

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ
Завідувач випускової кафедри
_____ А.Г. Галстян
« ____ » _____ 2020р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР

за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»
освітньо-професійної програми «Хімічні технології високомолекулярних сполук»

Тема: «Каталітичне окиснення 4-гідрокситолуену озоном у рідкій фазі»

Виконавець: _____ студентка групи ХП 203 М Борисюк Я.С

Керівник: _____ д.х.н., проф., Галстян А.Г

Консультант розділу «Охорона праці»: _____ Халмурадов Б.Д.

Консультант розділу «Охорона навколишнього
середовища» _____ Гай А.Є.

Нормоконтролер: _____ Максимюк М.Р.

КИЇВ 2020

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»
ОПП «Хімічні технології високомолекулярних сполук»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ А.Г. Галстян

«_____» _____ 2020р.

ЗАВДАННЯ

на виконання кваліфікаційної роботи

Борисюк Яни Сергіївни

1. Тема роботи: «Каталітичне окиснення 4-гідрокситолуену озоном у рідкій фазі» затверджена наказом ректора від «02» жовтня 2020 р. № 1897/ст
2. Термін виконання роботи: з 05 жовтня 2020 року по 31 грудня 2020 року.
3. Вихідні дані до роботи: озон, окиснення, 4-гідрокситолуен, ацетат кобальту, бромід калію;
4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Розділ 1. Огляд літературних джерел. Розділ 2. Експериментальна частина. Розділ 3. Обговорення результатів. Розділ 4. Охорона праці. Розділ 5. Охорона навколишнього середовища. Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.
5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстраційного) матеріалу: рисунки, схеми, графічні залежності, принципові схеми установок.
6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою кваліфікаційної роботи.	5.10.20 - 20.10.20	

2.	Опрацювання літературних джерел з даної теми.	25.10.20 - 1.11.20	
3.	Проведення експериментальних досліджень: підготовка, підбір та налаштування приладів та обладнання.	1.11.20 - 10.11.20	
4.	Обробка експериментальних даних.	10.11.20 - 15.11.20	
5.	Виконання розділів з охорони навколишнього середовища та охорони праці.	15.11.20 - 20.11.20	
6.	Узагальнення матеріалу, оформлення кваліфікаційної роботи, підготовка доповіді та презентації.	21.11.20 - 5.12.20	
7.	Захист кваліфікаційної роботи.	19.12.20	

7. Консультанти з окремих розділів.

Розділ	Консультант (посада, П.І.Б)	Дата, підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона навколишнього середовища	к.ф-м.н., доц. Гай А.Є.		
Охорона праці	к.м.н., доц. Халмурадов Б.Д.		

Дата видачі завдання: « 5 » жовтня 2020 р.

Керівник кваліфікаційної роботи _____ д.х.н., доц. Галстян А.Г

Завдання прийняла до виконання _____ Борисюк Я.С

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи «Каталітичне окиснення 4-гідрокситолуену озоном у рідкій фазі: ст.82, табл.5, рис.17, 67 використаних джерела.

Об'єкт дослідження: реакції каталітичного рідиннофазного окиснення метилбензолів озоном в оцтовій кислоті.

Мета роботи: вивчення кінетики і запропонування механізму реакцій окиснення 4-ацетокситолуену.

Методи дослідження: обробка літературних джерел, хроматографічний аналіз, потенціометричне титрування.

В даній роботі показана можливість промислових синтезів на основі метилбензолів. Таким чином дослідження реакції озону з 4-гідрокситолуеном є перспективними і такими, що дозволить здійснити екологічно чистий процес у м'яких умовах і з високою селективністю.

Розроблено новий метод одержання 4-ацетоксбензойної кислоти. Досягнуті результати можуть бути підставою для подальшого розвитку практичного використання озону в реакціях окиснення алкілбензолів у розчині оцтової кислоти.

ОЗОН, ОКИСНЕННЯ, АЦЕТАТ КОБАЛЬТУ, 4-ГІДРОКСИТОЛУЕН, 4-АЦЕТОКСИБЕНЗОЙНА КИСЛОТА, ЙОДОМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	10
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	14
1.1. Реакції озону з аренами.....	15
1.2. Реакції озону з подвійними зв'язками ароматичного кільця	19
1.3. Використання озону при окисненні алкілароматичних сполук.....	25
1.4.1. Окиснення гідрокситолуенів мінеральними окисниками	27
1.4.2. Окиснення гідрокситолуенів киснем повітря	31
1.4. Висновки до першого розділу	35
РОЗДІЛ 2	36
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	36
2.1. Опис лабораторного устаткування	36
2.2. Характеристика реагентів	38
2.3. Методики аналізів.....	38
2.3.1. Йодометричний аналіз концентрації озону в газовій фазі	38
2.3.2. Аналіз пероксидних сполук	38
2.3.3. Аналіз продуктів окислення 4-ацетокситолуену в оцтовій кислоті	39
2.3.4. Методика отримання 4-ацетокситолуену.....	41
2.3.5. Перевірка 4-ацетокситолуену на чистоту від домішок	41
2.3.6. Методика визначення концентрації 4-ацетоксибензойної кислоти	41
2.3.7. Методика виділення 4-ацетоксибензойної кислоти.	42
2.3.8. Методика виділення 4-ацетоксибензойної кислоти	42
2.3.9. Методика визначення температури плавлення 4- ацетоксибензойної кислоти	42
2.3.10. Методика визначання концентрації кобальту (III)	42
2.4. Висновки до другого розділу.....	43
РОЗДІЛ 3	44
ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.....	44

3.1. Вплив концентрації каталізатора	44
3.2. Вплив концентрації озону	48
3.3. Вплив концентрації вихідного субстрату.....	50
3.4. Вплив температури	52
3.5. Механізм каталітичної реакції озону з 4-ацетокситолуеном в оцтовій кислоті.....	53
3.6. Висновки до третього розділу	55
РОЗДІЛ 4	56
ОХОРОНА ПРАЦІ	56
4.1. Небезпечні та шкідливі фактори при роботі в лабораторії	56
4.2. Заходи для зменшення рівня впливу небезпечних та шкідливих факторів під час проведення досліджень	57
4.3. Розрахунок системи кондиціонування при проведенні озонування	62
4.4. Забезпечення пожежної та вибухової безпеки при роботі з озono-повітряною сумішшю	64
4.5. Висновки до четвертого розділу	67
РОЗДІЛ 5	68
ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.....	68
5.1. Характеристика озону та його екологічна роль.....	68
5.2. Сфери застосування озону	71
5.3. Характеристика відходів озонування та їх знешкодження	75
5.4. Висновки до п'ятого розділу	79
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	81

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ГРХ – газорідинна хроматографія;

ХПК –хімічне поглинання кисню.

ВСТУП

Реакції окиснення метилбензолів, мають велике значення у виробництві продуктів тонкого органічного синтезу. Продукти окиснення заміщених толуену по бічному ланцюгу – ароматичні спирти, альдегіди і карбонові кислоти знаходять широке застосування в багатьох галузях хімічної промисловості. Значний інтерес становлять гідрокситолуени, окиснення яких до відповідних ароматичних кислот з високою селективністю є актуальною проблемою до сьогодні. Одержані при цьому ароматичні кисневмісні продукти активно використовуються як сільськогосподарські хімікати або напівпродукти для синтезу фармацевтичних препаратів, а також у виробництві барвників і синтетичних запахних речовин [1].

При окисненні гідрокситолуенів у якості окисників використовуються сполуки хрому, кобальту, азотна кислота, а також кисень повітря. Окиснення проходить в м'яких умовах, при атмосферному тиску, але з низькою селективністю та утворенням великої кількості токсичних відходів. Окиснення киснем повітря являє собою каталітичний процес, який проходить у рідкій або газовій фазі і має свої недоліки. У газовій фазі ацетокситолуени окиснюються при високих температурах (360°C) [2]; процес окиснення в рідкій фазі ізомерних гідрокситолуенів у вигляді ацетатів проводять у присутності каталізаторів в умовах (230°C, 2,0 МПа), за яких переважно утворюються ароматичні окиспирти.

У зв'язку із цим привертає увагу тенденція до заміни традиційних окиснювачів на перспективний окисник – озон, високий окисно-відновний потенціал, екологічна чистота якого дозволяють в ряді випадків виключити недоліки, властиві процесам з використанням мінеральних окисників і кисню повітря.

Основна сфера застосування озону – це очищення питної води, стічних вод і газових викидів [3,4]. В останні роки починається використання озону і в інших галузях: медицині [3], хімічній [5], харчовій [3,4,6] і целюлозно-паперовій промисловості [7], у ракетній техніці і сільському господарстві [4]. З синтезів із використанням озону, що застосовуються в хімічній промисловості, можна

виділити виробництва азелаїнової кислоти, ваніліну, гемеотропіну, камфори [8] та ін.

В даній роботі показана можливість промислових синтезів на основі метилбензолів [9]. Таким чином дослідження реакції озону з 4-гідрокситолуеном є перспективними і такими, що дозволить здійснити екологічно чистий процес у м'яких умовах і з високою селективністю.

Актуальність. Реакція озону з гідрокситолуенами у рідкій фазі практично не вивчена. У літературі відсутні дані про вплив НО-групи в ароматичному кільці на кінетику і механізм реакції окиснення, тому дослідження рідиннофазної реакції окиснення 4-гідрокситолуену озоном в оцтовій кислоті, які проводилися з метою з'ясування шляхів селективного синтезу 4-гідроксибензойної кислоти та розробки маловідходного способу її отримання є актуальною задачею.

Мета і задачі дослідження. Вивчення кінетики і запропонування механізму реакцій окиснення 4-ацетокситолуену озоном в розчині крижаної оцтової кислоти в присутності каталізаторів.

Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно вирішити наступні задачі:

1. Вивчення кінетичних параметрів реакції 4-ацетокситолуену з озоном в оцтовій кислоті за присутності ацетату кобальту і броміду калію.

2. Визначення впливу концентрації реагентів, температури на закономірності окиснення та вихід продуктів реакції.

Предмет дослідження – каталітична реакція рідиннофазного окиснення 4-ацетокситолуену озоном в оцтовій кислоті.

Об'єкт дослідження – реакції каталітичного рідиннофазного окиснення метилбензолів озоном в оцтовій кислоті.

Методи дослідження. Вивчення закономірностей окиснення проводились в скляній колонці з пористою перегородкою. Визначення кількісного вмісту 4-гідрокситолуену, 4-ацетокситолуену і продуктів його окиснення, та їх ідентифікація здійснювались методом ГРХ, за допомогою потенціометричного титрування визначалась концентрація 4-ацетоксибензойної кислоти.

Концентрацію пероксидів та окисненої форми металу в реакційній суміші визначали йодометричним методом.

Наукова новизна. Досліджено реакцію окиснення 4-ацетокситолуену озоном в крижаній оцтовій кислоті в присутності кобальт-бромідного каталізатора. При введенні в систему “озон – 4-ацетокситолуен – оцтова кислота” ацетату кобальту (II) у суміші з бромідом калію головним продуктом стає 4-ацетоксибензойна кислота, вихід якої в оптимальних умовах становить 95%. Окиснення відбувається без індукційного періоду внаслідок застосування вже окисненої форми каталізатору. В початковий момент часу в умовах дослідів ідентифіковано 4-ацетоксибензальдегід у кількості, що не перевищує 10^{-4} моль·л⁻¹. При необхідності 4-ацетоксибензойна кислота може бути легко гідролізована 4-гідроксибензойну (EtOH, H⁺, 60°C).

Практичне значення одержаних результатів. Дослідження з кінетики і механізму реакції каталітичного озонування 4-гідрокситолуену стануть основою для нових методів синтезу ароматичних ізомерних гідроксибензойних кислот, які мають характеризуватись значною вибірковістю, зменшенням шкідливих відходів та можливістю проведення реакцій в м'яких умовах. Отримані результати можуть бути підставою для подальшого розвитку практичного використання озону в промислових процесах окиснення метилбензолів.

Особистий внесок випускника. Студент підібрав та обробив наукову літературу з теми, дослідив механізм та кінетику реакцій каталітичного окиснення 4-гідрокситолуену. Спільно з керівником роботи провів експериментальні дослідження процесу каталітичного окиснення, проаналізував одержані результати і зробив висновки.

Апробація отриманих результатів. Результати, що наведені у дипломній роботі оприлюднені на LIII Міжнародній науково-практичній інтернет-конференції “ ВПЛИВ ПАНДЕМІЇ НА РОЗВИТОК НАУКИ ”.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

Головною тенденцією в розвитку сучасної хімічної технології є інтенсифікація промислових процесів та зменшення кількості побічних продуктів, стічних вод і викидів в атмосферу. В хімії та технології здобули широкий розвиток різноманітні процеси окиснення, які використовують кисень або мінеральні окисники (солі хромових кислот, перманганат калію та деякі інші). Одним із перспективних напрямків одержання промислово важливих продуктів є використання, як окисника, озону. Він є більш енергійним окисником, ніж згадані вище; крім того, використання озону дозволяє уникнути утворення великої кількості мінеральних відходів, відокремлення яких від продуктів реакції та утилізація потребує великих додаткових витрат.

Вперше з озоном мав справу голандський фізик Ван-Марум у 1785 році, коли пропускав крізь повітря електричні іскри.

В 1840 році Шенбейн обґрунтував зміну властивостей кисню, після пропускання через нього електричного струму з утворенням нового газу, якому дали назву “озон” (від греч. “ozo” - пахну). Пізніше Маріньяк і Де-ля-Рів довели, що озон є алотропною модифікацією кисню [10,12,14].

Після цього Шенбейном була відкрита здатність озону приєднуватися до подвійних зв'язків і окиснювати різні органічні сполуки. Обидві ці властивості знайшли практичне використання.

Перша – для дослідження положення подвійного зв'язку в молекулах органічних сполук. Більш відомі в цій області роботи Гаррієса з дослідження складу каучуків. Здатність окиснювати органічні сполуки було використано для очищення води. Слід відзначити, що перша установка для очищення води збудована в Росії [11].

1.1. Реакції озону з аренами

Найдавніші згадки про реакцію озону з аренами відносяться до 1863 року, коли Горап-Безанез повідомив про утворення CO_2 при реакції O_3 з $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ в лужному середовищі. Згодом низка науковців, впливаючи озоном на бензол, отримали білий твердий порошок, якому дали назву “азобензол”. Процес взаємодії супроводжувався вибухом. Отриманий “азобензол” далі розкладався з утворенням CO_2 , мурашиної, щавлевої і оцтової кислот. Також подібно реагував озон з толуеном і о-ксилолом [10,11].

Гарріес на початку ХХ століття одним з першим виокремив пероксидний продукт, якому було дано назву триозонід. Під час гідролізу озоніду утворювався гліюксаль. Подібно проходила взаємодія озону з гомологами бензолу: гідроліз озоніду в разі мезитилену призводив до метилгліюксалю; у випадку діфенілу утворювався тетраозонід [10,11].

У 1907 році Малінарі досліджував реакції озону з різними аренами. І було звернуто увагу на те, що похідним бензену властива найнижча реакційна здатність на відміну від інших класів ненасичених вуглеводнів. Малінарі піддав сумнівам правдивість циклічної структури Кекуле. Це було причиною численних дискусій з питань ароматичності у ряді бензену. Тільки через багато років Вібаут провів кількісні дослідження, які стали підтвердженням делокалізації зв'язку в бензеновому кільці ароматичних сполук. Ним показано, що незалежно від методу одержання продукти озонолізу утворюються тільки в співвідношенні 3:2:1, яке і очікується під час озонолізу еквімолекулярної суміші гіпотетичних етилгексатриєнів [10-12].

Спектрофотометрично було вивчено кінетику реакції озону з бензолом і з метил-, етил-, ізопропіл- і трет-бутил-заміщеними бензолу в тетрахлорметані (CCl_4) і оцтовій кислоті при 25°C . У серії даних метилзаміщених логарифм швидкості реакції першого порядку $\lg k/k(\text{C}_6\text{H}_6)$ лінійно зростає із збільшенням кількості CH_3 -груп в молекулі від 0 до 6 (для ізомерів узято середнє значення K). Так швидкість реакції гексаметилбензолу більше швидкості бензолу в 9000 (CCl_4)

і 22000 (CH_3COOH) разів. У разі етилізопропілбензолів моно- і дизаміщені речовини не активніше відповідних метилбензолів, а $\text{C}_6\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_5$ і $\text{C}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ відповідно у 5 і 100 разів менш реакційноздатні за $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_5$ і $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ через просторові ускладнення. Зростання числа груп трет- C_4H_9 від 0 до 4 лінійно збільшує $\lg k/k(\text{C}_6\text{H}_6)$, та активність цих речовин знижена також з причини просторових перешкод.

Вплив замісників на швидкість вивченої реакції аналогічний до їх впливу на здатність цих же речовин до комплексоутворення з J_2 . Одержані кінетичні дані разом з результатами аналізу продуктів узгоджуються з поглядами Кріге, щодо озонування ароматичних сполук, як бімолекулярної реакції приєднання озону з подальшими перетвореннями через проміжні біполярні йони [13].

Відомо, що зміна замісників у атомів вуглецю при подвійному зв'язку впливає на його реакційну здатність. Природа подвійного зв'язку така, що дозволяє змінювати не тільки замісники, але й самі вуглецеві атоми на атоми азоту, кисню і інші [5].

Введення гідроксигрупи в бензольне кільце підвищує реакційну здатність бензолу в реакції з озоном на 3 порядки (відповідно 0,09 [9] і $2,3 \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), а метильної групи всього в 5 разів (табл.1.1), що є наслідком зміни механізму реакції. При озонуванні фенолів атака проходить в основному по найбільш слабкому О-Н-зв'язку з відривом атома водню і утворенням фенокисьного радикалу і, у меншій мірі, по ароматичному кільцю [10].

Беручи до уваги літературні дані про взаємодію озону з метилбензолами в різних розчинниках, Разумовський зробив наступні висновки [7]:

- константа швидкості в ряді замісників $\text{CH}_3 < \text{CH}_3\text{-CH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ – зростає зі збільшенням кількості здатних до реакції атомів водню й зі зменшенням міцності $\alpha\text{-CH}$ бокового ланцюга (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Константи швидкості реакції озону з алкілбензолами в оцтовій кислоті при 298,2К [10]

Сполука	Початкова концентрація 10^3 , моль·л ⁻¹		K, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
	[ArCH ₃] _o	[O ₃] _o	
Бензол	9,10 – 36,3	0,504 – 3,63	0,091 ± 0,02
Толуен	1,55 – 6,22	0,144 – 1,36	0,50 ± 0,02
о-Ксилол	0,537 – 2,15	0,173 – 1,47	1,98 ± 0,12
Мезитилен	0,070 – 0,279	0,55 – 0,277	11,9 ± 0,6
Дурол	0,58 – 0,116	0,46 – 0,117	59 ± 1
Пентаметилбензол	0,016 – 0,033	0,024 – 0,044	250 ± 10
Гексаметилбензол	0,0156	0,026	2050 ± 50
Етилбензол	0,7 – 2,78	0,232 – 1,15	0,67 ± 0,06
1,3-Диетилбензол	0,258 – 1,03	0,148 – 0,551	2,26 ± 0,1
1,3,5-Триетилбензол	0,175 – 0,701	0,077 – 0,193	7,3 ± 0,2
1,2,3,4-Тетраетилбензол	0,113 – 0,236	0,075 – 0,251	16,5 ± 1,1
Пентаетилбензол	0,084 – 0,175	0,062 – 0,118	40,2 ± 0,4
Гексаетилбензол	0,135 – 0,539	0,149 – 0,578	18,7 ± 2,4
Ізопропілбензол	0,75 – 3,01	0,223 – 1,14	0,72 ± 0,04
1,3-Диізопропілбензол	0,408 – 1,63	0,255 – 1,22	2,1 ± 0,3
трет-Бутилбензол	3,63 – 14,5	0,296 – 1,91	0,205 ± 0,02
1,4-Ди-трет-бутилбензол	1,24 – 4,94	0,246 – 1,67	0,51 ± 0,4

- якщо припустити, що індукційний вплив замісника збільшує реакційну здатність ароматичного циклу, то складно пояснити різке зменшення швидкості при переході до трет-бутилбензолу. Для нього характерний найбільший (σ-π) І-ефект у наведеному вище ряді [7].

