**Реутський Віктор Володимирович. Створення селективних каталітичних систем для процесів рідиннофазного окиснення вуглеводнів: дис... д-ра техн. наук: 05.17.04 / Національний ун-т "Львівська політехніка". - Л., 2005**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | Реутський В.В.. Створення селективних каталітичних систем для процесів рідиннофазного окиснення вуглеводнів - Рукопис.  *Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу, Національний університет "Львівська політехніка", Львів 2005.*  Дисертація присвячена створенню ефективних каталітичних систем на основі гомогенних каталізаторів та органічних модифікаторів різної природи для покращення техніко-економічних показників промислових процесів рідиннофазного окиснення вуглеводнів.  Проведені систематичні дослідження впливу бінарних каталітичних систем на основі солей металів змінної валентності і здатних до комплексоутворення сполук різної природи – солей перфорованих оксисульфокислот, краун-ефірів, полігліколів - на процеси рідиннофазного окиснення вуглеводнів дозволили визначити їхній вплив на закономірності перебігу процесів окиснення, їх окремі стадії і сформулювати загальні підходи до створення селективних гомогенно-каталітичних систем для процесів рідиннофазного окиснення вуглеводнів. Встановлені залежності каталітичної дії бінарних каталітичних систем від умов проведення процесу, концентрації та складу каталітичної системи, природи органічного модифікатора та природи органічного субстрату.  Детальне вивчення основних закономірностей окиснення циклогексану і метилбензолів в присутності координаційно-активних сполук, дозволило створити ефективні каталітичні системи, що дозволяють покращити техніко-економічні показники промислових процесів рідиннофазного окислення вуглеводнів, що підтверджено промисловими випробовуваннями. | |
| |  | | --- | | 1. Вирішено важливу науково-прикладну проблему створення нових селективних каталітичних систем для процесів рідиннофазного окиснення вуглеводів.  2. Розроблено високоефективні каталітичні системи на основі нафтенату кобальту і органічних модифікаторів різної природи - солей перфорованих оксисульфокислот, краун-ефірів, полігліколів - для процесу рiдиннофазного окиснення циклогексану, які дозволяють покращити його техніко-економічні показники за рахунок підвищення продуктивності процесу та селективності за цільовими продуктами – циклогексанолом, циклогексаноном і гідропероксидом циклогексилу, що підтверджено проведеними промисловими випробуваннями.  3. Розроблено високоефективні каталітичні та ініціюючі системи на основі ацетату кобальту і краун-ефірів та амінатоксану для процесів рідиннофазного  окиснення алкілароматичних вуглеводнів, які дозволяють покращити їх техніко-економічні показники за рахунок підвищення продуктивності процесу та селективності за цільовими продуктами - ароматичними карбоновимии кислотами.  4. Вивчено закономірності каталітичної дії солей перфторованих сульфокислот на автоокиснення циклогексану. Встановлено, що з підвищенням молекулярної маси перфторсполук їх каталітична активність зростає. З підвищенням температури ефективність каталітичної дії перфторсполук спадає. Показано, що їх застосування веде до збільшення швидкості окиснення на 15-30%, селективність за цільовими продуктами при цьому практично не змінюється.  5. Встановлено вплив бінарних каталітичних систем на основі солей металів змінної валентності і органічних модифікаторів різної природи – солей перфторованих оксисульфокислот, краун-ефірів, полігліколів - на процес рідиннофазного окиснення циклогексану. Показано, що застосування цих каталітичних систем дає змогу підвищити конверсію вихідного продукту в 1,5-4 рази при селективності за цільовими продуктами на 5-20% вищій, порівняно з окисненням на промисловому каталізаторі.  6. Визначено вплив каталітичних систем на основі Со(ОАс)2 і органічних модифікаторів різної природи – солей перфторованих оксисульфокислот та краун-ефірів - на рідиннофазне окиснення толуолу та п-ксилолу. Показано, застосування цих каталітичних систем підвищує швидкість окиснення толуолу на 15-20% а п-ксилолу - на 11-16%, селективність утворення кислот при цьому зростає на 3-10%.  7. Встановлено відносні ряди активності солей перфорованих оксисульфокислот, краун-ефірів та полігліколей як добавок до гомогенних каталізаторів у процесах окиснення циклогексану і метилбензолів і показано, що ефективність їх використання залежить від абсолютних значень та співвідношення концентрацій компонентів каталітичної системи, природи використаного модифікатора, природи металу змінної валентності та природи органічного субстрату.  8. Проаналізовано вплив електронодонорних добавок на елементарні стадії процесу. Розраховано ефективні константи витрати циклогексану і нагромадження цільових продуктів, які добре корелюють з експериментальними даними.  9. Визначено вплив бінарних каталітичних систем на основі СМЗВ та хромоксану і КЕ на розклад гідропероксиду циклогексилу. Встановлено, що в присутності КЕ константа рівноваги утворення комплексу зменшується у 6,4–10,9 разів, а константа швидкості його розкладу зростає у 2,5–19,2 рази, що дозволяє пояснити вплив КЕ на швидкість окиснення циклогексану за рахунок активації каталітичними системами молекул кисню і субстрату.  10. Результати роботи впроваджено на ВАТ „Рівнеазот” та ВАТ „Азот” м.Черкаси з сумарним економічним ефектом більше 2 млн. гривень на рік. | |