

ції окислення домішок (табл.2) Як свідчать наші експерименти, константи швидкості окислення домішок без ультразвуку практично не залежать від тиску кисню в досліджуваному інтервалі, що добре узгоджується з теоретичними та експериментальними результатами дослідників, які працюють в цій області[2, 3]. За розрахунками Маргуліса М.А.[4,5] константа швидкості звукохімічного розкладу (сонолізу) води становить  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  с<sup>-1</sup>, що є співрозмірною величиною із константою швидкості окислення домішок.

Аналогічні результати отримані і при окисленні стічних вод ВАТ “Оріана”. Однак складність та неідентифікованість домішок у промисловості призводять до значних похибок аналітичного контролю суміші, тому однозначно оцінити вплив різних факторів на константу швидкості реакції в даний час неможливо.

Отже, застосування акустичної кавітації у процесі рідинно-фазного окислення органічних домішок в стічних водах призводить до інтенсифікації процесу окислення і змін у кількісному складі продуктів. Із збільшенням температури ефект ультразвукової дії зменшується, тоді як швидкість термічної реакції зростає.

1. Шевчук Л.І., Старчевський В.Л. Кінетичні закономірності та аналіз механізму реакції окислення домішок стічних вод // Вісн. ДУ ” Львівська політехніка”. 1999. № 362. С.125-126. 2. Ятчишин І.І., Хорварт І. Некоторые особенности механизма окисления альдегидов // Нефтехимия. 1980. Т.20. № 4. С.123-125. 3. Мельник С.Р. Інтенсифікація процесів рідиннофазного окислення алкілароматичних вуглеводнів: Автореф. дис. ...канд. техн. наук. Львів, 1995. 4. Маргуліс М.А. Основы звукохимии. М., 1984. 5. Маргуліс М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М., 1986.

УДК 541.128.13

Цибух Р.Д., Гуменецький В.В.  
ДУ “Львівська політехніка”, кафедра ХТНГ

## ВПЛИВ АЛЮМІНІЮ НА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Fe-Bi-Mo ОКСИДНОГО КАТАЛІЗАТОРА В ПРОЦЕСІ ОКИСЛЮВАЛЬНОГО ДЕГІДРУВАННЯ ЕТИЛБЕНЗОЛУ ДО СТИРОЛУ

© Цибух Р.Д., Гуменецький В.В., 2000

**Розглянуто вплив домішок алюмінію на каталітичні властивості системи Fe-Bi-Mo-O в реакції окислювального дегідрювання етилбензолу. Визначено оптимальний елементарний склад каталізатора та оптимальні умови проведення процесу.**

**The influence of aluminium on the catalytic properties of Fe-Bi-Mo-O system in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene has been considered. The optimum composition of the catalyst and optimum conditions of the process realization have been estimated.**

Сьогодні у промисловості багато цінних мономерів отримують простим дегідруванням відповідних вуглеводнів. Стирол отримують дегідруванням на Fe-Cr-O каталізаторах з домішками  $K_2CO_3$  та інших промоторів при температурі 853...873 K, і в оптимальних умовах вихід стиrolу становить 30...35 % [1]. Більш економічним є окислювальне дегідрування вуглеводнів, яке вже реалізовано в промисловості для деяких процесів. Тому цікаво дослідити процес окислювального дегідрування етилбензолу з метою отримання стиrolу – мономеру, який широко застосовується для виробництва полістиrolу, різних видів каучуків та ін.

Відомо [2], що на Fe-Vi-Mo каталізаторі досягається досить високий вихід цільового продукту в реакції окислення пропілену в акролеїн та окислювального дегідрування бутенів у дивініл. Тому доцільно було випробувати вказаний каталізатор в реакції окислювального дегідрування етилбензолу.

Попередніми дослідженнями було встановлено, що на каталізаторі з атомарним складом  $Fe_2Vi_1Mo_2O_x$  вихід стиrolу може становити 89,1 %. Тому з метою покращання каталітичних властивостей цього контакту на його основі було виготовлено серію каталізаторів з домішкою алюмінію у таких співвідношеннях  $Vi/Al=0,1$ ;  $Vi/Al=0,25$ ;  $Vi/Al=0,5$  та визначено їх каталітичні властивості в імпульсній установці з повним хроматографічним аналізом продуктів реакції.