Озонування просторово складних фенолів, наприклад 2,4,6-тритрет-бутилфенола призводить до утворення достатньо стійкого фенокисьного радикалу. Фенокисьний радикал окиснюється здебільшого з руйнуванням ароматичної структури. Побічно утворюється хінон і дихінон.

Як видно з таблиці 1.2, швидкість реакції похідних бензолу з озоном підвищується із збільшенням електронодонорних властивостей замісника в ряду: алкілпохідні < оксипохідні. Різке збільшення реакційної здатності при переході від алкілбензолів до аренів, що містять замісники з неподіленою парою електронів, пов'язане зі зміною механізму реакції і переходом до переважної атаки озоном замісника, а не π -електронів бензольного кільця.

Таблиця 1.2

Константи швидкості реакції озону з оксипохідними бензолу в розчині CCl_4 при 293K [10]

Сполука	$k, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
Фенол	$2,3 \cdot 10^2$
Пірокатехін	$3,2 \cdot 10^2$
Резорцин	$1,2 \cdot 10^3$
Гідрохінон	$7,5 \cdot 10^3$
2-Гідрокситолуен	$9,8 \cdot 10^2$
3-Гідрокситолуен	$2,0 \cdot 10^3$
4-Гідрокситолуен	$2,2 \cdot 10^3$
2,6-Диметилфенол	$5,5 \cdot 10^3$
4-Ізопропилфенол	$2,2 \cdot 10^3$
2,4,6-Триметилфенол	$2,0 \cdot 10^3$

В цілому, спостережувані закономірності узгоджуються із сучасними уявленнями про електронний вплив замісників на електрофільну атаку по ароматичному кільцю і за боковим ланцюгом [10,14]: реакційна здатність алкілбензолів збільшується із зростанням кількості електронодонорних замісників

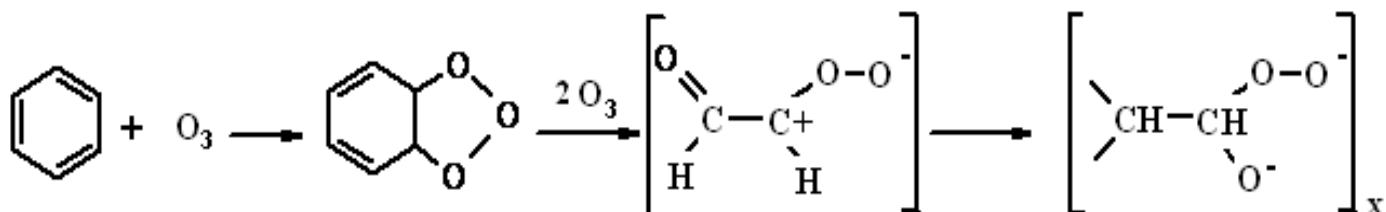
в кільці; введення електроноакцепторних замісників $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{Cl}$ або $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$ в бензольне кільце призводить до зниження швидкості реакції. У ряді «метилбензоли – етилбензоли» реакційна здатність вища у етилпохідних.

1.2. Реакції озону з подвійними зв'язками ароматичного кільця

Досьогодні опубліковано багато робіт з дослідження складу продуктів реакції озону з різними ароматичними вуглеводнями. Озоніди ароматичних сполук зазвичай нерозчинні, в процесі реакції випадають у вигляді порошоків або в'язкої маси з розчину. Деякі з них, особливо триозонід бензолу, виключно вибухові, тому більшість дослідників переважно працюють у розчинах з домішками метанолу, якщо осадів відсутні замість озонідів утворюються різноманітні пероксидні продукти. Це призвело до того, що властивості ароматичних озонідів до цього часу вивчені мало, відсутні дані по їх ІЧ– спектрах, продуктах термічного розкладу [7].

Механізм реакції озону з ароматичними сполуками безпосередньо не вивчали. Зазвичай припускають, що він аналогічний механізму взаємодії озону з олефінами. В цей же час відмічаються деякі відмінності у властивостях озонідів, враховуючи підвищену чутливість до тертя чи удару. Деяка невпевненість у повній ідентичності властивостей озонідів враховує назву вихідної ароматичної сполуки, хоча очевидно, що озонування супроводжується руйнуванням ароматичного ядра (схема 1.1).

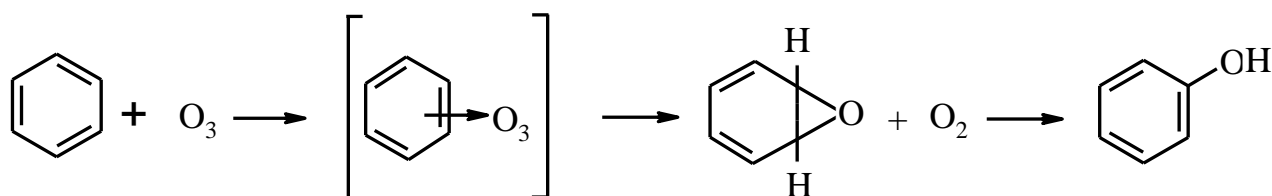
Схема 1.1



Отримані озоніди за своєю будовою повинні бути ближче до полімерних озонідів, які утворюються при дії озону на дієнові полімери («полімерні циклічні пероксиетери»).

Серед первинних продуктів реакції озону з бензолом, особливо при підвищених температурах, крім озонідів і продуктів їх розкладу були знайдені невеликі кількості фенолу [10,15]. Комісаров із співробітниками [15] припустили, що механізм утворення фенолу включає стадію утворення первинного озоніду і далі епоксиду (схема 1.2).

Схема 1.2



Слід відзначити, що при озонолізі незаміщених фенолів в етилацетаті при 3-4°C, в якості продуктів розкладу кількісно ідентифіковані CO₂, HCOOH, (COOH)₂ та гліоксаль. Несподіваною є відсутність гліоксилової кислоти. Для пояснення результатів враховані можливі напрями озонолізу фенолів [16].

Разумовським досліджувалася кінетика реакцій ряду ароматичних сполук з озоном, в яких були визначені швидкості і інші кінетичні параметри реакції. Встановлено, що збільшення швидкості реакції відбувається при зменшенні енергії активації реакції відносно ароматичної системи. По ряду хімічних властивостей озоніди ароматичних сполук подібні до озонідів олефінів. Механізм реакції незаміщених ароматичних вуглеводнів із озоном аналогічний прийнятому для простих олефінів, тоді як алкілароматичні сполуки (етилбензол та інші) реагують переважно з утворенням пероксирадикалів [12].

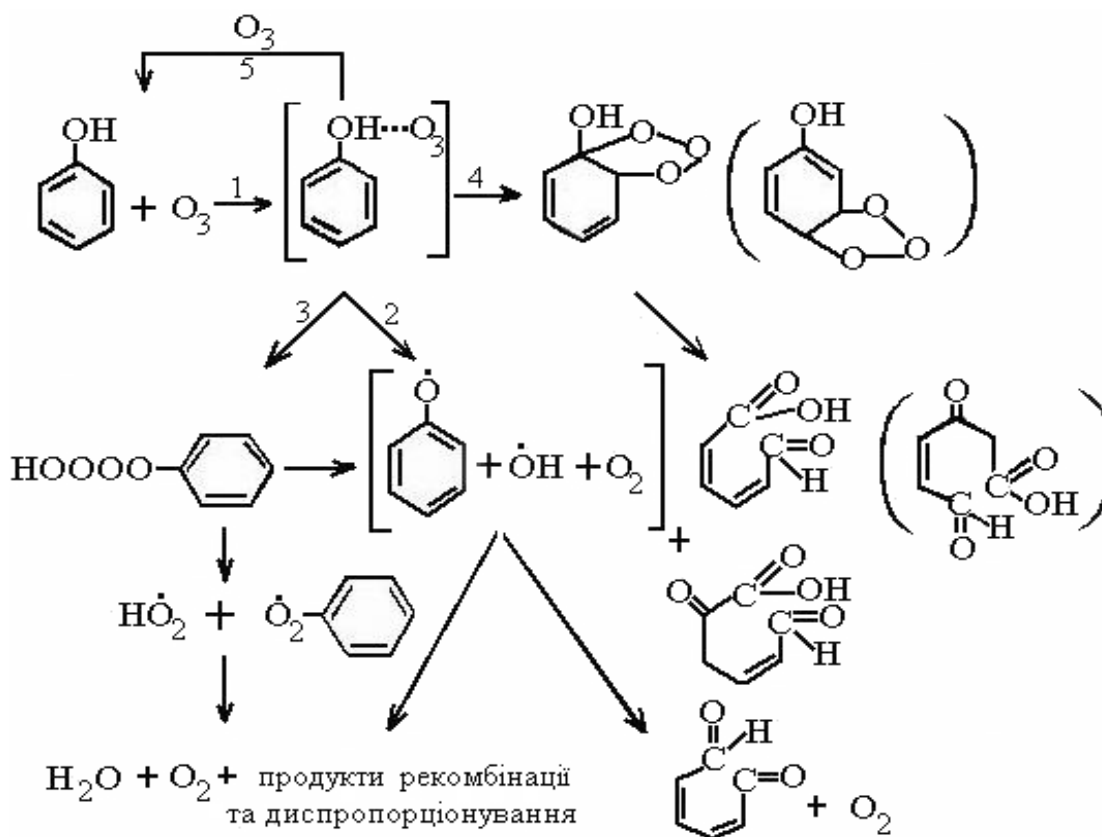
Взаємодія озону з фенолами протікає дуже швидко і супроводжується утворенням біфункціональних ненасичених кислот і альдегідів – продуктів розкриття ароматичного циклу [17]. Реакція знайшла практичне застосування для

руйнування токсичних фенолів в промислових скидних і оборотних водах. Є різні припущення про механізм і природу продуктів реакції. До молекули фенолу може приєднатися від 2 до 6 молекул озону, продуктів першої і подальших стадій реакції також залучаються до взаємодії з озоном, і в суміші продуктів складно встановити послідовність їх утворення.

Основні відмінності в уявленнях [18] про механізм реакції фенолу з озоном обумовлені різним трактуванням послідовності утворення продукту. Використовуючи тризаміщені феноли і знизивши температуру реакції до 150-200К, можна підібрати умови, при яких початковий фенол реагує з озоном значно швидше, ніж первинні продукти їх взаємодії, і після поглинання 1 моля озону на 1 моль фенолу процес практично зупиняється.

Найбільш вірогідні реакції, що перебігають при дії озону на фенол, можна представити схемою 1.3.

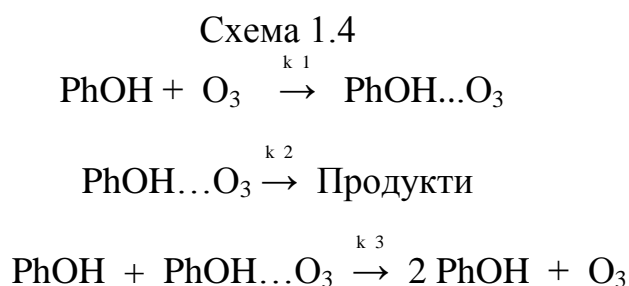
Схема 1.3



У схемі 1.3 першою стадією реакції є утворення лабільного проміжного комплексу, який далі може розкладатися (реакція 2) та ізомеризуватися в нестабільний тетрапероксид (3) або в «мольозонід» з порушенням спряження ароматичного ядра (4).

Для зміни кількостей вільних радикалів в системі використовували *третрет*-бутилфенол, феноксильні радикали якого, володіють більшою стабільністю. Вихід радикалів дуже малий (1%). Сума даних вказує на те, що основним маршрутом є реакції 1-4, а реакції 2 і 3 є побічними.

Утворення комплексу озону з групою -ОН фенолу як перша стадія реакції підтверджується двома експериментальними спостереженнями. Перше – співставленням швидкостей реакції озону з фенолом і анізолом, які розрізняються більш ніж на два порядки при співпадаючих індукційних константах замісників. Друге – залежністю константи швидкості реакції від концентрації фенолу, природа такої залежності описується схемою 1.4.



При цьому спостережувана константа швидкості пов'язана з константами співвідношенням:

$$\frac{1}{K_{\text{набл}}} = \frac{1}{K_1} + \frac{K_5}{K_1 K_4} [\Phi]$$

Ця залежність відмічена при реакції озону з іншими функціональними групами, наприклад зі зв'язками С=С, де першою стадією є утворення лабільних комплексів.

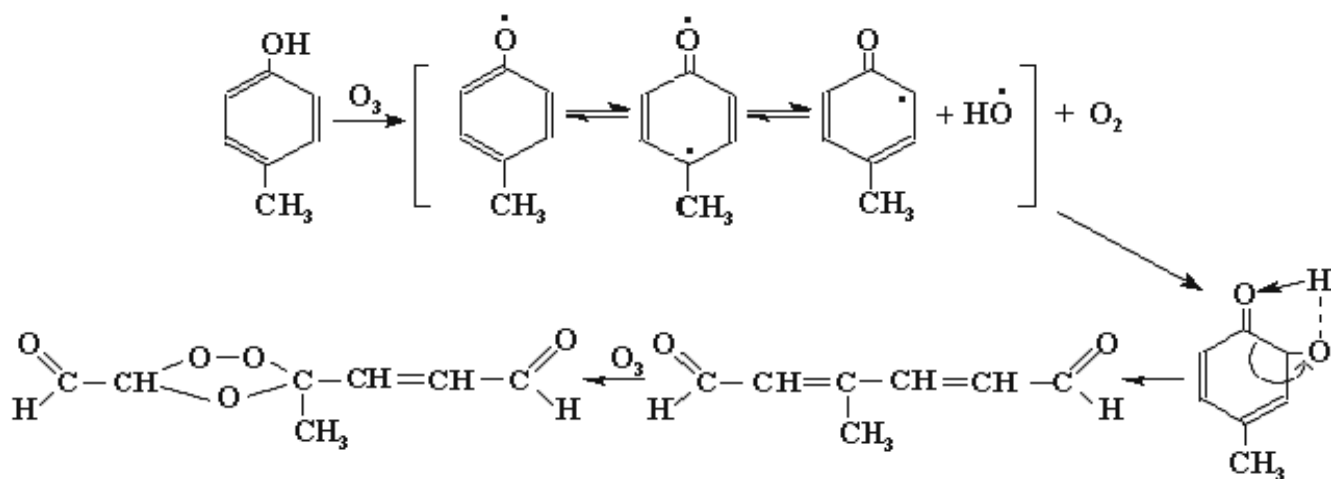
Таким чином, можна зробити висновок, що при порівнянні особливостей кінетики реакції зі складом продуктів вказує на те, що основний маршрут реакції –

захоплення озону гідроксильною групою і його подальше спрямування в ароматичне ядро [18].

Реакція озону з фенолами вивчена численними дослідниками. Було доведено, що у розчинах вони легко реагують з озоном, генеруючи радикали швидше, ніж початковий алкілбензол, і таким чином викликаючи ланцюгове витрачання озону. Відомо [10], що у середовищі тетрахлоретану озон у початковий період часу реагує з 4-гідрокситолуеном по Н-О – зв'язку гідроксильної групи з утворенням фенокисьного радикалу і подальшим приєднанням гідроксильного радикалу, розкриттям ароматичного кільця, утворенням ненасичених карбонільних сполук і далі – озонідів, продуктів приєднання молекули озону по ароматичному кільцю (схема 1.5).

Швидкість первинної атаки озоном по гідроксильній групі настільки велика, що реакціями озону за ароматичним кільцем і метильною групою в цих умовах можна знехтувати.

Схема 1.5



В роботі [19], вивчено особливості реакції озону з 4-гідрокситолуеном у середовищі оцтового ангідриду, який в присутності мінеральних кислот є сильним ацилюючим агентом. Показано, що у розчині оцтового ангідриду 4-гідрокситолуен реагує з озоном у вигляді 4-ацетокситолуену. Цей факт пояснюється високою швидкістю ацилювання оцтовим ангідридом, яке в умовах дослідження завершується в процесі розчинення 4-гідрокситолуену. Рідиннофазне окиснення 4-

гідрокситолуену в оцтовому ангідридi – це складний iон-радикальний ланцюговий процес, в якому субстрат окиснюється за неланцюговим механiзмом переважно з утворенням продуктів озонолітичної деструкції ароматичного кільця і, меншою мірою, продуктів окиснення за метильною групою. Озон витрачається за двома напрямками – при температурах до 15°C переважним є неланцюгове витрачання, а при більш високих температурах поряд з неланцюговим стає помітним ланцюгове витрачання озону.

Проаналізувавши результати цих досліджень, можна припустити, що обидві ці схеми мають право на існування, тому що послідовність стадій утворення «мольозонідів» і далі аліфатичних сполук – продуктів руйнування кільця, присутні як в одній так і в іншій схемі.

В роботі Якобі [20] при аналізі складу продуктів реакції відмічено, що деструктивне окиснення бензолу, фенолу, гідрокситолуенів і деяких інших ароматичних речовин зумовлено не тільки прямою атакою озону по ароматичному кільцю, але й індукованою в процесі озонування, ланцюговою реакцією окиснення за участю гідроксильних радикалів. Систематизовані дані по рiдиннофазному каталітичному озонуванню моно- і поліциклічних, моно- і полігетероциклічних ароматичних сполук; використання каталізатора дозволяє з високою селективністю проводити гідроксилування; отримання кетопохідних; окиснення алкілароматичних речовин по алкільній групі з утворенням монокарбонових кислот, окиснювальне розщеплювання бензольного ядра в бензолконденсованих системах, що приводять до високих виходів (до 90%) дикарбонових кислот. Крім того, з високою вибірковістю процесу здійснюються реакції окиснювального приєднання (димеризації) і галогенування.

В роботі [21] описано озонування різних органічних сполук у водних розчинах за допомогою вискоєфективної рiдинної хроматографії: фенолу, пестицидів, барвників – кислотний чорний 5Г і прямий чорний 1. Розчин з вихідними речовинами озонували струмом кисню, що містить 0,5% озону. Серед продуктів озонолізу карбонільних сполук виявлені формальдегід, ацетальдегід, 4-бензохінон, гліюксаль і гліюксилова кислота.

1.3. Використання озону при окисненні алкілароматичних сполук

Кінетика каталітичного окиснення ряду алкілароматичних сполук озонкисневою сумішшю в середовищі сульфатної кислоти досліджувалася Тюпало М.Ф. та Якобі В.О. із співробітниками [22]. Ними в якості каталізаторів використовувалися солі металів змінного ступеня окиснення: $Mn(2+)$, $Pb(2+)$, $Cr(3+)$, $V(4+)$, $Co(2+)$, $Fe(2+)$, $Mn(2+)+Cr(3+)$, $V(4+)+Cr(3+)$ та інші.

Встановлено, що у присутності солі тільки одного з вказаних металів реакція протікає з низькою швидкістю, введення, навіть незначних, кількостей іншої солі приводить до різкого збільшення вибіркової процесу щодо ароматичних карбонових кислот, тобто спостерігається яскраво виражений синергичний ефект (найбільший спостерігається у разі пари $Mn(2+)+Cr(3+)$) кислотність середовища робить істотний вплив на хід реакції, висока селективність процесу спостерігається в інтервалі концентрацій сульфатної кислоти 80-70%.

В [23] було вивчено вплив величини рН водного середовища на ефективність озонування 2-гідрокситолуену. Початкова концентрація у водному розчині складала у всіх дослідах 1 ммоль/л, а витрата озону—10 мг·(л·хв)⁻¹. Величину рН середовища варіювали від 1,4 до 10,5. Ефективність озонування оцінювали як по зниженню концентрації початкової речовини, так і по зниженню величини хімічного поглинання кисню (ХПК) і розчиненого органічного вуглецю (РОВ). В ході дослідів також визначили склад проміжних продуктів, що утворюються в результаті озонування початкової речовини. В результаті проведених досліджень встановлено, що величина рН розчину впливає як на швидкість окиснення ароматичної сполуки, так і на склад утворених проміжних продуктів. В цілому швидкість окиснення ароматичної сполуки (початкової речовини) і зниження величини ХПК і РОВ зростає із збільшенням рН середовища, хоча питома витрата озону на одиницю зниження величини ХПК при цьому збільшується.

