

Як видно з наведених у таблиці даних, в усьому дослідженому температурному інтервалі та часі контакту 0,6–1,8с селективність процесу за метакролеїном в розрахунку на сумарну кількість продуктів окислення, що утворилися, є більш високою, ніж за дивінілом.

Вища селективність процесу за метакролеїном порівняно з дивінілом має ще одне пояснення, крім різної їх реакційної здатності. Як було встановлено раніше [2], процес окислення ізобутилену у метакролеїн на Fe-Te-Mo-O каталізаторі має лімітуючу стадію – стадію реокислення каталізатора, а процес окислювального дегідрування бутену-1 в дивініл на цьому каталізаторі – стадію відновлення каталізатора. Ці розбіжності у лімітуючих стадіях процесів окислення ізобутилену в метакролеїн та окислювального дегідрування бутену-1 в дивініл на вихідному Fe-Te-Mo-O каталізаторі зумовлені найперше різною відновлюючою здатністю цих олефінів. Ізобутилен порівняно з бутеном-1 є сильнішим відновником [2].

Необхідно зауважити, що сумарна селективність утворення метакролеїну та дивінілу в наших умовах є досить високою та сягає за умов певних дослідів більше ніж 90 %, про що свідчить високий сумарний вихід останніх.

Таким чином, Fe-Te-Mo-O каталітична система може ефективно використовуватись у процесі сумісного окислення ізобутилену та окислювального дегідрування бутену-1 відповідно в метакролеїн та дивініл.

1. Кожарский В.А., Жизневский В.М., Мокрый Е.Н., Старчевский В.Л. Ультразвуковая активация катализаторов гетерогенного окисления изобутилена в паровой фазе // Тез. докл. Всесоюзн. науч. симп. "Акустическая кавитация и применение ультразвука в химической технологии". Славское, 1985, с.52. 2. Кожарский В.А. Промотирование и модификация гетерогенных катализаторов реакций парциального окисления углеводородов. Дис...докт. хім. наук. Львов, 1992. 405с.

УДК 66.684

Л.І. Шевчук, Н.С. Караман, В.Л. Старчевський
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології органічних продуктів

ОСОБЛИВОСТІ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНОГО ОКИСЛЕННЯ ВОДНО-ОРГАНІЧНИХ СУМІШЕЙ В УМОВАХ КАВІТАЦІЇ

© Шевчук Л.І., Караман Н.С., Старчевський В.Л., 2000

Вивчено вплив ультразвукової кавітації на гетерогенно-каталітичне окислення органічних домішок стічних вод. Досліджено залежність константи швидкості реакції від концентрації каталізатора та температури.

The influence of ultrasonic cavitation upon heterogenic catalytic oxidization of organic impurities of waste water has been studied in this work. Dependence of effective constants rate upon concentration of catalyst and temperature was investigated.

За останні десятиліття на підприємствах країни побудовано велику кількість очисних споруд. Але використані технології морально застаріли і малоефективні. Здебільшого прово-

диться грубе очищення, найчастіше методом нейтралізації стічних вод. За цією технологією, один вид забруднень перетворюється на інший, але не усувається повністю. І забруднення водою промисловими стічними водами триває. Природні біологічні процеси, що відбуваються у водоймах, вже давно не забезпечують повного їх самоочищення.

Тому, актуальним залишається розроблення нових екологічно чистих та економічних технологій очищення стічних вод. Одна із таких технологій базується на використанні енергії ультразвукових (УЗ) коливань. Найефективнішим у цьому напрямку є застосування енергії акустичної кавітації, що виникає при проходженні через рідину коливань різної частоти. Для прискорення процесу окислення органічних домішок стічних вод широко застосовуються гетерогенні каталізatori, які мають ряд переваг над гомогенними: можливість простого виділення з оксидату, багаторазове використання і регенерація, що дає змогу створювати екологічно чисті виробництва. Однак головною причиною, яка перешкоджає застосуванню гетерогенних оксидів у процесах рідинно-фазного окислення, є їхня невисока активність. З метою пошуку нових і вдосконалення існуючих каталітичних систем ми вивчали вплив УЗ кавітації на гетерогенно-каталітичне окислення органічних домішок стічних вод.

Досліди проводились у присутності таких каталізаторів: Ni, NiO, Co₃O₄ у діапазоні температур 303–333 К і тиску 0,1 МПа, підбираючи однакові умови для експерименту проведення процесу як в ультразвуковому полі, так і без нього. Як об'єкти дослідження використовували модельні суміші з дистильованої води та н-бутанолу з однаковими початковими значеннями ХСК (хімічне споживання кисню). Ультразвукові коливання з частотою 22 кГц передавали за допомогою магнітострикційного випромінювача, зануреного в об'єм рідини (100 мл). У нижню частину апарата барботували кисень повітря.