В таблиці наведено результати досліджень каталітичних властивостей вищевказаних каталізаторів в реакції окислювального дегідрування етилбензолу.

**Окислювальне дегідрування етилбензолу в стиrol на Fe-Vi-Mo оксидних каталізаторах. Імпульсна установка,  $V_{imp}=5,5 \text{ см}^3$ ,  $V_{II}=0,56 \text{ см}^3/\text{с}$ .  
Реакційна суміш 5 мол. % етилбензолу в повітрі**

Каталізатор	Температура, К	Час контакту, с	Конверсія етилбензолу, %	Селективність за стиrolом, %	Вихід, %
1	2	3	4	5	6
$Fe_2Vi_1Mo_2O_x$	713	3,6	99,8	89,3	89,1
		2,4	95,9	89,1	86,3
		1,2	80,8	94,5	76,4
		0,6	11,7	95,1	11,1
	693	3,6	93,3	83,7	78,1
		2,4	80,0	85,7	68,6
		1,2	64,3	89,7	57,7
		0,6	10,0	93,4	9,3
	673	3,6	60,0	79,4	47,6
		2,4	43,7	82,9	36,2
		1,2	19,3	88,7	17,1
		0,6	3,2	92,0	2,9
$Fe_2Vi_1Mo_2Al_{0,1}O_x$	653	3,6	94,3	97,2	91,6
		2,4	74,4	97,9	72,8
		1,2	9,7	97,1	9,4
		0,6	0,9	90,6	0,9
	633	3,6	65,5	91,6	60,0
		2,4	55,3	96,9	53,6
		1,2	3,7	93,0	3,5
		0,6	0,7	69,7	0,5

Продовження таблиці

1	2	3	4	5	6
	613	3,6 2,4 1,2 0,6	31,7 26,3 1,9 0,6	91,3 93,5 91,3 53,9	28,9 24,6 1,8 0,3
$\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{Mo}_2\text{Al}_{0,25}\text{O}_x$	653	3,6 2,4 1,2 0,6	100 81,6 49,3 24,3	98,5 97,7 94,1 89,6	98,5 79,8 46,4 21,8
	633	3,6 2,4 1,2 0,6	64,0 26,5 5,8 1,5	95,4 93,1 84,2 80,5	61,1 24,3 4,9 1,2
	613	3,6 2,4 1,2 0,6	62,2 24,3 2,7 1,1	91,1 86,1 80,8 34,2	56,6 20,9 2,2 0,4
$\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{Mo}_2\text{Al}_{0,5}\text{O}_x$	653	3,6 2,4 1,2 0,6	27,9 27,4 7,9 2,4	75,2 84,7 80,4 67,8	21,0 23,2 6,4 1,6
	633	3,6 2,4 1,2 0,6	21,0 19,9 4,8 1,6	26,9 52,3 83,3 69,1	5,6 10,4 4,0 1,1
	613	3,6 2,4 1,2 0,6	3,6 2,5 0,9 0,7	23,9 47,2 95,0 73,7	0,9 1,2 0,8 0,5

Додавання алюмінію до системи Fe-Bi-Mo-O дозволяє підвищити селективність за стиролом ( $S_{\text{CT}}$ ) та знизити температуру реакції окислювального дегідрування етилбензолу, при якій досягається повна конверсія останнього на  $50^\circ$ . На каталізаторах з атомарним складом  $\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{Mo}_2\text{Al}_{0,1}\text{O}_x$  і  $\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{Mo}_2\text{Al}_{0,25}\text{O}_x$  спостерігається збільшення селективності за стиролом з підвищенням температури реакції та часу контакту ( $\tau_{\text{K}}$ ).

Так, при мінімальному  $\tau_{\text{K}}=0,6$  с і температурі 613 К селективність за стиролом першого з вказаних каталізаторів становить 53,9 % і другого 34,2 %, а при  $\tau_{\text{K}}=3,6$  с та  $T=653$  К вона вже зростає відповідно до 98,5 та 97,2 %.