Розглянута роль дифузійних процесів в реакціях озону з органічними сполуками (RH). Висока реакційна здатність озону призводить до того, що дифузія озону від площі поверхні фаз «газ – рідина» в глиб розчину супроводжується появою градієнта концентрації озону, унаслідок чого $k_B > k_{CT}$, де k_B і k_{CT} – константи швидкості реакції, виміряні в режимі барботування озону через розчин і в статичних умовах відповідно. Зроблений висновок про непридатність барботаژної методики для визначення констант швидкості реакції озону з RH. Виміряна розчинність озону в CCl_4 , коефіцієнт Генрі $\alpha = 5,4 \cdot 10^{-3} \exp(3500/RT)$ [24].

Досліджено озонування алкілбензолів в оцтовому середовищі у присутності солей металів змінного ступеня окиснення. Продуктом реакції є моно- і полікарбонові кислоти, що утворюються з виходом 70-80%. Автори пропонують наявність швидкої реакції між O_3 і каталізатором, який приводить до утворення вільного радикалу і активної форми каталізатору та перешкоджає озонолізу субстрату. При озонуванні толуену з електроноакцепторними замісниками в ядрі на одну молекулу субстрату витрачається 3 молекули озону, а за наявності електронодонорних замісників - не більше 0,2 молекули озону [25].

1.4. Реакції окиснення гідрокситолуенів

Експериментальні данні стосовно озонування гідрокситолуенів у розчині оцтової кислоти в літературних джерелах майже відсутні. Відомо тільки [7,10,26], що у тетрахлорметані атака метилфенолів озоном відбувається за вільною парою електронів НО-групи з наступною деструкцією ароматичної структури.

За останні 50 років проводилося окиснення ізомерних гідрокситолуенів різними мінеральними окисниками та киснем повітря.

При вивченні кінетики рідиннофазного каталітичного окиснення 4-гідрокситолуену озоні повітряною сумішшю у присутності ацетату марганцю (II) показано, що в середовищі оцтового ангідриду 4-гідрокситолуен бере участь в реакції з озоном у вигляді 4-ацетокситолуену, який утворюється у момент приготування розчину для окиснення. Озон атакує 4-ацетокситолуен по $C=C$ –

зв'язках ароматичного кільця з утворенням ненасичених пероксидних сполук. Склад продуктів окиснення змінюється при озонуванні у присутності каталітичних добавок сульфатної кислоти. Введення в зону реакції ацетату марганцю (II) підвищує селективність окиснення по метильній групі до 75%. Разом з продуктами деструктивного окиснення ароматичного кільця, ідентифіковані продукти окиснення по метильній групі – 4-ацетоксибензиловий спирт і 4-ацетоксибензальдегід у вигляді стійкіших до дії озону ацильованих похідних (10%). Розглянутий механізм окисно-відновного каталізу, що пояснює отримані експериментальні дані [27,28].

1.4.1. Окиснення гідрокситолуенів мінеральними окисниками

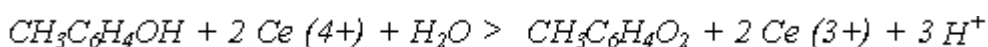
Так у 1960 році Земплер досліджував реакції окиснення гідрокситолуенів та ароматичних амінів двооксидом селену. Згідно його досліджень захист ОН-групи в 3- і 4-гідрокситолуені за допомогою $C_6H_5SO_2$ -групи, а також NH_2 -групи у 3- і 4-толуїдині за допомогою фталільного залишку дає можливість з допомогою SeO_2 окислити CH_3 -групу цих сполук у відповідні альдегіди і кислоти. У разі гідрокситолуенів дві третини продукту окиснення є альдегідами, а третина – кислотами; спроби використання для захисту C_6H_5CO - і CH_3SO_2 -груп виявилися безуспішними. Окиснення 2-гідрокситолуену здійснити не вдалося [29].

В роботі [30] було вивчено окиснення гідрокситолуенів та їх похідних дією водного перманганату калію при 80-100°C у присутності або відсутності сульфату магнію. Досліджувалась здатність окиснення гідрокситолуенів (2-ізомеру та його заміщених) із попереднім захистом гідроксигрупи й застосуванням у якості окисдатора перманганату калію. Було встановлено, що окиснення ацильних похідних 2-гідрокситолуену доцільно проводити в нейтральному середовищі. У цих умовах бензолсульфонільний і 4-толуенсульфонільний захист стійкий і відповідні похідні саліцилової кислоти отримані з високим виходом. Кислоти гладко перетворюються на саліцилову кислоту в умовах лужного гідролізу. Проте ацильний захист знімається навіть в нейтральних умовах окиснення і продуктом реакції виявляється саліцилова кислота. В протилежність цьому, застосування

однієї з найстійкіших захистів – метильної групи – дозволяє проводити окиснення лужним розчином перманганата калію.

Для окиснення алкільних груп в ароматичному кільці вуглеводнів нещодавно був успішно застосований метод міжфазного каталізу солями четверткового амонію. Застосування цього методу до похідних 2-гідрокситолуену: 2-крезилбензол-сульфонату, о-крезил-п-толуенсульфонату і 2-метиланізолу, з використанням в якості катализатора хлориду триетилбензиламонію привело, проте, до помітного зниження виходу відповідних кислот. Це зв'язано, мабуть, з прискоренням в цих умовах не тільки процесів окиснення метильних груп, але і процесів зняття захисних груп, що приводить до руйнування бензольного кільця.

За допомогою спектрофотометричного вольтометричного методу була вивчена кінетика окиснення 2-гідрокситолуену чотиривалентним церієм (церій амоній-сульфат) у присутності 2М сульфатної кислоти в розчині 30% (об.) оцтової кислоти при температурах 298-313К і тривалості реакції 48 год. Стехіометричне рівняння реакції має вигляд:



Продуктом реакції є 4-толухінон з виходом 75%. Реакційна система ініціює полімеризацію метилметакрилату, що указує на присутність в реакційному середовищі вільних радикалів. Спостерігається значне уповільнення процесу $Ce(3+)$ при низькій концентрації субстрату і високої концентрації окисника. Встановлено, що реакція має 2-й кінетичний порядок (1-й по реагентах).

Швидкість реакції зменшується із збільшенням концентрації сульфатної кислоти унаслідок утворення з $Ce(4+)$ різних комплексів в розчині, які є менш активними окисниками. Константа швидкості збільшується із зростанням відсоткового вмісту оцтової кислоти. Відмічено незначний вплив неорганічних солей на швидкість реакції. Механізм реакції включає швидке оборотне утворення комплексу 1:1 між окисником і субстратом ($\lambda = 440\text{nm}$) і розкладання його в лімітуючій стадії з утворенням продуктів через вільні радикали [31].

В 1984 році була відображена картина процесу про повне окиснення гідрокситолуенів. Глибоке окиснення 3-гідрокситолуену проводилося у проточній

апаратурі в присутності $ZnCo_2O_4$, в основному, при температурах 400-600°C. Вміст 3-гідрокситолуену в початковій реакційній суміші складав 0,5% (об.). Заздалегідь встановлено, що при температурі нижче 340°C ступінь глибокого окиснення у вибраному інтервалі об'ємних швидкостей ($10 \cdot 10^3 - 25 \cdot 10^3 \text{ год}^{-1}$) порівняно невелика для окиснення 3-гідрокситолуену. Вище за цю температуру відбувається швидке саморозігрівання каталізатору і підвищення ступеню повного згорання. У разі 3-гідрокситолуену утворення практично тільки CO_2 відбувається при 500°C і об'ємних швидкостях $10 \cdot 10^3 - 15 \cdot 10^3 \text{ год}^{-1}$, а при 600°C – у всьому інтервалі об'ємних швидкостей. Висловлено припущення, що наявність функціональної групи в 3-гідрокситолуені обумовлює його вищу реакційну здатність. Значна активність каталізатору у вивчених реакціях пояснена більшою реакційною здатністю кисню поверхневого шару, встановленою методом ізотопного обміну кисню і іншими незалежними методами [32].

В [33] досліджувалася кінетика окиснення 2-, 3- і 4-гідрокситолуенів перхлоратом церію (4+) в середовищі водних розчинів хлорної кислоти. Експерименти проводили при 50°C, вміст іонів Ce (4+) в розчині визначали за допомогою амперметричного титрування оксалатом натрію; вивчення кінетики послідовного одноелектронного окиснення гідрокситолуенів проводилося при 25°C. Брутто-прес (за участю 24 електронів) окиснення кожної молекули гідрокситолуену до CO_2 і $HCOOH$ розділений на три стадії: швидка стадія (за участю чотирьох електронів) окиснення до метилхінону, повільної стадії (за участю 12 електронів) окиснення до аліфатичної сполуки і повільної стадії окиснення до кінцевих продуктів. Показано, що лімітуючою стадією процесу є втрата 5-го електрону.

Подібне окиснення іонами церію проводилося й іншими [34]. За допомогою спектрофотометрії, ТШХ та ІЧ-спектроскопії вивчено окиснення 2-гідрокситолуену у водному розчині оцтової кислоти (50% об.) при 30°C. Швидкість реакції зростає із зростанням концентрації іонів водню в розчині. Як основний продукт реакції був зареєстрований *n*-толухінон. Також визначені значення передекспоненціального множника, енергії, вільної енергії і ентропії активації

процесу. На підставі їх досліджень запропонований механізм процесу, згідно якого лімітуючою стадією є взаємодія $\text{H}_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$ з о-крезолом з утворенням радикалу $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Me})\text{O}^\bullet$, іонів Ce^{3+} і H^+ .

Із застосуванням спектрофотометрії вивчено окиснення 3-гідрокситолуену тетроксидом осмію в лужному середовищі при 31,7-35,3°C. Порядок по $[\text{HO}^-]$ міняється від одиниці при низьких $[\text{HO}^-]$ до нуля при високих $[\text{HO}^-]$. Зміна іонної сили розчину практично не впливає на швидкість реакції. Запропонований механізм процесу, відповідно до якого на початкових стадіях утворюється активна окиснююча частинка $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$. Далі в рівноважній стадії утворюється комплекс $[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-\text{OsO}_3(\text{OH})_3]^{2-}$, що розпадається в стадії, що лімітує процес [35].

Пізніше за допомогою ІЧ- і УФ-спектроскопії було досліджено окиснення 4- і 3-гідрокситолуенів під дією іонів алкілсульфату нікелю $[\text{Ni}(\text{III})\text{L}(\text{SO}_4)_2]^\ominus$ ($\text{L}=\text{C}$ -мезо-5,7,7,12,14,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазацікло-тетрадекан)(1).

Встановлено, що реакція йде по зовнішньосферному катіон-радикальному механізму. При двохелектронному окисненні утворюються відповідно 4- і 3-гідроксибензилові спирти, при чотирьохелектронному окисненні – 4- і 3-гідроксибензальдегіди. При дослідженні кінетики окиснення 4-гідрокситолуену під дією (1) і встановлено, що швидкість реакції зменшується із збільшенням рН і концентрації SO_4^{2-} , що свідчить про меншу реакційну здатність іонів $[\text{Ni}(\text{III})\text{L}(\text{SO}_4)]^+$ і $\text{Ni}(\text{III})\text{L}^{3+}$ в порівнянні з 1. При заміні води на суміш вода-метанол у співвідношенні 4:1, реакція сповільнюється з причини зменшення діелектричної проникності розчинника. Це свідчить про те, що лімітуючою стадією реакції є перенесення електрону. У продуктах реакції знайдені: 3-гідрокситолуен, що не прореагував (10,1%), 3-гідроксибензиловий спирт (0,2%), 3-гідроксибензальдегід (60,2%), 3-гідроксибензойна кислота (5,1%) і 22,2% не ідентифікованих сполук. Аналогічно було окиснено й 4-гідрокситолуен [36].

1.4.2. Окиснення гідрокситолуенів киснем повітря

В роботі [2] вивчені кінетичні закономірності і склад продуктів окиснення 2-, 3- і 4-гідрокситолуенів киснем. Досліди проводилися у присутності оцтового ангідриду в скляному реакторі барботажного типу. У присутності сульфатної кислоти у якості каталізатору, експерименти проводили при 220°C і тиску 1,5МПа, у відсутність каталізатора – при 230°C і 2,0МПа. У випадку каталітичного окиснення утворюються переважно продукти фенольного типу, при некаталітичному окисненні ацетатів ізомерних крезолів утворюються відповідні окиспирти.

Швидкість некаталітичного окиснення спадає у ряді ізомерних ацетатів крезолів пара > мета > орто. Це пояснюється тим, що в перехідному стані σ , π - сполучення електронів зв'язку С–Н з бензольним кільцем у разі ацетату 4-гідрокситолуену не ускладнюється стеричними перешкодами і ослаблено за рахунок зрушень електронів у різних напрямках, що полегшує електронний перехід для утворення зв'язку Н-ОOR. У разі каталітичного окиснення швидкість окиснення ацетатів ізомерних гідрокситолуенів падає у ряді: мета > пара > орто. На підставі одержаних експериментальних даних зроблений висновок, що однієї з основних причин, що обумовлюють зміну швидкості каталітичного окиснення ацетатів ізомерних гідрокситолуенів залежно від положення складноетерного замісника, є сила інгібітору реакції, що утворюється в ході окиснення, - моноацетату двоатомного фенолу. Вихід діацетатів двоатомних фенолів при окисненні ацетатів ізомерних гідрокситолуенів спадає у ряду: пара > мета > орто.

Саме з цієї причини максимальна швидкість окиснення в присутності кислотного каталізатору спостерігається у випадку 3-ацетокситолуену, проміжний продукт окиснення якого – моноацетат резорцину - має найменшу інгібуючу здатність.

При окисненні 2-ацетокситолуену окрім значного інгібіруючого впливу фенольної сполуки на швидкість реакції суттєвий вплив здійснюють також стеричні фактори, зокрема й такий, що приводить до зменшення загальної

швидкості окиснення 2-ацетокситолуену в порівнянні з іншими ізомерами, що і спостерігається на практиці [2].

Окрім ароматичних карбонових кислот, отриманих в якості продуктів окиснення гідрокситолуенів, особливий інтерес становлять відповідні оксиальдегіди і спирти із збереженою ароматичною будовою. Так у 1985 році в роботі [37] розроблено й запропоновано спосіб отримання 4-оксибензальдегіду і його похідних, таких, що містять в кільці чотири замісники з групи галогенів, алкільних і алкоксильних груп $C_1 - C_4$, окисненням при 20-200°C 4-гідрокситолуену і його похідних. Окиснення проводили молекулярним киснем або газом, що містить кисень (повітря, суміш O_2 і N_2), в розчиннику [MeOH, спирт, ізо-PrOH, $(CH_2OH)_2$] і у присутності луги (гідроксиди, алкоголяти і аміди металів, наприклад калію чи натрію) і сполуки кобальту [$CoCl_2$, $Co(NO_3)_2$, $CoSO_4$].

Неменшу цікавість являє собою отримання 4-оксибензальдегіду з відповідного гідрокситолуену, що наводиться у [38]. Розчин 4-гідрокситолуену в спирті, наприклад, метанолі, обробляють киснем у присутності каталізатору – сполук заліза (3+) [$FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Fe(NO_3)_3$, ацетилацетонат Fe] і луги при 60-80°C і атмосферному тиску протягом чотирьох годин. 4-Оксибензальдегід одержують з високими виходами.

В 1990 році із застосуванням ГХ і РХ вивчено окиснення 4-, 2- і 3-гідрокситолуену в середовищі оцтового ангідриду молекулярним киснем у присутності ряду ацетатів перехідних металів і бромідів, як каталізаторів процесу. Продуктами процесу отримано похідні ацетоксибензойної кислоти. У вказаних умовах досліджено окиснення п-толуїлової кислоти в якості першого продукту окиснення. Найбільш активною каталітичною системою є $Co(2+) - Ce(3+) - NH_4Br$. Встановлено, що максимальний вихід цільових продуктів (91% при 100% конверсії) досягається при 120°C, початкової концентрації 4-гідрокситолуену в системі 0,7-1,0 моль/кг і швидкості подачі кисню 100 мл/хв. Показано, що реакційна здатність крезолів падає в наступному ряду 4-гідрокситолуен > 3-гідрокситолуен > 2-гідрокситолуен [39]. В американському патенті А. Крісті й Фіаре розкритий процес окиснення етерів пара- і мета-метилзаміщених фенолів у

відповідні ароматичні кислоти у присутності промотора, що включає ангідрид нижчої аліфатичної карбонової кислоти і каталізатор важкий метал з або без броміду. Отримані карбонові кислоти застосовуються в рідких кристалічних полімерах і полімерах, що використовуються у виробництві пластмас.

У процесі одержання 4-ацетоксибензойної кислоти з 4-ацетокситолуену, виявлено, що присутність оцтового ангідриду сприяє п реакції. Також встановлено, що дуже суттєво, що початкове мольне співвідношення оцтового ангідриду і 4-ацетокситолуену в реакції підтримується в діапазоні від 1,0:1 до 1,58:1, і загальний мольний коефіцієнт лежить в діапазоні 1,6:1-3,0:1. Якщо початкове мольне співвідношення оцтового ангідриду і 4-ацетокситолуену - менш ніж 1,0:1, вихід продукту (4-ацетоксибензойної кислоти) значно зменшується, а сума побічних продуктів збільшується. І навпаки, якщо початковий мольний коефіцієнт оцтового ангідриду і 4-ацетокситолуену більший, за 1,58:1, вихід 4-ацетоксибензойної кислоти також зменшується значно. Відповідно виявлено, що істотно важливо безперервно додавати оцтовий ангідрид до реакційної маси, щоб підтримувати необхідний рівень ангідриду який застосовується в якості промотора.

Коли окиснення 4-ацетокситолуену проводять в суміші з оцтовою кислотою в якості розчинника і оцтового ангідриду в якості промотору, кислоту і ангідрид заздалегідь змішують в окремій посудині. Співвідношення кислоти і ангідриду - в діапазоні 4,0:1-5,0:1 моль, переважно 4,25:1 моль. Суміш потім додають до 4-ацетокситолуену, співвідношення якого до ангідриду на 4-ацетокситолуен - майже 1,05 моль ангідриду на 1 моль 4-ацетокситолуену. Каталізатори, що включають кобальт, марганець, цирконій і бром додають безпосередньо в реактор.

Новизною є рідиннофазність процесу виробництва 4-ацетоксибензойної кислоти з високим виходом продукту, який включає наступні стадії: окиснення (а) 4-ацетокситолуену з джерелом молекулярного кисню у присутності каталізатора – суміші кобальту, марганцю, цирконію та броміду (в різному вигляді) в розчиннику, що включає нижчу аліфатичну карбонову кислоту і у присутності промотора, що складається по суті з ангідриду кислоти більш низькомолекулярної

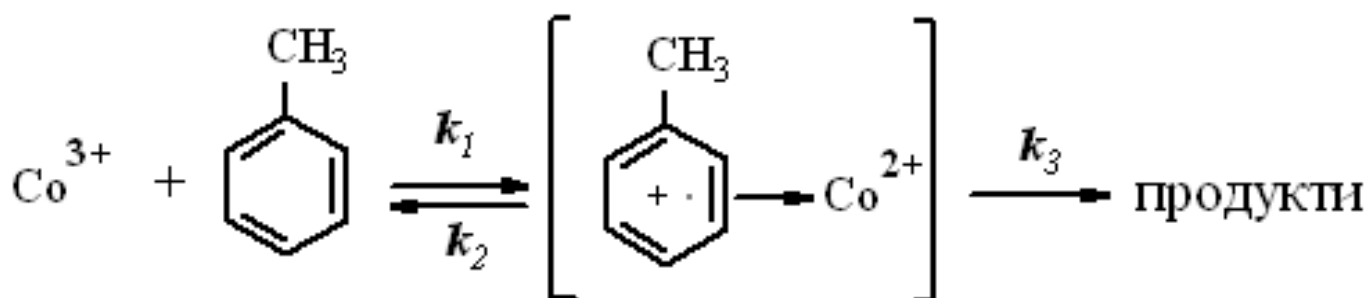
аліфатичної карбонової кислоти, при температурі від 200°F, і до 400°F., і при тиску 1-30 атмосфер, і (b) окиснення промотора на початку реакції, узятому в мольному коефіцієнті на 4-ацетокситолуен в 1,0:1 але менш ніж 2,9:1, і (c) окиснення промотора доданого до вмісту реактора протягом вищезгаданого окиснення в кількості від 0,5:1 до 1,6:1 моль на моль 4-ацетокситолуену, в якому у результаті присутній вміст початкової стадії плюс доповнення вищезгаданого промотора - від 1,5:1 до 3,0:1 моль промотора на 4-ацетокситолуен.