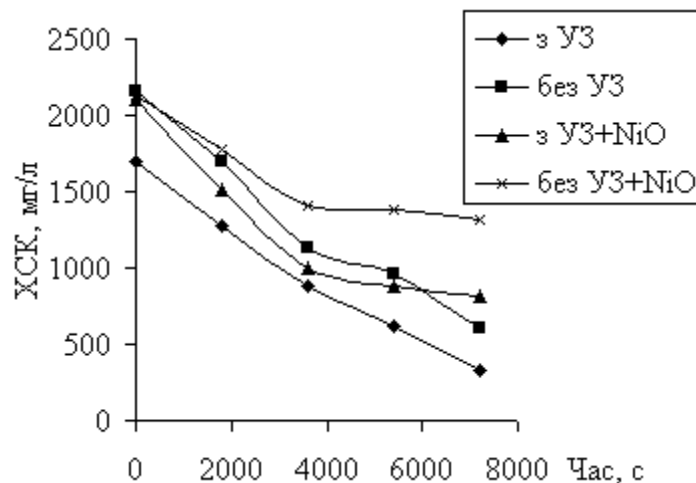


Рис. 1. Кінетика окислення домішок при різних умовах експерименту:
 $T=313\text{K}, [\text{NiO}]=0.03\text{моль/л}, \text{УЗ}-22\text{кГц}$

Активність досліджених контактів описується рядом:



який зберігається при окисленні органічних домішок стічних вод як під дією ультразвуку, так і без нього (рис. 1, 2)

За експериментальними даними в діапазоні досліджуваних температур 303–333 К швидкість окислення домішок в ультразвуковому полі є вищою, ніж без ультразвуку. Це свід-

чить, що з ростом температури швидкість звукохімічної реакції окислення зростає повільніше, ніж швидкість термічної, що узгоджується з попередніми результатами [1], при окисленні стічних вод промислових підприємств. Застосування гетерогенних каталізаторів у процесі рідинно-фазного окислення органічних домішок призводить до зменшення швидкості реакції порівняно з автоокисленням. Константа швидкості автоокислення становить $(1.29-6.2) \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$, а в присутності Co_3O_4 – $(0.43-5.0) \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$, на NiO – $(0.6-4.0) \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$, на Ni – $(0.3-8.3) \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$. При окисленні органічних домішок в акустичному полі в присутності гетерогенних каталізаторів спостерігається зменшення швидкості реакції. Так, константа швидкості звукохімічної реакції становить $(1.57-5.16) \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$, при дії NiO – $(0.67-1.33) \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$, при дії Ni – $(0.9-3.5) \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$. Отже, з ростом температури швидкість звукохімічної реакції окислення в присутності гетерогенних каталізаторів зростає повільніше, ніж швидкість термічної на цих самих контактах.

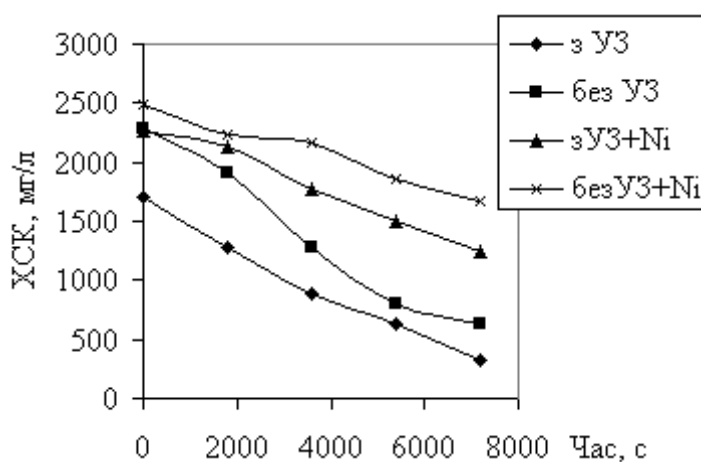


Рис. 2. Кінетика окислення домішок при різних умовах експерименту:
 $T=303\text{K}$, $[\text{Ni}]=0.17 \text{ моль/л}$, $\text{УЗ}=22 \text{ кГц}$

Дослідження процесу окислення органічних домішок на вищезгаданих каталізаторах, як відомо з літературних джерел [2], показало, що їх застосування прискорює в 1,5–2 рази швидкості реакції, порівняно з автоокисленням. Однак в наших експериментах ми спостерігали обернену картину при концентрації каталізаторів: $[\text{Ni}]=0.17 \text{ моль/л}$, $[\text{NiO}]=0.03 \text{ моль/л}$, $[\text{Co}_3\text{O}_4]=0.01 \text{ моль/л}$, що у два рази нижче, ніж концентрація органічних домішок в стічних водах.

Очевидно, зі зростанням кількості каталізатора збільшується кількість активних центрів, що викликає появу вільних радикалів на стадії ініціювання ланцюга. Проте подальший ріст концентрації каталізатора призводить до збільшення швидкості взаємодії радикалів з поверхнею та їх зникнення [3, 4]. Тому, висока концентрація каталізатора спричиняє зворотну його дію, який, своєю чергою, виступає як інгібітор, а не ініціатор.

Отже, в акустичному полі зберігаються ті самі тенденції, як і при окисленні органічних домішок в присутності гетерогенних оксидів без ультразвуку. Очевидно, це зумовлено високою інгібуючою активністю контактів в умовах кавітації.

1. Шевчук Л.І., Старчевський В.Л. Окислення водних розчинів органічних сполук в умовах кавітації // Вісн. ДУ "Львівська політехніка". 2000. № 395. С.50–52. 2. Мокрий Є.М., Старчевський В.Л. Каталітичні реакції в умовах кавітації. Л., 1993. 3. Маргулис М.А. Основы звукохимии. М., 1984. 4. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М., 1986.