М. Окисление этилбензола. (Модельная реакция). [Текст] / Емануель Н. М., Гал Д. – Москва: Наука, 1984 – 376 с. 4. Reutsky V. V., Melnyk Yu. R., Starchevsky V. L. Influence of surface-active matters on ethylbenzene oxidation. Book of abstract 17 th International Symposium on Homogeneous Catalysis. – 2010. – P. 201.

Надійшла до редколегії 20.12.2012

УДК 661.715.4

Вплив кавітації на процес ріднофазного окиснення етилбензолу/ Реутський В. В., Старчевський В. Л. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПІ», – 2012. – № 68 (974). – С. 168-173. – Бібліогр.: 4 назв.

Проведены исследования влияния кавитации на процесс каталитического окисления этилбензола в присутствии промышленных катализаторов и бинарных каталитических систем на их основе.

Ключевые слова: окисление, кавитация, ультразвук, этилбензол, бинарные каталитические системы.

Researches of influence of cavitation on liquidphase catalytic oxidation of ethylbenzene in the presence of industrial catalysts and binary catalytic systems based on them were conducted.

Keywords: oxidation, cavitation, ultrasound, ethylbenzene, binary catalytic systems.

УДК 661.715.1 : 542.927

М. А. ГЛИКИН, д-р техн. наук, проф., зав.каф., Технологический институт ВНУ им. В. Даля, Северодонецк;

С. А. КУДРЯВЦЕВ, канд. техн. наук, доц., Технологический институт ВНУ им. В. Даля, Северодонецк;

С. М. МАХММОД, соискатель, Технологический институт ВНУ им. В. Даля, Северодонецк;

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ АЭРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛИЗА К ПРОЦЕССУ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ C₃-C₄

Рассмотрена возможность проведения паровой конверсии углеводородов (пропан и бутан) аэрозольным нанокатализом AnC. Приведены данные экспериментальных исследований и сравнение технико-экономических показателей существующих технологий и разрабатываемого процесса.

Ключевые слова: конверсия, аэрозольный нанокатализ, технология.

Введение

Процессы на основе синтез-газа широко распространены в технологии основного органического и неорганического синтеза. Поэтому, получение газового сырья для синтеза метанола во многом сходно с процессами получения технологического газа для таких производств, как синтез аммиака, бутанола, высших спиртов, бензинов, парафинов и т. д. [1]

Технологии производства синтез-газа каталитической паровой конверсией углеводородов имеют следующие узкие места: 1) трудность обеспечения равномерного температурного режима по зерну катализатора, что приводит к неодинаковости скорости химических превращений и к неэффективному использованию всего количества катализатора; 2) сложность и металлоемкость конструкций печей каталитической конверсии, вызванная необходимостью быстрого и равномерного подвода тепла к катализатору; 3) чувствительность гетерогенного никелевого катализатора к загрязнению соединениями серы, что требует больших затрат на очистку ПГ и др.

Возможным решением этой проблемы станет использование технологии аэрозольного нанокатализа [2]. Аэрозольный нанокатализ обеспечивает получение *in situ* суперактивного катализатора благодаря отсутствию носителя и постоянной механохимической активации поверхности каталитически активных частиц. Экспериментально показано, что технология аэрозольного нанокатализа в виброоживленном слое каталитической системы AnCVB позволяет снизить время пребывания сырья в реакционной зоне, температуру, повысить селективность и скорость реакции, уменьшить количество катализатора по сравнению с традиционным катализом на носителе в 10⁵-10⁶ раз (в расчете на массу катализатора) [2].

© М. А. ГЛИКИН, С. А. КУДРЯВЦЕВ, С. М. МАХММОД, 2012