Цей новий процес має відношення до рідкої фази окиснення 4-ацетокситолуену, в якому суміш каталізатору включає кобальт, марганець і бром, за виключенням цирконію. Виключення цирконію зменшує активність суміші каталізаторів, не набагато зменшуючи глибину окиснення[40].

Особливу цікавість становить дослідження можливих комплексів субстрату з металами змінного ступеня окиснення. З цією метою було вивчено [41] кінетику та термодинаміку реакції взаємодії іонів Co^{3+} з алкілароматичними сполуками. Встановлено, що в цій реакції можливе утворення проміжного комплексу. Швидкість його утворення підпорядковується законам реакції другого порядку (першого за компонентами) та залежить від основності ароматичного субстрату.

Електроноакцепторні замісники зменшують швидкість вивченої реакції набагато більше, ніж константу рівноваги утворення проміжного комплексу. Швидкість утворення цього комплексу залежить від концентрації іонів Co^{2+} в розчині, які зменшують швидкість його накопичення й константу рівноваги, утворюючи $[Co^{2+} \cdots Co^{3+}]$ комплекс (схема 1.6).

Схема 1.6



Також цими авторами відмічена участь іонів Co (II) та Co (III) в процесі розкладу ароматичних гідропероксидів в оцтовій кислоті. Продуктами розпаду у всіх випадках є ароматичні спирти та кетони [42].

Як відомо залучення бромідів спричиняє вагомий вплив, як на швидкість, так і на селективність реакцій окиснення алкілароматичних вуглеводнів, каталізованих солями кобальту у розчині оцтової кислоти. Тому подальші дослідження ймовірно будуть спрямовані на залучення до окиснювальної системи добавок бромідів лужних металів [43 – 46].

1.5. Висновки до першого розділу

У розділі проведено детальний літературний огляд області озонування, розглянуто основні шляхи перебігу даного процесу.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1.Опис лабораторного устаткування

Принциповий вигляд реактору зображено на рисунку 2.1.

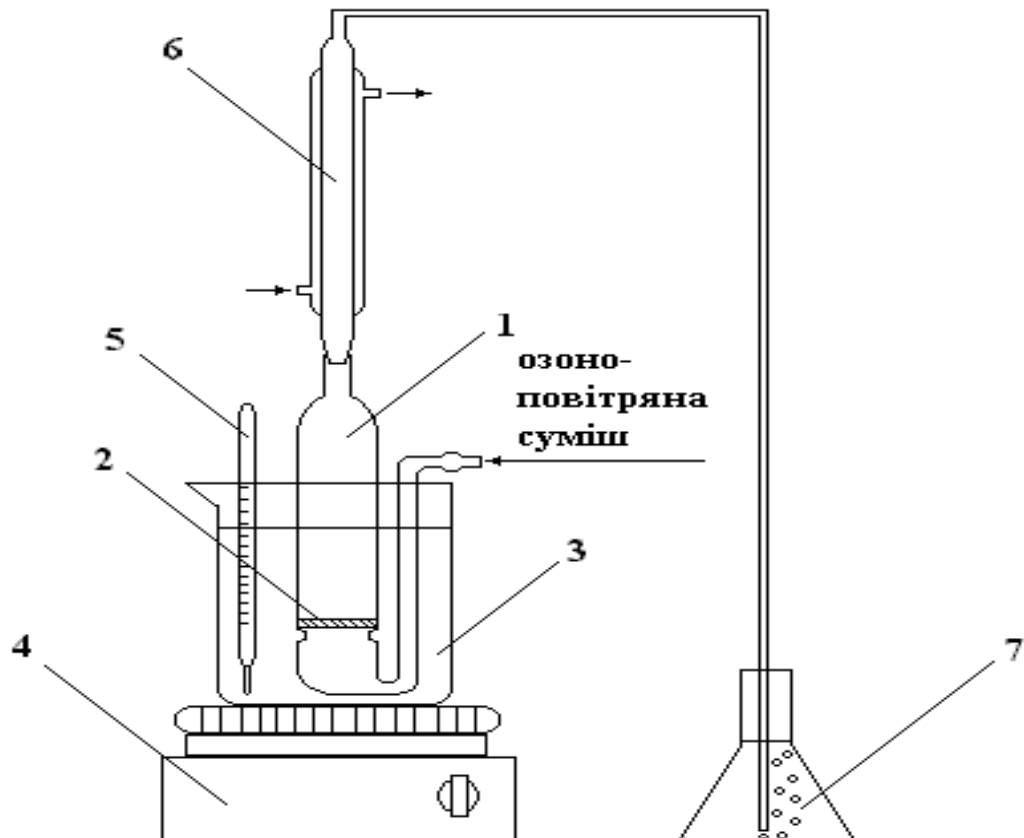


Рисунок 2.1.Реактор для проведення процесу

1 – реактор; 2 – “шотт”; 3 – водяна баня; 4 – електрична плитка; 5 – термометр; 6 – зворотний холодильник; 7 – пастка.

Окиснення 4-гідрокситолуену озоновмісними газами проводили на лабораторній установці, принципова схема якої представлена на рисунку 2.2.

У резервуар (ресивер) подається повітря із компресора під тиском 0,4-0,5 МПа. Згодом повітряна маса потрапляє у систему для її осушення, яка складається з послідовно з’єднаних склянок Тищенко (1-4), причому склянка (2) заповнена моногідратом, а склянка (4) - силікагелем марки КСМ. Після цього газ переміщується в ротаметр (5) для регулювання його подачі. В озонатор (6)

подається висушений кисневмісний газ, що виглядає як шість послідовно з'єднаних U-подібних трубкою. Електродами слугують мідні стержні, які заповнені 5%-вим розчином CuSO_4 . Підвищувальний трансформатор (НОМ-10) (11) застосовують для подачі напруги на електроди. Стабілізатор напруги (12) типу 3-0,9 використовують для живлення електричної схеми. Автотрансформатор лабораторного типу (10) регулює електропостачання високовольтного трансформатору. Амперметр і вольтметр фіксує електроживлення. Для уникнення перегріву і охолодження озонатор поміщений у посудину зі скла, в якій циркулює вода. Концентрація O_3 в газовій фазі залишається сталою протягом тривалого часу при фіксованій напрузі та параметрах газу. Одержані озоновмісні гази надходять у реактор (2.1). Під час проведення аналізу було використано такі тип реакторів:

- Колонного типу (скляний). Для з'ясування кінетичних шляхів накопичення цільових продуктів реакції окиснення 4-ацетокситолуену (рис.2.1).
- В нижню частину реактору було умонтовано пористу скляну перегородку з метою диспергування (розпилення) потоку газу.

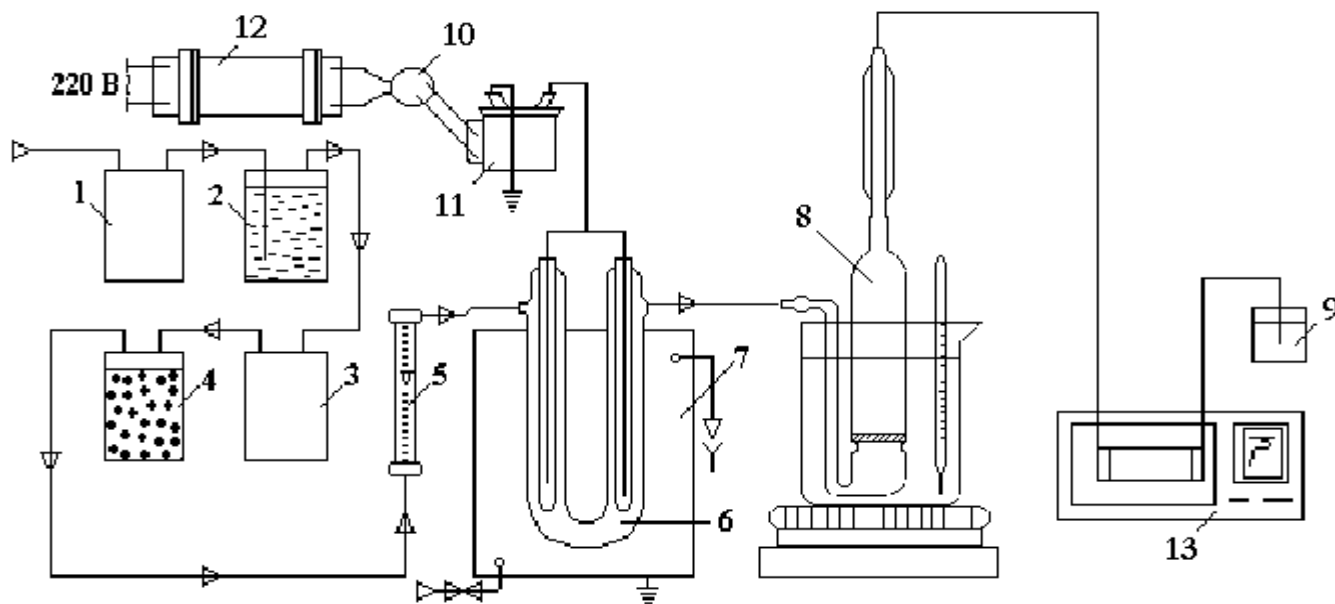


Рисунок 2.2. Принципова схема лабораторної установки

1-4 – система сушки; 5 – ротаметр; 6 – озонатор; 7 – охолоджувальна баня; 8 – реактор; 9 – склянка з йодидом калію; 10 – автотрансформатор лабораторного типу; 11 – підвищувальний трансформатор; 12 – стабілізатор напруги; 13 – ознометр.

2.2. Характеристика реагентів

Для проведення досліджень використовували крижану оцтову кислоту, ацетат кобальту кваліфікації “ч.д.а.”, 4-ацетокситолуен, отриманий з 4-гідрокситолуену марки “Ч” ацилюванням з наступною перегонкою, калій бромистий кваліфікації фармакопейний.

2.3. Методики аналізів

2.3.1. Йодометричний аналіз концентрації озону в газовій фазі

Йодометричний контроль вмісту O_3 в газовій фазі полягає у поглинанні 5%-вим розчином КІ визначеного вмісту озону з наступним титруванням йоду розчином $Na_2S_2O_3$:

$$[O_3] = \frac{V_T N_T}{V_r} \cdot 10^{-3}, \quad (2.1)$$

де V_T – об’єм $Na_2S_2O_3$, що пішло на титрування, мл;

V_r – витрата озоновмісного газу, л/год;

N_T – нормальна концентрація розчину $Na_2S_2O_3$.

2.3.2. Аналіз пероксидних сполук

При окисненні 4-ацетокситолуену озоновмісними газами утворюються озоніди (пероксиди), концентрацію яких визначали йодометричним методом.

1 мл реакційної суміші змішували з 20 мл 5%-го розчину КІ, підкислювали 5 мл 0,1Н розчином H_2SO_4 . Розчин, що аналізувався, витримували протягом 30 хвилин в темному місці. Після витримки, розчин титрували 0,1Н розчином $Na_2S_2O_3$. Концентрацію пероксидів рахували за формулою 2.2.

$$[Oz] = \frac{V_T N_T}{z}, \quad (2.2)$$

де V_T , N_T – об'єм і нормальність $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ відповідно;

z – число електронів, яке витрачено на відновлення кисневого містка чи пероксидних груп.

2.3.3. Аналіз продуктів окиснення 4-ацетокситолуєну в оцтовій кислоті

Методом газорідинної хроматографії на хроматографі ЛХМ-08МД ідентифіковували органічні продукти окиснення та кількісно визначали їх у реакційній масі. Хроматограф оснащений полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 3 метри (діаметр трубок 4 мм) (носій типу “Інертон” АW-DMCS), із нанесеною нерухомою фазою SE-30, 5 відсотків від маси носія. Обрані параметри дослідження такі:

- температура випаровувача – 250°C ;
- температура термостату – 190°C ;
- витрата газу-носія (азот) – $1,8 \text{ дм}^3/\text{год}$;
- водню – $1,8 \text{ дм}^3/\text{год}$;
- повітря – $18 \text{ дм}^3/\text{год}$.

Підготовка проби для хроматографа здійснюється з такою послідовністю:

1. 0,2 мл проби розводять в суміші 0,4 мл H_2O , і 0,4 мл бензену, 0,4 мл 4-нітрохлорбензену (внутрішній стандарт);
2. Отриману суміш ретельно перемішують;
3. З органічного шару відбирають пробу 2 мкл і вводять безпосередньо в хроматограф.

Для кількісного розрахунку хроматограм використовують метод внутрішнього стандарту з урахуванням відносних поправочних коефіцієнтів усіх компонентів суміші. Площу піку визначають за формулою 2.3.

$$S = h \cdot b, \quad (2.3)$$

де h – висота піку;

b – ширина піку на половині його висоти.

Концентрацію кожного компоненту розраховують за формулою:

$$C_i = \frac{KS_i C_{ст}}{S_{ст}}, \quad (2.4)$$

де C_i – концентрація і-того компонента, моль·л⁻¹;
 $S_i, S_{ст}$ – добуток часу утримання на висоті піку для компонента і стандарту;

$C_{ст}$ – кількість доданого стандарту (4-нітрохлорбензен), моль·л⁻¹;

K – коефіцієнт чутливості і-того компонента.

Відносний поправочний коефіцієнт 4-ацетокситолуену становить 0,98-1,03.

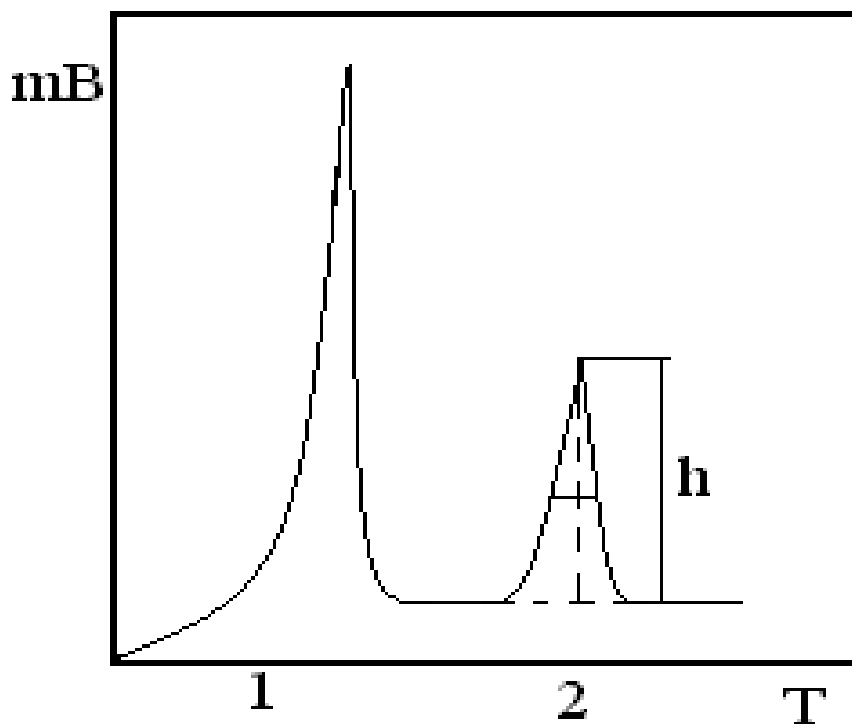


Рисунок 2.3.Хроматограма

1 – 4-ацетокситолуен; 2 – стандарт (4-нітрохлорбензен).

K – відносний поправочний коефіцієнт, який залежить від специфічності чутливості детектора до досліджуваних речовин, умов хроматографічного поділу.

Поправочний коефіцієнт визначаємо з рівняння 2.5.

$$K = \frac{C_i S_{cm}}{S_i C_{cm}}, \quad (2.5)$$

Для розрахунку поправочного коефіцієнта готували розчин з уже відомою концентрацією досліджуваної речовини, добавляли до нього точну кількість 4-нітрохлорбензену, який є стандартом. В умовах проведення аналізу хроматографували отриманий розчин і визначали значення величин S_i й $S_{ст}$. Згодом проводили розрахунок відносного поправочного коефіцієнту за формулою 2.5. Відносна помилка виміру $\pm 5\%$.

Ідентифікацію продуктів окиснення 4-ацетокситолуену здійснювали в порівнянні із, синтезованими відомими способами, аналогічними сполуками.

2.3.4. Методика отримання 4-ацетокситолуену

В круглодонній колбі (об'ємом 250 мл) до 4-гідрокситолуену (32,4 г) додають CH_3COOH (30 мл), перемішують до повного розчинення. Далі додають хлорангідрид оцтової кислоти по краплях, ретельно перемішуючи протягом 30 хв.. Згодом маленькими порціями при одночасному охолодженні і розмішуванні вносять близько 100 мл води до практично повного закінчення виділення газу (хлористий водень). Після чого реакційну масу розділяють на ділильній лійці: відбирають органічний шар, промивають 10% розчином лугу і переганяють, а неорганічний зливають.

2.3.5. Перевірка 4-ацетокситолуену на чистоту від домішок

4-ацетокситолуен з $T_{\text{кип}} = 85-86^\circ\text{C}/10$ мм.рт.ст. [47] вводили в хроматограф, з якого отримано два піки. Перший набагато менший, ніж другий – домішка складає $\leq 2\%$.

2.3.6. Методика визначення концентрації 4-ацетоксибензойної кислоти

З реакційної маси через деякий час відбирають пробу 0,5 мл і переносять у фарфорову чашку. Випарюють при температурі 60°C аж до повного випаровування CH_3COOH , добавляють уже заздалегідь відтитрований за фенолфталеїном 95%-й розчин $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 30 мл і розчиняють сухий залишок чашки в ньому. Далі титрують 0,01N розчином NaOH до зміни забарвлення за фенолфталеїном, яке не зникає протягом 30 с.

2.3.7. Методика виділення 4-ацетоксибензойної кислоти.

Реакційну суміш виливають на лід (із співвідношенням реакційна маса-лід, що становить 1:3). Після закінчення 0,5 години з'являється білий осад, який містить 4-ацетоксибензойну кислоту. Його ретельно фільтрують, промивають водою і висушують ($T_{пл} = 189^{\circ}\text{C}$ [48]).

2.3.8. Методика виділення 4-ацетоксибензойної кислоти

Реакційну масу випарюють насухо, додають 5%-й розчин лугу до рН ~ 10 , ретельно перемішуючи. Відфільтровують від каталізатора, додають 10%-й розчин HCl кислоти до рН $\sim 2\div 3$, осад, що випав, фільтрують, висушують.

2.3.9. Методика визначення температури плавлення 4-ацетоксибензойної кислоти

Визначення температури плавлення здійснювали в приладі Тиле, в якому рівномірно переноситься тепло. Суху і тонко подрібнену 4-ацетоксибензойну кислоту поміщають шаром заввишки $2\div 4$ мм в капіляр діаметром близько 1 мм, запаяний з одного кінця. Капіляр закріплювали таким чином, щоб проба речовини була розміщена на одному рівні резервуару з ртуттю термометра. Термометр закріплювали за допомогою пробки в горлі круглодонної колби.