На вказаних каталізаторах спостерігається також різке підвищення конверсії етилбензолу із збільшенням часу контакту при всіх температурах дослідження. Наприклад, при  $\tau_{\text{K}}=0,6$  с та  $T=633$  К на каталізаторі  $\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{Mo}_2\text{Al}_{0,1}\text{O}_x$  конверсія етилбензолу становить 0,7 %, а при  $\tau_{\text{K}}=3,6$  с та  $T=633$  К зростає до 65,5 %. При такій же температурі і часах контакту  $\tau_{\text{K}}=0,6$  с та  $\tau_{\text{K}}=3,6$  с на  $\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{Mo}_2\text{Al}_{0,25}\text{O}_x$  каталізаторі конверсія етилбензолу відповідно становить 1,5 та 64 %.

Інший характер має залежність селективності за стиролом від температури та часу контакту на  $\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{Mo}_2\text{Al}_{0,5}\text{O}_x$  каталізаторі. Тут  $S_{\text{CT}}$  проходить через максимум при всіх температурах дослідження. При  $T=613$  К та часі контакту 1,2 с спостерігається максимальна  $S_{\text{CT}}$  на

даному контакті – 95 %, що є дещо вищою в аналогічних умовах порівняно з контактами з меншим вмістом алюмінію. Крім цього на даному контакті спостерігається різке зменшення конверсії етилбензолу порівняно з каталізаторами з меншим вмістом алюмінію. Максимальна конверсія етилбензолу при  $\tau_k=0,6$  с та  $T=653$  К – 27,9 %, тоді як на каталізаторах  $Fe_2Bi_1Mo_2Al_{0,1}O_x$  і  $Fe_2Bi_1Mo_2Al_{0,25}O_x$  в цих умовах вона дорівнює відповідно 94,3 та 100 %.

Тобто, з'ясовано, що найкращим каталізатором є каталізатор такого складу  $Fe_2Bi_1Mo_2Al_{0,25}O_x$ , на якому при температурі 653 К і часі контакту 3,6 с вихід стиролу становить 98,5 % при повній конверсії етилбензолу та селективності за стиролом – 98,5 %. Отже, додавання до Fe-Bi-Mo-O системи алюмінію спричиняє підвищення селективності реакції за стиролом та пониження температури, при якій досягається повна конверсія етилбензолу. Разом з цим збільшення вмісту Al у каталізаторі до співвідношення Al/Bi=0,5 приводить до різкого зниження конверсії етилбензолу.

1. Лебедев Н.Н. *Химия и технология основного органического синтеза*. М., 1988.
2. Нотерман Т., Келкс Дж., Скляр А.В., и др. *Физико-химические и каталитические свойства висмутжелезомолибденовых катализаторов // Кинетика и катализ*. 1976. Вып.3. С.758-764.

УДК 5147.543:547.26',122

Новіков В.П., Здирко Б.В., Марінцова Н.Г., Нюнькін Б.Ю.  
ДУ “Львівська політехніка”, кафедра ТБСНБ

## СИНТЕЗ СУЛЬФАМІДІВ НА ОСНОВІ 2,1,3-БЕНЗТІАДІАЗОЛ-4-ТІОСУЛЬФОКИСЛОТИ

© Новіков В.П., Здирко Б.В., Марінцова Н.Г., Нюнькін Б.Ю., 2000

**З метою дослідження біологічної активності синтезовано ряд похідних сульфамідів на основі 2,1,3-бензтіадіазол-4-тіосульфокислоти.**

**In purpose of investigation of biological activity some sulfamides based on derivatives of 2,1,3-benzenediathiazole-4-sulfoacid have been synthesized.**

Похідні бенз-2,1,3-тіадіазолу є перспективними для пошуку біологічно активних речовин. На їх основі синтезована велика кількість сполук, досліджених як потенційні протипухлинні засоби [1], місцевоанестезуючі та регулятори росту рослин [2], а також такі, що мають радіозахисні властивості [4]. З іншого боку, відома висока антибактеріальна активність сульфаніламідних препаратів [5].

Через те важливим є продовження роботи з розширення асортименту біологічно активних сполук у класі сульфамідів гетероциклічного ряду.