Далі повільно (4°C за хвилину) нагрівали пробу до температури її плавлення, які фіксували по термометру з моменту першої крапель рідкої фази і уже до утворення прозорого розплаву.

2.3.10. Методика визначання концентрації кобальту (III)

0,5 мл реакційної маси додають до 10 мл 5%-го розчину KI, підкислюють 5 мл 0,1N розчином сульфатної кислоти. Згодом аналізований розчин витримували протягом 15 хвилин у темному місці, для повного проходження реакції. Після чого розчин відтитровували 0,05N розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Концентрацію кобальту (III) розраховували за формулою 2.6.

$$[\text{Co}^{3+}] = \frac{V_T \cdot N_T}{Z}, \quad (2.6)$$

де V_T, N_T – об'єм і нормальність $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ відповідно;

Z – кількість відданих або прийнятих електронів ($Z = 1$).

Відносна похибка вимірювань не перевищує $\pm 10\%$.

2.4. Висновки до другого розділу

У розділі наведені методики аналізу продуктів окиснення 4-ацетокситолуену та описано схему роботи лабораторної установки.

За допомогою методу газорідинної хроматографії було проведено кількісний аналіз вмісту 4-гідрокситолуену, 4-ацетокситолуену і продуктів окиснення. Концентрація цільового продукту 4-ацетоксибензойної кислоти визначалась потенціометричним методом. Вміст озонідів та окисненої форми кобальту в реакційній масі досліджувалась йодометричним методом.

РОЗДІЛ 3

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Як зрозуміло з попередніх розділів, реакція озону з 4-гідрокситолуеном вивчена недостатньо, лише відомо, що у тетрахлорметані атака озоном відбувається швидко ($k_{\text{эф}} = 2,2 \cdot 10^3 \text{ моль} \cdot (\text{л} \cdot \text{с})^{-1}$) за вільною парою електронів кисню оксигрупи з подальшим руйнуванням ароматичного кільця і з утворенням лише аліфатичних продуктів, як то гліоксиловий альдегід, спирт і гліоксалева кислота [10,11]. Будь-які продукти ароматичного характеру в цих умовах не утворюються [67].

З метою отримання 4-гідроксибензойної кислоти, були проведені дослідження озонолітичних перетворень 4-гідрокситолуену в оцтовій кислоті. Методика проведення експерименту і методики аналізів описані у розділі 2.

Як виявилось, основні закономірності озонування 4-гідрокситолуену в оцтовій кислоті зберігаються, реакція перебігає з високою швидкістю ($k_{\text{эф}} = 2,6 \cdot 10^3 \text{ моль} \cdot (\text{л} \cdot \text{с})^{-1}$) з утворенням, в основному, пероксидів аліфатичного характеру, але після О-ацилювання субстрату 4-ацетокситолуен, який утворюється, має значно нижчу реакційну здатність ($k_{\text{эф}} = 0,66 \text{ моль} \cdot (\text{л} \cdot \text{с})^{-1}$), що, очевидно, пов'язано зі зміною напрямку атаки озоном. В цих умовах спостерігається розвиток реакції по двох напрямках: в основному, за ароматичним кільцем 85% і по метильній групі з утворенням 4-ацетоксибензойної кислоти 13%.

З метою підвищення виходу ароматичної бензойної кислоти подальші дослідження проводилися, з оглядом на попередні роботи [52], в присутності змішаного кобальт-бромідного каталізатору.

3.1. Вплив концентрації каталізатора

З метою встановлення оптимального співвідношення каталізатора й субстрату для перебігу реакції окиснення 4-ацетокситолуену озоном з максимальними швидкістю і селективністю, а також встановлення відповідних кінетичних закономірностей процесу було досліджено вплив концентрації ацетату

кобальту (II) і броміду калію. З рис. 3.1., 3.2 і табл. 3.1 видно, що підвищення концентрації ацетату кобальту (II) і броміду калію сприяє підвищенню швидкості і селективності окиснення 4-ацетокситолуену за метильною групою. При мольному співвідношенні каталізатору та промотору 1:1 окиснення субстрату відбувається з найбільшою швидкістю і селективністю. Подальше підвищення вмісту каталізатору в окиснювальній системі не впливає на кінетичні параметри процесу (табл. 3.1).

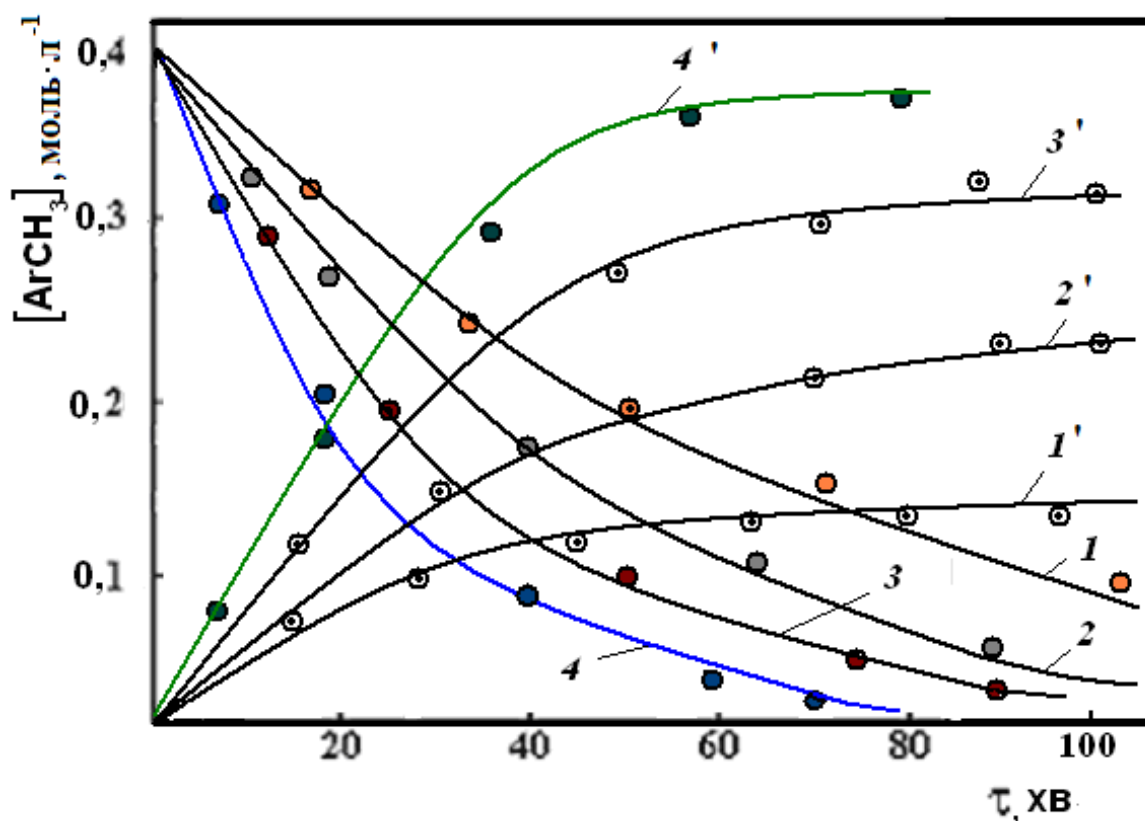


Рис. 3.1. Вплив концентрації ацетату кобальту (II) на кінетику озонування 4-ацетокситолуену. $[ArCH_3]_0 = 0,4$; $[O_3]_0 = 4,0 \cdot 10^{-4}$; $[KBr]_0 = 0,10$ моль·л⁻¹:
 1— $[Co(OAc)_2]_0 = 0,02$ моль·л⁻¹; 2— $[Co(OAc)_2]_0 = 0,04$ моль·л⁻¹; 3— $[Co(OAc)_2]_0 = 0,06$ моль·л⁻¹; 4— $[Co(OAc)_2]_0 = 0,1$ моль·л⁻¹

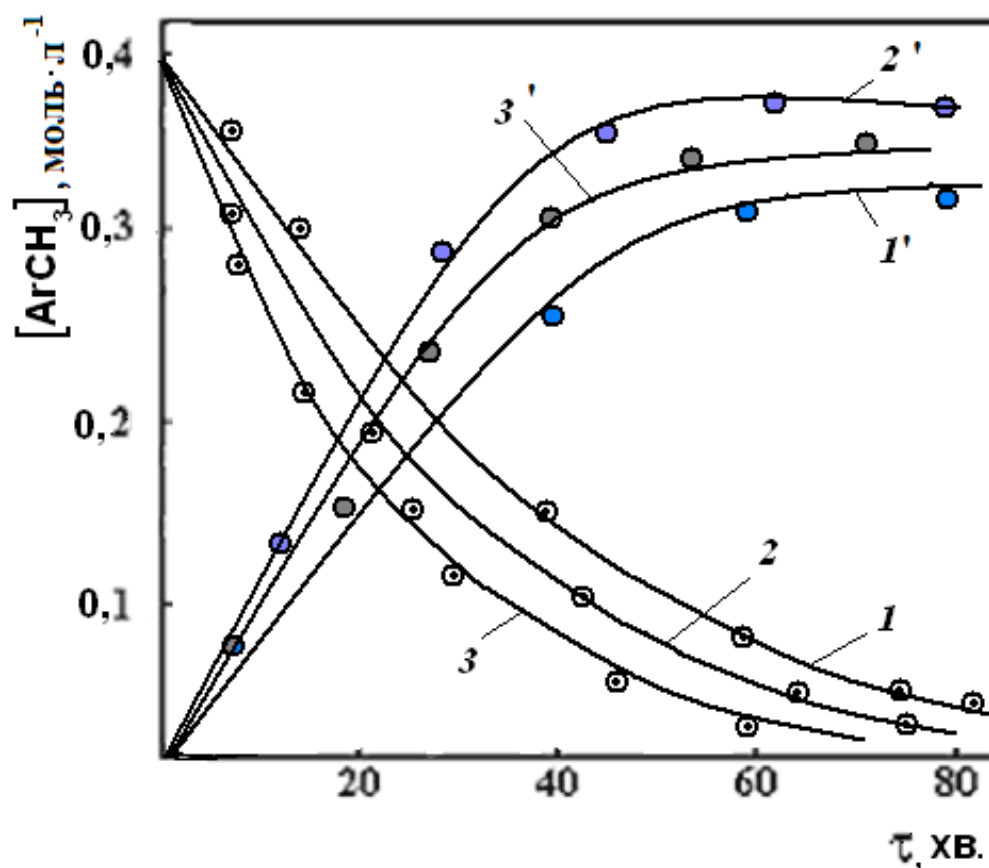


Рис. 3.2. Вплив концентрації броміду калію на кінетику озонування 4-ацетокси-толуену в присутності ацетату кобальту (II). $[ArCH_3]_0 = 0,4$; $[O_3]_0 = 4,0 \cdot 10^{-4}$; $[Co(OAc)_2]_0 = 0,10$ моль·л⁻¹.

1- $[KBr]_0 = 0,075$ моль·л⁻¹; 2- $[KBr]_0 = 0,1$ моль·л⁻¹; 3- $[KBr]_0 = 0,12$ моль·л⁻¹.

Таблиця 3.1

Окиснення 4-ацетокситолуену в присутності каталізатору різного складу.
(Умови див. рис. 3.1).

Сполука	$[Co(OAc)_2]_0$, моль·л ⁻¹	$[KBr]_0$, моль·л ⁻¹	Вихід 4-ацетоксибензойної кислоти, %
4-ацетокситолуен	0,18	-	85,0
	0,10	0,025	75,0
	0,10	0,050	78,5
	0,10	0,075	86,5
	0,10	0,100	97,0

	0,10	0,120	97,3
--	------	-------	------

Таблиця 3.2

Константи швидкості реакцій каталітичного циклу окиснення 4-ацетокситолуену озonom при 95°C. (Умови див. рис.3.1,3.2)

Реакція	$k, \text{ л} \cdot \text{ моль}^{-1} \cdot \text{ с}^{-1}$	Швидкість реакції, $\text{ моль} \cdot \text{ л}^{-1} \cdot \text{ с}^{-1}$
$\text{O}_3 + 4\text{-ацетокситолуен}$	$20,2 \pm 2,0$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
$\text{Co}^{2+} + \text{O}_3$	$2,1 \cdot 10^4 \pm 100$	0,84
$\text{Co}^{2+}\text{Br}^{\bullet} + 4\text{-ацетокситолуен}$	$0,61 \pm 0,04$	$2,4 \cdot 10^{-2}$

Слід зазначити, що в умовах каталізу константа швидкості реакції деструктивного руйнування ароматичного кільця озonom в декілька разів перевищує константу швидкості реакції $\text{Co}^{2+}\text{Br}^{\bullet}$ з субстратом по метильній групі (табл. 3.2). Тому селективне окиснення в умовах досліджень може бути лише при порівняних концентраціях каталізатору і субстрату (табл. 3.1). Визначений порядок реакції за ацетатом кобальту і бромідом калію відповідно дорівнює одиниці (рис. 3.3).

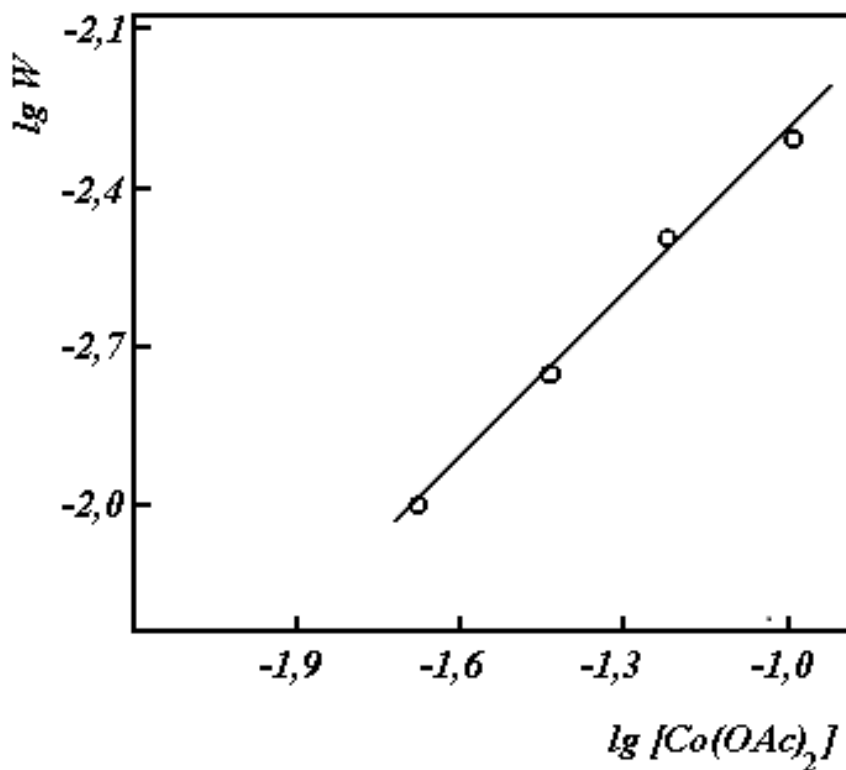


Рис. 3.3. Залежність швидкості озонування 4-ацетокситолуену від концентрації ацетату кобальту.

3.2. Вплив концентрації озону

Дослідження реакції озонування 4-ацетокситолуену в присутності кобальт-бромідного каталізатору при різних концентраціях озону показали, що підвищення його концентрації озону в озоноповітряній суміші сприяє підвищенню швидкості окиснення за боковим ланцюгом й селективності утворення цільового продукту – 4-ацетоксибензойної кислоти практично не залежить від концентрації озону (рис. 3.4, табл. 3.3).

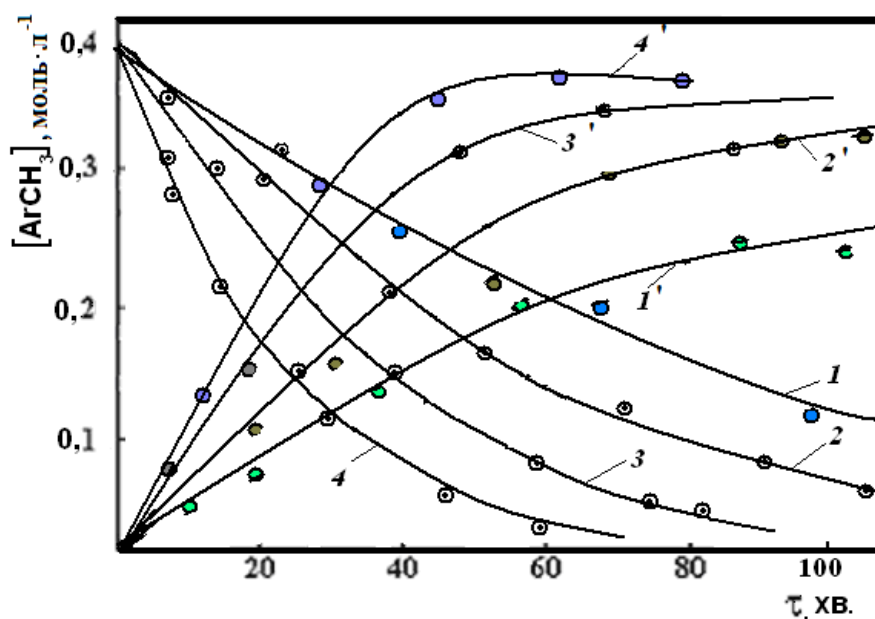


Рис. 3.4. Вплив концентрації озону на кінетику окиснення 4-ацетокситолуену: 1 – $[O_3] = 0,5 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; 2 – $[O_3] = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; 3 – $[O_3] = 3,0 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; 4 – $[O_3] = 4,1 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹.

Таблиця 3.3

Вплив концентрації озону на селективність окиснення 4-ацетокситолуену за метильною групою при 95°C; (Умови див. рис.3.1,3.2)

$[O_3]_0 \cdot 10^{-4}$, моль/л	Селективність по CH_3 -групі, %
4,1	97,0
3,0	96,9
1,5	97,1
0,5	97,0

Розрахований порядок реакції за озоном наближається до першого, що є опосередкованим підтвердженням неланцюгового іонно-радикального механізму витрати озону (рис. 3.5).

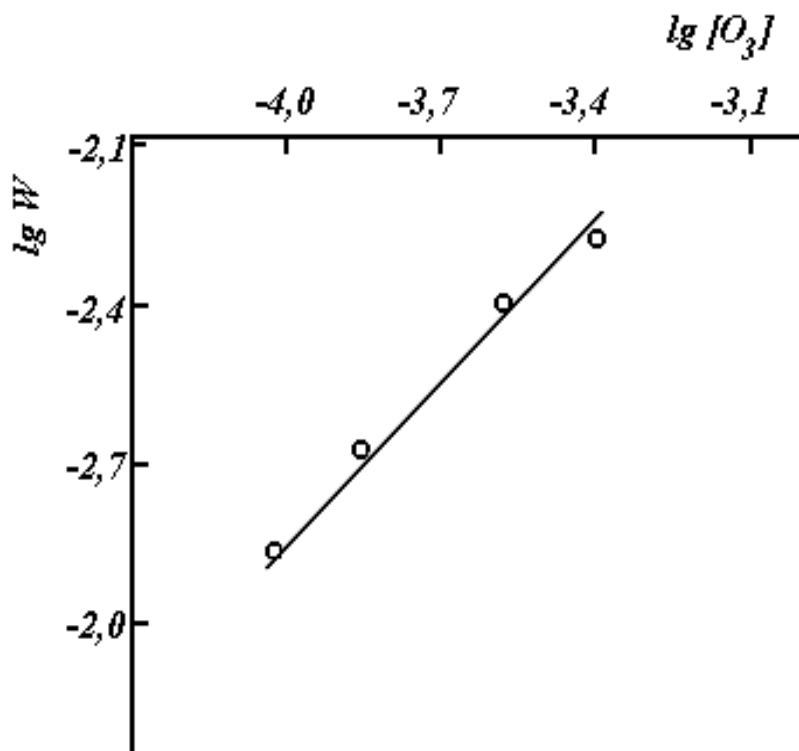


Рис. 3.5. Залежність швидкості озонування 4-ацетокситолуену від концентрації озону.

Встановлено, що при каталітичному окисленні при температурі 95°C на моль субстрату витрачається 2,48 моль озону.

Заміна озонופовітряної суміші в окиснювальній системі на озонкисневу майже не впливає на селективність та кінетичні закономірності процесу окиснення 4-ацетокситолуену.

3.3. Вплив концентрації вихідного субстрату

В ході проведення досліджень, в яких змінювалася концентрація 4-ацетокситолуену було відмічено початкове підвищення швидкості окиснення субстрату, що однак, майже не впливало на селективність окиснення по боковому ланцюгу (рис. 3.6). При досягненні максимальної кількості 4-ацетоксибензойної кислоти продукту.

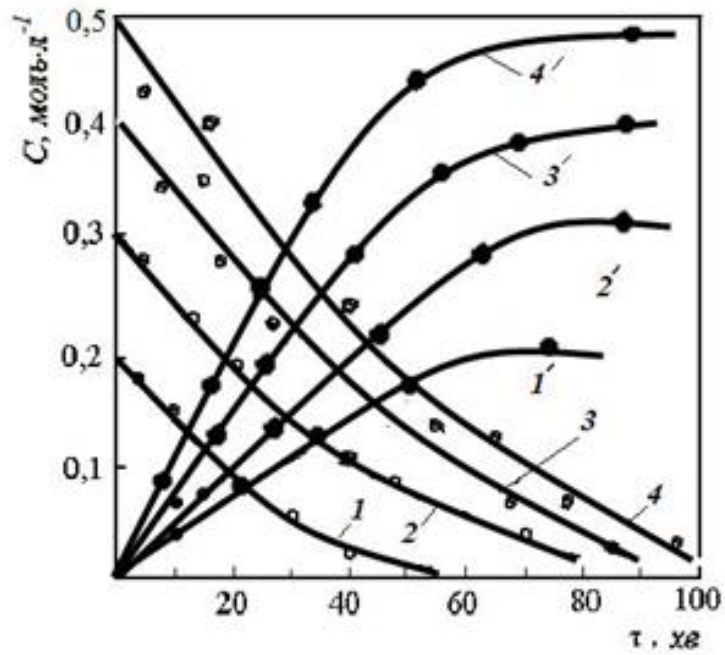


Рис. 3.6. Вплив концентрації вихідного субстрату на кінетику окиснення 4-ацетокситолуену при температурі 95°C: 1 – 0,2; 2 – 0,3; 3 – 0,4; 4 – 0,5 моль·л⁻¹. Зі штрихом – накопичення 4-ацетоксибензойної кислоти за відповідної концентрації 4-ацетокситолуену.

Визначений порядок реакції за 4-ацетокситолуеном дорівнює одиниці (рис. 3.7)

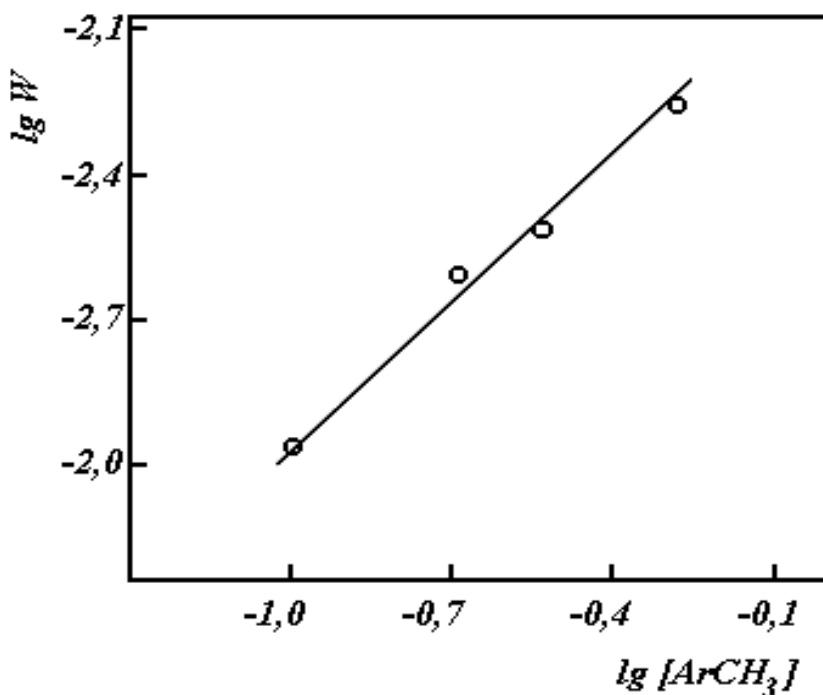


Рис.3.7.Залежність швидкості окиснення 4-ацетокситолуену озоном від концентрації субстрату при 95°C.

3.4. Вплив температури

Вивчення впливу температури на кінетику окиснення 4-ацетокситолуену проводилося за сталих значень всіх інших параметрів. Похибка у підтриманні необхідної температури за застосованим приладом контролю даного параметру не перевищувала $\pm 1^\circ\text{C}$.

У всьому температурному інтервалі в системі присутні два конкуруючі напрямки – окиснення озоном молекули субстрату та реакція окисненої форми каталізатору з субстратом (табл. 3.2). Очевидно, що з підвищенням температури реакційної суміші рівновага зміщується в бік другого напрямку. Це підтверджується збільшенням селективності утворення цільового продукту (виходу 4-ацетоксибензойної кислоти), а також розрахованими значеннями констант швидкостей цих реакцій.

На рисунку 3.8 можна побачити вплив температури на селективність окиснення по боковому ланцюгу в умовах каталітичного окиснення озоном в присутності ацетату кобальту і броміду калію.

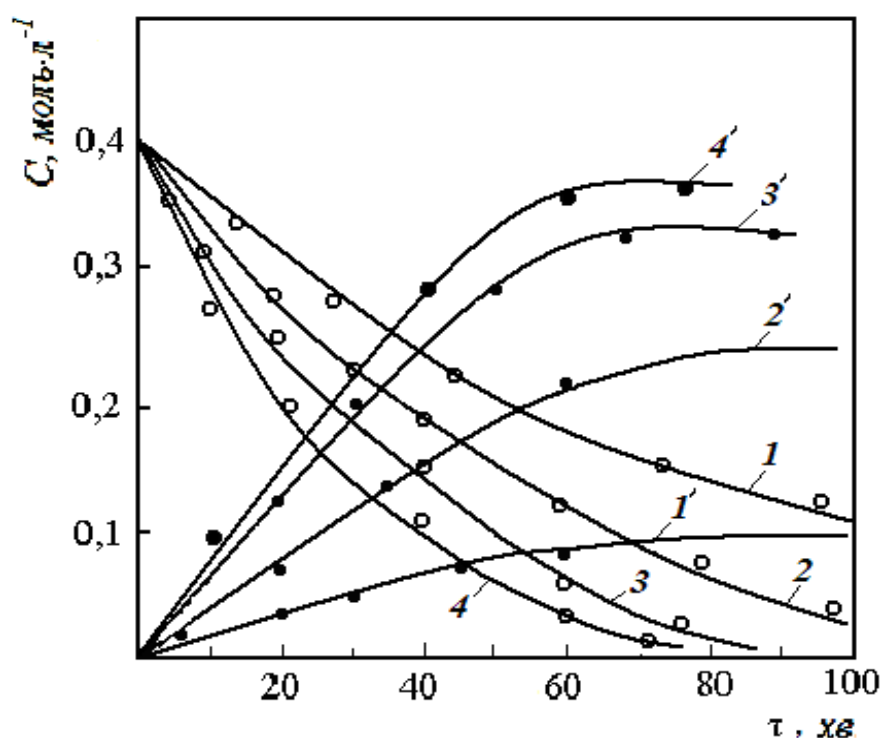


Рис. 3.8. Вплив температури на кінетику окиснення 4-ацетокситолуену: $[\text{ArCH}_3]_0 = 0,4$; $[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 0,1$; $[\text{KBr}]_0 = 0,1$; $[\text{O}_3]_0 = 4,2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹: 1 – 40°C; 2 – 60°C; 3 – 80°C; 4 – 95°C. Позначки зі штрихом – відповідні криві накопичення 4-ацетоксибензойної кислоти.

З отриманих експериментальних даних можна зробити висновок про підвищення каталітичної активності кобальт-бромідного каталізатору із зростанням температурного параметру.

Проведення досліджень при температурах нижче 15°C не виявляється можливим з приводу замерзання розчинника в цих умовах. Збільшення ж нагріву реакційної суміші більше за 100°C веде до нестійкості самої структури молекулярного озону, що також негативно впливає на проходження процесу окиснення. Слід зазначити, що й крижана оцтова кислота, яка застосовується в якості середовища реакції, під током озоноповітряного газу швидко випаровується з підвищенням температури.

На підставі експериментальних даних та визначених констант швидкості при різних температурах було розраховано енергію активації реакції озону з 4-ацетокситолуеном в присутності ацетату кобальту і броміду калію, яка становить $E_{\text{акт}} = 24,6$ кДж·моль⁻¹.

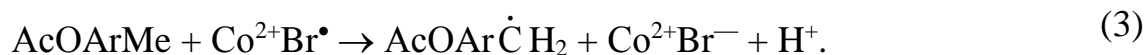
3.5. Механізм каталітичної реакції озону з 4-ацетокситолуеном в оцтовій кислоті

Початкова швидкість каталітичної реакції має перший порядок по каталізатору, субстрату і озону:

$$-\frac{d[\text{ArCH}_3]}{d\tau} = K_{\text{эф}}[\text{ArCH}_3]_0[\text{Co}^{2+}]_0[\text{Br}^-]_0[\text{O}_3]_0$$

Запобігання деструктивному окисненню ароматичного кільця в умовах каталізу ацетатом кобальту (II) і бромідом калію пояснюється тим, що озон реагує не з органічною молекулою, а з відновленою формою кобальту (р.2), з утворенням активної форми каталізатора $\text{Co}^{2+}\text{Br}^\bullet$. Окиснена форма кобальту

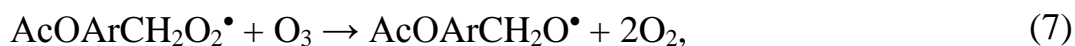
відновлюється при взаємодії з метильною групою субстрату по реакції (3), залучаючи його до окиснення за боковим замісником:



Утворений за реакцією (3) 4-ацетоксибензильний радикал в атмосфері молекулярного кисню $[\text{O}_2]_{\text{r}}/[\text{O}_3]_{\text{r}} = 6,7 \cdot 10^2$ перетворюється у ацетокси-пероксидний радикал (р.2)



подальше перетворення якого може включати наступні стадії [58,59]:



Оціночні розрахунки кінетичних параметрів розглянутих стадій для початкового моменту часу, коли ще відсутні продукти окиснення показують, що при високих концентраціях 4-ацетокситолуену і каталізатору, низьких концентраціях озону й температурі 95°C, швидкості ініціювання (W_3) і загибелі пероксидних радикалів (W_8) приблизно дорівнюють сумарній швидкості окиснення субстрату ($W_{\text{оп}} \approx 10^{-3}$ моль/(л·с)⁻¹, рис.3.1). Серед можливих реакцій продовження ланцюга (W_5 , W_6 і W_7) найшвидша – W_6 , яка дорівнює $2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с)⁻¹, але й вона на порядок нижча за W_3 , яка дорівнює $2,4 \cdot 10^{-2}$. Звідси витікає, що при довжині ланцюга $\nu = W_6/W_3 = 10^{-2}$ каталітична реакція озону з 4-

ацетокситолуеном перебігає в режимі неланцюгової радикальної реакції, в умовах якої загибель пероксидних радикалів може здійснюватися з утворенням 4-ацетоксибензойної кислоти.

3.6. Висновки до третього розділу

З отриманих експериментальних даних можна зробити такі висновки:

- про підвищення каталітичної активності кобальт-бромідного каталізатору із зростанням температурного параметру;
- при мольному співвідношенні каталізатору та промотору 1:1 окиснення субстрату відбувається з найбільшою швидкістю і селективністю;
- Визначений порядок реакції дорівнює одиниці;
- Підтвердження неланцюгового іонно-радикальний механізму витрати озону.
- Селективність утворення 4-ацетоксибензойної кислоти практично не залежить від концентрації озону.

Було розраховано енергію активації реакції озону з 4-ацетокситолуеном в присутності ацетату кобальту і броміду калію, яка становить $E_{\text{акт}} = 24,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

РОЗДІЛ 4

ОХОРОНА ПРАЦІ

4.1. Небезпечні та шкідливі фактори при роботі в лабораторії

Проаналізувавши умови праці у лабораторії можна виділити ряд шкідливих та небезпечних виробничих факторів, які впливають на здоров'я і працездатність людини. Згідно з ГОСТ 12.0.003–74 [60] на працівника у лабораторії діють такі небезпечні та шкідливі виробничі фактори:

– Лабораторний посуд, що може у процесі роботи руйнуватися. Прикладом може бути скляний посуд. Скло є одним з найбільш часто використовуваних видів обладнання в лабораторіях.

– Підвищене значення напруги в електричному ланцюзі, замикання якого може відбутися через тіло людини. Основним джерелом небезпеки являються лабораторні пристрої та аналізатори підвищеної потужності, наприклад лабораторна центрифуга, деякі аналізатори, та інші електричні прилади.

– Підвищений рівень електромагнітних випромінювань. Джерелом є комп'ютерна техніка.

– Недостатнє природнє освітлення робочого місця зменшує продуктивність праці. Природнє освітлення недостатнє в різні періоди доби та року, в різну погоду; нерівномірно розподіляється по площі виробничого приміщення.

– Підвищена температура повітря робочої зони. Цей фактор виникає при віддачі нагрітими частинами обладнання тепла у повітря приміщення, де працюють працівники. Джерелом підвищення температури в лабораторії можуть бути: автоклави, сушильні шафи, ферментери, електричні плитки. Так, у теплий час року температура повітря на даних дільницях може досягати 34–38 °С при відносній вологості 40–60 %, що несприятливо впливає на організм працівника [60].

– Підвищена вологість повітря. Параметри температури, вологості і швидкості руху повітря нормується в комплексі. Нормативне значення залежить від категорії важкості робіт та від періоду року. Лабораторія є приміщенням Іб

категорії (виконуються легкі фізичні роботи), тому повинні дотримуватися наступні вимоги: оптимальна температура повітря – 22 °С (допустима – 20–24 °С), оптимальна відносна вологість – 40–60 % (допустима – не більш 75 %) , швидкість руху повітря не більш 0.1 м/с. Джерелами підвищеної вологості у лабораторії є робота установок та приладів, а саме: автоклавів, муфельної печі [60].

– Підвищена загазованість повітря робочої зони. До виробничих приміщень можуть потрапляти гази, пари, пил та інші шкідливі та отруйні речовини. Для того, щоб виключити професійні отруєння та захворювання, санітарними нормами встановлені гранично допустимі концентрації (ГДК) шкідливих речовин у повітрі робочої зони.

– Хімічні речовини, що проникають в організм людини через органи дихання, шкіру, шлунково–кишковий тракт і слизові оболонки. Джерело – випари хімічних речовин, що знаходяться в лабораторії. Також під час проведення дослідів в лабораторії з хімічними речовинами, внаслідок недотримання правил охорони праці та невиконання прийнятих методик можуть при контакті з організмом людини викликати травми. Тривалість – протягом всього робочого часу, 40 год/тиждень.

– Нервово-психічні перевантаження (перенапруга зорових аналізаторів. монотонність праці, зоровий дискомфорт). Джерело – робота на комп'ютері. Нервове напруження, стомлюваність. Тривала робота за комп'ютером може викликати підвищене стомлення, головний біль, роздратованість, розлади сну, стрес. Тривалість дії фактору – близько 20 год/тиждень (половина робочого часу), що вкладається в норму (не більше 6 год/день).

4.2. Заходи для зменшення рівня впливу небезпечних та шкідливих факторів під час проведення досліджень

Санітарними нормами передбачені допустимі мікрокліматичні умови, за яких зміни функціонального стану організму і напруження реакцій терморегуляції

не виходять за межі фізіологічних можливостей. Заходи щодо нормалізації мікроклімату в боротьбі з перегріванням організму спрямовують на те, щоб:

- запобігти виділенню у приміщення надмірної кількості тепла й вологи;
- забезпечити перебування працюючих поза зоною надмірних теплоутворень та тепловиділень;
- дотримуватися температури у приміщення в межах нормативних значень;
- створювати умови для швидкого відновлення порушених процесів терморегуляції і нормалізації теплового балансу організму. Найбільш частими причинами відхилення параметрів мікроклімату від нормативних є надходження надлишкового тепла в повітря виробничого приміщення, або водяної пари від працюючого обладнання чи інших джерел випаровування [60].

Нормалізація несприятливих мікрокліматичних умов здійснюється за допомогою комплексу заходів та способів, які включають: будівельно–планувальні, організаційно–технологічні, санітарно–технічні та ін. заходи колективного захисту. Для профілактики перегрівань працівників використовуються засоби індивідуального захисту, медико–біологічні тощо.

Формовані параметри мікроклімату на робочих місцях повинні бути досягнені, в першу чергу, за рахунок раціонального планування виробничих приміщень і оптимального розміщення в них устаткування з тепло–, холодо– та вологовиділеннями. Для зменшення термічних навантажень на працюючих передбачається максимальна механізація, автоматизація та дистанційне управління технологічними процесами і устаткуванням.

У виробничих приміщеннях з надлишком (явного) тепла використовують природну вентиляцію (аерацію). Аераційні ліхтарі та шахти розташовують безпосередньо над основними джерелами тепла на одній осі. У разі неможливості або неефективності аерації встановлюють механічну загальнообмінну вентиляцію.

При наявності поодиноких джерел тепловиділень оснащують обладнання місцевою витяжною вентиляцією у вигляді локальних відсмоктувачів, витяжних зонтів та ін.

У замкнених і невеликих за об'ємом приміщеннях (ізольовані бокси, кімнати відпочинку тощо) при виконанні операторських робіт використовують системи кондиціонування повітря з індивідуальним регулюванням температури та об'єму повітря, що подається.

При наявності джерел тепловипромінювання вживають комплекс заходів з теплоізоляції устаткування та нагрітих поверхонь за допомогою теплозахисного обладнання. Для зменшення вологості у виробничих приміщеннях слід уникати технологічних процесів з відкритими поверхнями випаровування рідини. Технологічне обладнання повинно бути герметизоване, а для видалення пари – обладнане витяжками. Як засіб видалення вологи із повітря приміщення використовується вентиляція. В приміщеннях, де діють оптимальні норми мікроклімату, слід встановлювати апарати для кондиціонування повітря.

Полегшенню тепловіддачі від тіла людини сприяє підвищення швидкості руху повітря, що омиває тіло. Здійснюється це за допомогою вентиляційних систем.

Основні вимоги до вентиляції виробничих приміщень визначені будівельними нормами і правилами (СНіП 2.04.05–91*У [80], ДБН В.2.5.–67:2013 [60]).

Припливні витяжні системи мають бути правильно розміщеними. Приплив має забезпечувати максимальну чистоту і оптимальні мікрокліматичні параметри повітря у робочій зоні. Витяжна має максимально видаляти шкідливі виділення. Система вентиляції не повинна викликати перегрів або переохолодження працюючих чи збільшувати рівень виробничого шуму, та бути ефективною в будь-яку пору року за будь-яких кліматичних умов, а також простою по влаштуванню, надійною в експлуатації і відповідати вимогам електро-, вибухо– та пожежної безпеки.

Радикальним способом захисту від хімічних речовин є заміна отруйних неотруйними або менш токсичними речовинами, дотримання правил безпеки і виробничої санітарії, введення нових технологій, санітарно–гігієнічна експертиза

хімічних речовин, їх гігієнічна стандартизація, комплексна механізація та автоматизація виробничих процесів.

Ефективним заходом профілактики на виробництвах, де використовують високоотруйні речовини, є впровадження дистанційного керування або безперервності технічних процесів, за рахунок яких усувається порушення герметичності обладнання.

Суттєво впливають на рівень професійної токсикології санітарно–гігієнічні засоби: обладнання ефективною природної та штучної припливно–витяжної вентиляції, а в разі потреби – аварійної механічної вентиляції, розробка і впровадження систем кондиціонування повітря з використанням автоматичної і контрольно–вимірювальної апаратури, яка сигналізує про наявність шкідливих речовин в повітрі робочої зони.

Серед організаційних заходів законодавчо передбачені скорочена тривалість робочого дня, додаткові відпустки, пільгова пенсія та інші пільги і компенсації. До роботи зі шкідливими речовинами не допускаються особи віком до 18 років, а також особи, що мають туберкульоз, захворювання нервової системи та ін.

За станом повітря виробничої зони необхідно здійснювати систематичний контроль з метою порівняння його з гігієнічними нормативами. Крім наведеного роботодавець має забезпечувати всіх працюючих засобами індивідуального захисту органів дихання, спеціальним одягом, спеціальним взуттям, засобами захисту рук, обличчя, очей.

Нормами підприємства встановлено щоденне вологе прибирання лабораторії. Витяжна вентиляція лабораторії забезпечує захист працюючих від перевищення максимально допустимої концентрації шкідливих речовин у відповідності до ГОСТ 12.1.005–88 [60].

Миючи посуд, слід обов'язково одягати гумові рукавички, а при використанні агресивних рідин, особливо хромової суміші, концентрованих лугів тощо – захисні окуляри чи маску.

У лабораторії обробка та аналіз наукових даних здійснюється за допомогою комп'ютерної техніки. Монітор комп'ютера є сильним джерелом

електромагнітного випромінювання, особливо його бокові і задні стінки, тому вони не мають спеціального захисного покриття, яке є у лицьовій частині екрана. Електромагнітні випромінювання найбільший вплив чинять на імунну, нервову, ендокринну та статеву системи.

До засобів захисту від підвищеного рівня електромагнітних випромінювань відносяться [60]:

- огорожувальні пристрої;
- захисні покриття.

Основним джерелом небезпеки при підвищеному значення напруги в електричному ланцюзі являються лабораторні пристрої та аналізатори підвищеної потужності.

До засобів захисту від ураження електричним струмом відносяться [60]:

- огорожувальні пристрої; – ізолюючі пристрої і покриття;
- пристрою захисного заземлення та занулення;
- знаки безпеки.

Освітленість робочого місця визначається характером виконуваної роботи і повинна бути достатньою і відповідати санітарним нормам. При природному і штучному освітленні рекомендується так розміщувати столи, щоб світло падало зліва або спереду. При цьому світло повинне падати рівномірно, він не повинен сліпити очі. Мерехтливе світло недопустиме. Спектральний склад світла повинен відповідати рекомендаціям лікарів і світлотехніків. При недостатньому загальному освітленні необхідно передбачити додаткове місцеве освітлення.

Освітленість робочого місця повинна відповідати галузевим нормам. При відсутності або недостатності природного освітлення на місці роботи встановлюють місцеві освітлювальні прилади, використовують переносні світильники напругою 12 або 36 В; в пожежо – і вибухонебезпечних місцях – акумуляторні ліхтарі.

4.3. Розрахунок системи кондиціонування при проведенні озонування

Вентиляція є одним із надзвичайно важливих заходів щодо збереження чистоти повітря у лабораторії.

Вентиляція – це регульований повітрообмін, що забезпечує видалення з приміщення забрудненого повітря і подачу на місце видаленого свіжого повітря. Основна вимога до вентиляційних систем – це видалення з приміщення забрудненого, вологого або нагрітого повітря та подача на його місце чистого повітря, що відповідає санітарно–гігієнічним вимогам [60]. Кількісним критерієм потреби в системі кондиціонування повітря (СКП) приміщення лабораторії може бути відсоток дискомфорту, який визначається за формулою:

$$D = \frac{\sum_1^{12} D \times m_0}{\sum_1^{12} m_0 \times p_0} = \frac{764}{2095} = 36,4 \%$$

де D – тривалість дискомфорту за характерну добу місяця, рік;

m_0 – кількість днів використання приміщення на місяць;

p_0 – кількість годин експлуатації приміщення на добу ($p_0 = 8$ год);

12 – кількість місяців у році.

Якщо дискомфорт становить більше 35 %, то в лабораторії необхідна СКП.

Надлишкове тепло в приміщенні лабораторії можна визначити за формулою:

$$Q_{\text{надл}} = Q_{\text{л}} + Q_{\text{р}} + Q_{\text{осв}} + Q_{\text{уст}}, \text{Вт},$$

де $Q_{\text{л}}$ – надходження тепла від людей (обслуговуючого персоналу), Вт;

$Q_{\text{р}}$ – кількість тепла, що надходить в приміщення від сонячної радіації, Вт;

$Q_{\text{осв}}$ – кількість тепла, що надходить в приміщення від електричного освітлення, Вт;

$Q_{\text{уст}}$ – кількість тепла, що надходить в приміщення від обладнання та устаткування, що споживає електроенергію, Вт;

Кількість тепла, що надходить в приміщення від працівників лабораторії можна визначити за формулою:

$$Q_{\text{л}} = 0,6 \times n \times q = 0,6 \times 3 \times 37,2 = 67 \text{ Вт}$$

де n – кількість працівників у лабораторії, чол.;

q – кількість повного тепла, що виділяється однією людиною, Вт.

Кількість тепла, що надходить в приміщення лабораторії від сонячної радіації визначається за формулою:

$$Q_p = F \times q_1 \times A = 4,6 \times 3 \times 69 \times 0,34 = 323,7 \text{ Вт},$$

де F – площа поверхні світлового отворів, м^2 ;

q_1 – тепло надходження від сонячної радіації через 1 м^2 поверхні світлового отвору, $\text{Вт}/\text{м}^2$;

A – коефіцієнт засклення.

Кількість тепла, що надходить в приміщення лабораторії від електричного освітлення визначається за формулою:

$$Q_{\text{осв}} = q_2 \times S \times E = 0,05 \times 54 \times 250 = 675 \text{ Вт},$$

де q_2 – питома поверхня тепловиділення, м^2 ;

S – площа приміщення, м^2 ;

E – рівень освітлення 1 м^2 , лк.

Кількість тепла, що надходить у приміщення лабораторії від обладнання та устаткування, що споживає електроенергія можна розрахувати за формулою:

$$Q_{\text{уст}} = \sum_1^1 N_1 \times \varphi_1 = 350 \times 0,86 = 301 \text{ Вт},$$

$\sum_1^1 N_1$ – сумарна потужність персональних комп'ютерів, Вт;

φ_1 – коефіцієнт використання установочної потужності.

Отже,

$$Q_{\text{надл}} = 67 + 323,7 + 675 + 301 = 1366,7 \text{ Вт}$$

Продуктивність СКП при наявності в приміщенні надлишкового явного тепла визначається за формулою:

$$L = \frac{Q_{\text{надл}}}{C_p \times \rho \times (t_v - t_n)} = \frac{741,8}{0,24 \times 1,2 \times (25 - 20)} = 515 \text{ м}^3/\text{год}$$

де $Q_{\text{надл}}$ – надлишкове тепло в приміщенні, ккал/год;

t_v – температура повітря в приміщенні, $^{\circ}\text{C}$;

t_n – температура припливного повітря, $^{\circ}\text{C}$;

ρ – густина припливного повітря, $\text{кг}/\text{м}^3$;

C_p – теплоємність повітря, ккал/(кг×град)

За отриманими розрахунковими параметрами повітря вибираємо модель кондиціонера. У заданих умовах це може бути Cooper&Hunter CH-S12XN7з інтенсивністю циркуляції повітря 550 м³/год, або GREE GWH12NB-K3NNB1A standart plus, інтенсивність циркуляції повітря –550 м³/год).

4.4. Забезпечення пожежної та вибухової безпеки при роботі з озон-повітряною сумішшю

Завдання пожежної профілактики можна розділити на три широких, але тісно пов'язаних комплексних заходів:

- навчання, в т.ч. поширення знань про пожежобезпечну поведінку;
- пожежний нагляд, який передбачає розробку державних норм пожежної безпеки і будівельних норм, а також перевірку їх виконання;
- забезпечення обладнанням і технічні розробки (установка переносних вогнегасників і виготовлення запальничок безпечного користування).

Пожежна профілактика являє собою комплекс організаційних і технічних заходів, спрямованих на забезпечення безпеки людей, на запобіганні пожежі, обмеження його поширення, а також створення умов для успішного гасіння пожежі. Для профілактики пожежі надзвичайно важлива правильна оцінка пожежонебезпеки будівлі, визначення небезпечних факторів і обґрунтування способів і засобів попередження і захисту. Одне з умов забезпечення пожежної безпеки – ліквідація можливих джерел запалення.

У лабораторії джерелами займання можуть бути:

- несправне електроустаткування, несправності в електропроводці, електричних розетках і вимикачах. Для виключення виникнення пожежі з цих причин необхідно вчасно виявляти й усувати несправності, проводити плановий огляд і вчасно усувати всі несправності;

– несправні електроприлади. Необхідні заходи для виключення пожежі містять у собі своєчасний ремонт електроприладів, якісне виправлення поломок, не використання несправних електроприладів;

– обігрівання приміщення електронагрівальними приладами з відкритими нагрівальними елементами. Відкриті нагрівальні поверхні можуть спричинити пожежу, тому що в приміщенні знаходяться паперові документи і довідкова література у виді книг, посібників, а папір – легкозаймистий предмет. З метою профілактики пожежі пропоную не використовувати відкриті обігрівальні прилади в приміщенні лабораторії;

– коротке замикання в електропроводці. З метою зменшення імовірності виникнення пожежі внаслідок короткого замикання необхідно, щоб електропроводка була схованою.

– недотримання заходів пожежної безпеки і паління в приміщенні також може спричинити пожежу. Для усунення загоряння в результаті паління в приміщенні лабораторії пропоную категорично заборонити паління, а дозволити тільки в строго відведеному для цього місці. З метою запобігання пожежі пропоную проводити з інженерами, що працюють у лабораторії, протипожежний інструктаж, на якому ознайомити працівників із правилами протипожежної безпеки, а також навчити використанню первинних засобів пожежогасіння.

При роботі з хімічними речовинами слід дотримуватися правил пожежної безпеки в лабораторії адже, саме через порушення їх часто виникають пожежі. При недотриманні правил при роботі з легкозаймистими речовинами утворюються пари, які можуть загорітися від пальника, відбувається вибух.

Пари таких органічних розчинників, як діетиловий ефір, ацетон, бензол можуть легко загорітися, якщо при роботі з цими речовинами користуватися пальниками всіх видів і електроплитками.

Спосіб гасіння пожежі залежить як від причини, що обумовлюють її виникнення, так і від характеру палаючого об'єкта. Якщо в лабораторії виникла пожежа, і є загроза її розповсюдження, потрібно гасити пожежу, користуючись вогнегасником (вогнегасними порошками або пінами, галоїдовуглеводневими

сумішами) одночасно викликаючи і місцеву пожежну охорону. Хорошим засобом гасіння пожеж, особливо дрібних, є пісок. Пісок слід час від часу перемішувати, щоб він не злежувався. Пісок повинен бути сухим і сипучим

Якщо зайнялися дерев'яні предмети, пожежу можна гасити водою, піском і за допомогою вогнегасника. Нерозчинні у воді органічні речовини слід гасити піском або ж накриванням азбестом.

У всіх випадках можна гасити чотирхлористим вуглецем. При зіткненні з вогнем він утворює важкі пари, охоплюючи палаюче місце; доступ повітря зменшується і горіння припиняється [62].

Для гасіння пожеж у лабораторії можна застосовувати також спеціальні сольові розчини, які слід мати в запасі в бутлях. Наприклад, насичений розчин вуглекислого натрію або суміш, що складається з 40–50 % води, 40–55 % $ZnCl_2$ і 5–20 % $MgCl_2 \times 6H_2O$.

4.3. Вибір вогнегасників

Хімічна лабораторія, у якій проводилися роботи, відноситься до категорії (В), тобто пожежонебезпечні приміщення. Будинок, у якому перебуває лабораторія, відноситься до 1 ступеня вогнестійкості будинків, тобто цей будинок, у якого всі основні конструкції виконані з негорючих матеріалів.

Вихідні дані для вирішення поставленої задачі:

- Загальна площа приміщення лабораторії – 40 м²;
- Її розміри – 10x4 ;
- Категорія за вибухопожежною та пожежною безпекою-В
- Клас можливої пожежі - (С);
- Оснащення приміщення – електричне, хімічне, комп'ютерне обладнання;
- Розмір осередку можливої пожежі – незначний.

Очікуваний розмір можливої пожежі не є значним, отже для оснащення хімічної лабораторії доцільно використати саме переносні вогнегасники. Далі

користуючись рекомендаціями із методичних матеріалів визначаємо типи вогнегасників: порошкові типу ВП-2, ВП-3, ВП-4.

4.5. Висновки до четвертого розділу

Проаналізовано небезпечні та шкідливі виробничі фактори, а також технічні та організаційні заходи для зменшення рівня впливу небезпечних та шкідливих виробничих факторів хімічної лабораторії.

Досить важливим параметром для працюючих в цій лабораторії є витяжна вентиляція, враховуючи це, було проведено розрахунок параметрів системи кондиціонування для лабораторного приміщення і визначено, що прилад має забезпечувати гарну циркуляцію повітря і мати продуктивність – 550 м³/год.

РОЗДІЛ 5

ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

5.1. Характеристика озону та його екологічна роль

Основним напрямом розвитку хімічної технології є інтенсифікація виробництва, зменшення кількості відходів, стічних вод та викидів в атмосферу. В хімічній технології активно використовуються окисні процеси, в яких окисниками виступають кисень або мінеральні окисники (перманганати та солі хромових кислот). Озон є більш енергійнішим окисником, ніж згадані вище; крім того, його використання дозволяє уникнути утворення великої кількості мінеральних відходів, відділення яких від продуктів реакції потребує додаткових витрат.

Озон O_3 —алотропна модифікація кисню. Хімічно-активний газ блакитного кольору, що має різкий запах. При високих концентраціях є вибухонебезпечний. Утворюватись може декількома способами: перший— завдяки сонячній радіації, другий — під час блискавки, третій — в електромагнітних полях. Озоносфера — місцезнаходження озону у верхньому шарі атмосфери на висоті від 10 до 50 км із максимальною концентрацією на висоті 20-25 км. Цей шар захищає живі організми Землі від згубного впливу короткохвильової ультрафіолетової радіації Сонця. Зараз під впливом різних агресивних факторів, як-от польоти космічних ракет, висотних літаків, викидання в атмосферу хлорфторвуглеців цей шар руйнується Але озоновому шару властиво відновлюватись.

Вміст озону у повітрі: влітку —до $7 \cdot 10^{-6}\%$, взимку — $2 \cdot 10^{-6}\%$. Санітарно допустима концентрація у повітрі — 0,1-0,16 мг/м³.

Молекула O_3 нестійка і за достатніх концентрацій у повітрі за нормальних умов мимовільно за кілька десятків хвилин [6] перетворюється на O_2 з виділенням тепла. Підвищення температури і зниження тиску збільшують швидкість переходу в O_2 . За високих концентрацій перехід може носити вибуховий характер. Контакт озону навіть з малими кількостями органічних речовин, деяких металів або їх оксидів різко прискорює це перетворення.

У присутності невеликих кількостей HNO_3 озон стабілізується, а в герметичних посудинах зі скла, деяких пластмас або чистих металів озон за низьких температур (-78°C) практично не розкладається.

Озон — потужний окисник, набагато більш реакційноздатний, ніж O_2 . Окиснює майже всі метали (крім Au , Pt [7] та Ir) до вищих ступенів окиснення. Також окиснює багато неметалів, продуктом реакції яких основному є кисень.

Озон у верхніх шарах атмосфери дійсно захищає нас від згубного впливу УФ-променів, поглинаючи їх і значно знижуючи їх шкідливі властивості. Однак так званий приземний озон в нижніх шарах атмосфери дуже шкідливий, що й довели співробітники спеціалізованого дослідного центру Агентства з охорони навколишнього середовища США (U.S. Environmental Protection Agency - EPA).

У тропосфері озону близько 10%, інші 90% в стратосфері. Тому на тропосферний озон мало звертали уваги. Але виявилось, що він породжує серйозні глобальні екологічні проблеми. Це смоги, а також великий внесок тропосферного озону в зміні глобального клімату. Концентрація озону на висотах 2-7 км може варіювати в межах 20-40%. Природними джерелами тропосферного озону є глобальні атмосферні динамічні процеси, тобто молекули озону надходять в тропосферу при обміні повітряними масами з стратосферою. Озон в тропосфері не накопичується, але постійно зі стратосфери в тропосферу надходять нові порції озону.

Різні типи поверхні Землі (ліси, пустелі, води) по-різному руйнують озон, найбільшою руйнівну здатність мають хвойні ліси і тундра.

Другим джерелом озону в тропосфері є грози. На Землі відбувається близько 100 розрядів блискавок щосекунди.

Просторовий розподіл озону в приземному шарі нерівномірний. Над океанами повітря багатіше озоном, оскільки руйнування озону над водою слабкіше. У Сочі біля берега на 20% молекул O_3 більше, ніж у лісі. Але основний розподіл визначає антропогенний фактор. Розподіл тропосферного озону по півкулях наступне - у північному його в 1,5-2 рази більше, що обумовлено, переважно, наявністю більшої кількості міст.

Станції спостережень вказують на зростання концентрації тропосферного озону. Швидкість накопичення приблизно 1-2% на рік, отже, треба очікувати подвоєння вмісту озону в тропосфері.

Атмосферне явище накопичення в повітрі нижньої тропосфери первинних антропогенних забруднювачів і подальше вторинне забруднення тих же мас повітря продуктами хімічних і фотохімічних реакцій, що відбуваються на основі первинних забруднювачів і сонячної радіації, отримало назву смог. Це слово утворилося від двох англійських слів "smouk" - дим, кіптява і "fog" - густий туман. Насправді зміг - це не туман і не дим. Це самостійне природне явище антропогенного походження. Зараз, смоги можуть охоплювати цілі регіони.

Існує три види смогів:

1. Лондонський або вологий смог - в його основі сірчаний ангідрид (SO_3), сажа і краплі туману;

2. Аляскінський або крижаний смог - в ньому газоподібні забруднювачі, пилюваті частинки сажі і кристали льоду, що утворилися в результаті замерзлих крапель туману і пара опалювальних систем;

3. Лос-Анджелеський фотохімічний або сухий смог - його первинними складовими є оксиди азоту і вуглеводні.

Накопичення цих первинних забруднювачів під впливом сонячного випромінювання призводить до вторинного забруднення продуктами фотохімічних реакцій.

Іншим основним компонентом фотохімічного смогу є тропосферний озон. Це найбільш небезпечна складова смогу. Це сильний фототоксин, який активно бере участь в окисних процесах. Наприклад, в Лос-Анджелесі смог спостерігається 200 днів у році. Теж у містах Японії, Китаю, Південної та Центральної Америки. У Європі вплив смогу відчувають практично всі міста. У містах України в Одесі, Сімферополі, Запоріжжі, Дніпрі, Донецьку, Маріуполі.

Наявність у складі смогу діоксиду азоту та йодистого калію надає йому коричневий відтінок. У людей відбувається запалення очей, подразнення носоглотки, спазми грудної клітини, сильний кашель, відсутність зосередженості.

У районах, де є смоги широкого поширення набули: хронічний бронхіт, рак, алергічні захворювання. Смог 1952 року в Лондоні забрав більше 4 тис. життів. У Японії до 60% жителів хворіють на хронічний бронхіт. Найвищий рівень озонного забруднення в Південній Каліфорнії США. У регіоні утворюється світло-коричнева імла з видимістю при смозі менше 10 км.[66]

Впливу озону піддаються не тільки люди, але і рослини. Проникаючи в клітину, озон руйнує хлоропласти та інгібує фотосинтез, змінює активність ферментів. Загибель лісів Європи прогресує з 1970 року, найбільше пошкоджені ліси Німеччини. Пошкодження спостерігаються і у високогірних лісах Швейцарії, Австрії та Італії. До озону менш чутливі кедр, сосна, дуб. Більше - тополя. Таким чином, озон дуже сильний ворог лісу .

Висока окиснювальна здатність озону і утворення у багатьох реакціях за його участі вільних радикалів кисню визначають його високу токсичність. Вплив озону на організм є загальнотоксичним, подразнювальним, канцерогенним і мутагенним, а також може призводити до передчасної смерті. Найбільш небезпечний вплив високих концентрацій озону в повітрі на органи дихання прямим подразненням.

5.2. Сфери застосування озону

Застосування озону ґрунтується на його сильній окиснювальній і стерилізаційній дії. Під його впливом гинуть не лише бактерії, а й грибки та віруси. Тому використовується для стерилізації медичних інструментів, відбілювання і очищення масел. Отже, можна вважати, що озон є санітаром навколишнього середовища.

Дослідження властивостей озону також показали, що озон можна використовувати в медицині для лікування та профілактики багатьох захворювань. Цей метод називається озонотерапією, але який не є клінічно доведений.

Давно розглядається застосування озону в якості високоенергетичного і разом з тим екологічно чистого окисника в ракетній техніці[12]. Загальна хімічна

енергія, що вивільняється під час реакції згорання за участі озону, більша, ніж для простого кисню, приблизно на одну чверть (719 ккал/кг). Більшим буде, відповідно, і питомий імпульс. У рідкого озону більша густина, ніж у рідкого кисню (1,35 і 1,14 г/см³ відповідно), а його температура кипіння вища (-112 °С і -183 °С відповідно), тому в цьому відношенні перевага в якості окисника в ракетній техніці більша у рідкого озону. Однак перешкодою є хімічна нестійкість і вибухонебезпечність рідкого озону з розкладанням його на O і O₂, при якому виникає детонаційна хвиля, що робить застосування рідкого озону неможливим при нинішньому рівні техніки, за винятком використання стійких кисень-озонових сумішей (до 24 % озону). В чистому вигляді озон не застосовують, так як він хімічно нестабільний і до того ж токсичний.

Серед біологічних ефектів озону перші місця займають бактеріо-, фунгі- і вірусозидні ефекти, що призводить до втрати життєдіяльності бактеріальної клітини і здатності її до розмноження. Озон вбиває всі відомі види негативних бактерій, в тому числі віруси гепатиту А, В, С, спори і вегетативні форми всіх відомих патогенних грибів.

Протизапальний ефект озону ґрунтується на його можливості окиснювати біологічно активні речовини, які беруть участь в розвитку і підтримці запального процесу організму.

Доведено, що озон підсилює дію інших лікарських препаратів за рахунок того, що він покращує доступ ліків до клітин, за рахунок розпушення їхніх мембран. Таким чином, понижуючи дози ліків вдвічі.

Озон позитивно впливає на еритроцити, збільшує еластичність їхніх мембран, тим самим покращується прохідність останніх судин та капілярів. Це дає змогу більшій кількості еритроцитів проникнути в ті ділянки хворого організму, де недостатня кількість кисню, і збагатити її ним. Озон також підвищує проникливість кліткових мембран для глюкози, і це знижує рівень цукру в кров'яному руслі за рахунок кращого надходження глюкози в тканини.

В чистому вигляді озон не застосовують, так як він хімічно нестабільний і до того ж токсичний. На теперішній час набули популярності побутові озонатори

для дезінфекції приміщень, наприклад для дому. Але при застосуванні такого приладу потрібно уважно ознайомитись із інструкцією.

В даний час 95% питної води в Європі та США проходить підготовку з використанням озону. Озонування застосовують також при очищенні стічних вод від фенолів, нафтопродуктів, ціанідів, сульфідів та інших небезпечних для довкілля домішок.

Масштабне вивчення фізичних та хімічних властивостей цього нестійкого газу, його просторової локалізації дало можливість виділити атмосферний тропосферний та атмосферний стратосферний озон. Перший концентрується в приземному шарі і є забруднювачем, справляючи за умов підвищеної концентрації загальнотоксичний, подразнювальний, канцерогенний і мутагенний вплив на організми. Останній, будучи продуктом впливу сонячного випромінювання на атмосферний кисень, утворює у стратосфері на висоті 20-50 км над поверхнею Землі озоновий шар, який по-суті є рятівником планети від згубного жорсткого ультрафіолетового випромінювання. Руйнування озонового шару стало однією з наймасштабніших екологічних проблем, з якими людство увійшло у нове тисячоліття. Почали з'являтися так звані «озонові дірки» – місця, де концентрація озону в багато разів нижча, ніж мала б бути, в результаті чого ця частина атмосфери є набагато легше проникною для шкідливого ультрафіолету. У 1985 році вчені виявили першу озонову діру над Антарктидою, її діаметр становив 1000 км. Пізніше схоже за властивостями утворення, але значно меншого розміру, виявили над Арктикою.

Вирішення цієї глобальної проблеми можливе лише на планетарному рівні, тому прогресивно налаштована світова спільнота 22 березня 1985 року зібралась у Відні, де була прийнята рамкова угода – концепція збереження озонового шару, названа Віденською конвенцією.

16 вересня 1987 року в Монреалі (Канада) відповідно до Віденської конвенції був розроблений Монреальський протокол про речовини, що руйнують озоновий шар, який був підписаний і набув чинності 1 січня 1989 року. Його мета – захист озонового шару за допомогою скорочення (або припинення) виробництва

і споживання деяких хімічних речовин, які руйнують озоновий шар. Експерти відзначають, що він є найефективнішим у світі багатостороннім договором з охорони навколишнього середовища.

Україна у 1985 році підписала, а наступного року ратифікувала Віденську конвенцію, а 20 вересня 1988 року приєдналася до Монреальського протоколу. Міжнародний день охорони озонового шару Землі проголошений Генеральною асамблеєю ООН в 1994 році і відзначається в пам'ять про день підписання Монреальського протоколу.

За висновками дослідників, які проводили роботи під егідою Програми ООН з навколишнього середовища, озоновий шар Землі починає повільно відновлюватися. Вчені підраховали: якщо країни, які підписали протокол, будуть його дотримуватися і в майбутньому, то можна сподіватися, що озоновий шар відновиться до 2050 року.

Незважаючи на труднощі перехідного періоду, Україна реалізувала свої зобов'язання по припиненню виробництва та використання озоноруйнівних речовин і впровадила стратегію по переходу країни на озонобезпечні речовини. За підтримки Всесвітнього екологічного фонду було реалізовано проект по вилученню із вжитку речовин, що руйнують озоновий шар. У рамках цього проекту найбільші підприємства України, які використовували озоноруйнівні речовини у виробничих процесах, отримали обладнання та устаткування, що дозволило вилучити з обігу близько 990 тонн озоноруйнівних речовин. Реалізація проекту та посилення державного регулювання створило передумови для припинення використання галогенів та хлорфторвуглеців, які справляють найбільший озоноруйнівний ефект.

На теперішньому етапі виконання Монреальського протоколу здійснюється поступове виведення з обігу перехідних речовин – гідрохлорфторвуглеців. Міністерством екології та природних ресурсів України вже розроблений та опрацьовується з іншими центральними органами виконавчої влади проект Закону України «Про озоноруйнівні речовини та фторовані парникові гази», який має забезпечити правові умови для захисту озонового шару та запобігання зміні

клімату. Українська станція «Академік Вернадський», яка входить у десятку найважливіших озонотричних станцій в Антарктиці, проводить унікальні дослідження, що дозволяють отримати цілісне розуміння планетарних закономірностей та здійснювати прогнозування глобальних змін у довкіллі та їхніх проявів.

5.3. Характеристика відходів озонування та їх знешкодження

Озон — безбаластний окисник, який відходів майже не утворює, тому й застосування якого є дуже актуальним з точки зору охорони навколишнього середовища.

Для проведення аналізу було використано малі кількості реагентів. Продукти отримані в результаті окиснення склали буквально декілька грамів і зливалися у спеціальну ємність для зливу органічних водів. Стічні води після проведення окиснення містять оцтову кислоту, пероксидні сполуки. Оцтову кислоту при необхідності можна виділити зі стічних вод методом перегонки або виморожування. Пероксиди термічно оброблюють, далі повторно окиснюють, зливають в окрему ємність і спалюють. Залишковий озон, який утворюється у місцях нещільного контакту складових конструкції установки, поглинається спеціальною пасткою, заповненою розчином йодистого калію.

Для забезпечення екологічної безпеки виробництва необхідним є недопускання потрапляння в повітря залишкового озону та озону, що може утворитися в результаті технологічних несправностей озонаторів. Оскільки озон є потужним окисником, то його концентраціях в повітрі, що перевищує $0,1 \text{ мг/м}^3$, призводить до окиснення оксидів азоту з подальшим перетворенням повітря в токсичне середовище.

На сучасних підприємствах проблему утилізації надлишкового озону та його технологічних витоків вирішують двома способами:

- встановленням пасток-фільтрів на основі йодиду калію, що дозволяють зв'язувати молекули озону;

- розбавлення озону чистим повітрям до гранично допустимих концентрацій.

Для уловлення надлишкової кількості озону практикується встановлення озонових пасток, принцип роботи яких заснований на реакції озону з йодидом калію. Також доречним є встановлення йодидних фільтрів на основі йодиду калію та натронного вапна. Однак даний процес супроводжується великою кількістю технологічних процесів та затрат на постійне обслуговування фільтруючих та уловлюючих елементів і саме через це не користується великою популярністю.

Другий спосіб є найбільш поширеним методом утилізації викидів. Це пов'язано з відносною дешевизною процесу та легкістю впровадження технології на виробництві.

Розділення суміші озонідів в середовищі оцтової кислоти є досить складним та дорогавартісним процесом. Він може ґрунтуватися на багатьох методах розділення органічних сумішей, найпопулярнішим серед яких є перегонка продуктів.

Зважаючи на те, що дані продукти є досить цінним, то їхнього розділення є досить глибоким, що мінімізує утворення рідких відходів. Підкислююче середовище відправляється на регенерацію й подальше використання.

Оцтова кислота — органічна сполука, одноосновна карбонова кислота складу CH_3COOH . За звичайних умов є безбарвною рідиною із різким запахом. Температура плавлення чистої кислоти дещо нижча від кімнатної температури, при замерзанні вона перетворюється на безбарвні кристали — це дало їй технічне найменування льодяна оцтова кислота.

Синтез розчинів оцтової кислоти (оцту) проводиться здебільшого методом ферментації, а для отримання чистої кислоти, у значних масштабах застосовуються методи карбонілювання метанолу, окиснення бутану й етанолу. Основним методом є отримання з метанолу.

Взаємодіючи з металами, лугами та спиртами, оцтова кислота утворює ряд солей та естерів — ацетатів (етаноатів).

Оцтова кислота — один з базових продуктів промислового органічного синтезу. Більш ніж 65% світового виробництва оцтової кислоти йде на виготовлення полімерів, похідних целюлози та вінілацетату. Полівінілацетат є основою багатьох ґрунтовних покриттів та фарб. З ацетатної целюлози виготовляють ацетатне волокно. Оцтова кислота та її естери важливі промислові розчинники та екстрагенти.

Застосування оцтової кислоти досить різноманітне. У хімічній промисловості з неї виробляють пластичні маси, різні барвники, лікарські речовини, штучне волокно (ацетатний шовк), незаймисту кіноплівку та багато інших речовин. Солі оцтової кислоти — ацетати алюмінію, хрому, феруму — застосовують як протраву при фарбуванні тканин. Оцтова кислота має широке застосування і як розчинник.

У харчовій промисловості застосовується як консервант, регулятор кислотності та смакова приправа; в Європейській системі харчових добавок оцтова кислота має код E260.[7]

Перебуваючи у стані пари в повітрі, кислота пошкоджує очі, ніс та горло вже за концентрації понад 10 мг/м³. Серйозні наслідки спостерігаються при десятиденній повторюваній дії забрудненого кислотою повітря із вмістом до 26 мг/м³.

Низькоконцентровані розчини оцтової кислоти (близько 5%) можуть подразнювати слизові оболонки. Концентрована кислота значною мірою пошкоджує шкіру при контакті: у випадку її потрапляння, необхідно промити уражене місце великою кількістю води або розчину харчової соди. При проковтуванні оцтової кислоти спостерігається біль у стравоході і роті, це може призвести до появи нудоти і проблем із диханням. У цьому випадку необхідно ополоснути ротову порожнину і звернутися до лікаря.

Токсичні дози при споживанні кислоти людиною достеменно невідомі. Напівлетальною дозою для пацюків є 3310 мг/кг, для кроликів — 1200 мг/кг. Споживання людиною 89-90 г чистої кислоти є вкрай небезпечним, а граничною кількістю для щоденного споживання є 2,1 г.

Ацетат кобальту — кобальтова сіль оцтової кислоти. Гігроскопічний, добре розчинний у воді (33,7% по масі при 25°C), розчинний в оцтовій кислоті, ізобутилового і аміловий спирти, амілацетат, погано розчинний в етанолі (0,29% при 25 °C).

При 140°C кристалогідрат зневоднюється з частковим розкладанням. Безводний ацетат кобальту світло-рожевого кольору може бути отриманий дією оцтового ангідриду на нітрат кобальту $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Окислюється озоном або при електролізі в оцтової кислоти до ацетату тривалентного кобальту $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_3$, що кристалізується у вигляді світло-зелених кристалів, що розкладаються ~ 100 °C.

Через те, що ацетат кобальту ГОСТ 5861-79 відноситься до групи токсичних речовин, сфера його застосування обмежується промисловістю і лабораторіями. У промисловості його використовують:

- в якості допоміжного сикативу;
- при отриманні каталізаторів оксосинтеза.

В умовах лабораторії ацетат кобальту використовують як каталізатор в процесі окиснення алкілбензолів.

Згідно з вимогами ГОСТ 5861-79, оцтовокислий кобальт повинен зберігатися в щільно закритих контейнерах на складах з прохолодною температурою і низьким вмістом вологості в повітрі. При роботі з ацетатом кобальту або перевезення реактиву повинні дотримуватися правила безпеки роботи з токсичними речовинами.

Пил, пари, тумани і гази кобальту можуть подразнювати слизові оболонки, гостро реагувати з шкірою і очима. Тривале і повторне ураження може викликати рак, астму, вплив на легені, серце, щитовидну залозу і кістковий мозок, дерматит, порушення травної системи.

При роботі з ацетат кобальтом використовуються засоби індивідуального захисту для запобігання контакту з очима, шкірою, одягом, особою, а маніпуляції проводяться в витяжній шафі. Приміщення повинно бути обладнане загальною припливно-витяжною механічною вентиляцією.

5.4. Висновки до п'ятого розділу

Оскільки однією з найгостріших екологічних проблем, зумовлених посиленням техногенного впливу на природне середовище є стан атмосферного повітря, тому вкрай важлива, охорона озонового шару.

Заходи для збереження озонового шару:

- Зменшення використання озоноруйнівних хімічних компонентів;
- Заборона аерозолів (лаки для волосся, освіжувачі повітря, дезодоранти);
- Використання екологічних видів транспорту (електромашин, велосипедів);
- Правильна утилізація відходів;
- Озелення територій;
- Пропаганда охорони озонового шару.

Ці прості правила допоможуть зберегти озоновий шар для нас і наших нащадків.

У розділі проаналізовано екологічну роль озону, наведені його переваги і недоліки. Також проведено характеристику відходів процесу озонування, та методів їх знешкодження.

Особливістю процесу озонування є наявність невеликої кількості надлишкового озону. Шляхом встановлення пасток та фільтрів в місцях витоків озону або розбавленням його великою кількістю чистого повітря і подальшим викиданням в атмосферу регулюється безпечно його знешкодження.

Проблема утилізації відходів озонування не стоїть так гостро. Адже озонування — екологічно чистий процес, який характеризується відсутністю великої кількості токсичних відходів.

ВИСНОВКИ

1. Показано, що введення в систему «озон – 4-ацетокситолуен – оцтова кислота» ацетату кобальту(II) в суміші з бромідом калію практично повністю запобігає озонолізу ароматичного кільця, головним напрямком стає селективне окиснення по метильній групі з утворенням 4-ацетоксибензойної кислоти з виходом 97 %.
2. Встановлено, що в умовах каталізу озон переважно витрачається в реакції з відновленою формою металу, а залучення субстрату до окиснення по метильній групі відбувається за реакцією з активною формою кобальту. Запропоновано механізм каталізу кобальт-бромідним комплексом, який пояснює селективне утворення 4-ацетоксибензойної кислоти.
3. Визначено, що використання кобальт-бромідного каталізатору підвищує швидкість окиснення і сприяє зменшенню оптимальної концентрації іонів кобальту в системі. Збільшення майже на порядок швидкості окиснення за наявності в каталітичній системі добавок бромідів лужних металів пов'язане з утворенням високоактивного кобальт-бромідного комплексу, який з більш високою швидкістю, ніж окисдована форма кобальту, залучає 4-ацетокситолуен до селективного окиснення.
4. Розроблено новий метод одержання 4-ацетоксибензойної кислоти. Досягнуті результати можуть бути підставою для подальшого розвитку практичного використання озону в реакціях окиснення алкілбензолів у розчині оцтової кислоти.

СПИСОК БІБЛЮГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Pichler Helmut. Obenaus Fritz. Die katalytische oxydation von methyлароматен mit luft in der gasphase// Brennstoff.-Chemie.-1965.-V.46.-№9.-P.258-264.
2. Кугель В.Я., Выгодская И.В., Новак Ф.И., Локтев С.М. Реакционная способность изомерных ацетатов крезолов в реакции жидкофазного окисления в присутствии уксусного ангидрида// Нефтехимия.-1984.-Т.24.-№4.-С.514-518.
3. Soteland N. Potential use of ozone in the pulp and paper industry// masser Berlin.-1981.-P.283-292.
4. Horvath M., Bilitzky L., Huttner J. Ozone// Budapest Akad. Kiado.-1985.-P.350
5. Разумовський С.Д., Галстян Г.А., Тюпало М.Ф. Озон та його реакції з аліфатичними сполуками. -Луганськ: Вид-во СУДУ,2000.-318с.
6. Краткая химическая энциклопедия// Под ред. И. Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1983.-792с.
7. Разумовский С.Д., Зайков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. -М.: Наука, 1974.-322с.
8. Строеение, свойства и применение продуктов тонкого органического синтеза// Составитель Шпак Л.П. -Рубежное: РФ ВНУ,2004.-142с.
9. Bailey P. S. The reactions of ozone with organic compounds// Chem. Revs.-1958.-V.58.-№ 3.-P.925-1010.
10. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе. -Луганск: Изд-во ВУНУ, 2004.-272с.
11. Harries C.D. Untersuchungen uber die naturlichen und kunstlichen// Routschukarten.-Berlin.-1919.-P.1121-1125.
12. Разумовский С.Д., Зайков Г.Е. Кинетика и механизм реакции озона с ароматическими углеводородами// Изв. АН СССР, сер. хим.-1971.-№12.-С.2657-2664.
13. Nakagawa T.W., Androvs L.J., Kufer R.M. The kinetics of ozonation of

- polyalkilbenzenes// J.am., Chem.Soc.-1960.-82.-№2.-P.269-276.
14. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. - М.: Мир, 1973.-1055с.
 15. Комиссаров В.Д., Комиссарова И.Н. Образование фенола при озонлизе бензола// Изв. АН СССР, сер. хим.-1973.-№3.-С.677-679.
 16. Bernatek Erling, Frengen Carly. Ozonolysis of phenols. I. Ozonolysis of phenols in ethyl acetate// Acta chem. scand.-1961.-V.15.-№3.-P.471-476.
 17. Разумовский С.Д., Рубан Л.В., Заиков Г.Е.// Нефтехимия.-1973.-Т.13.-№1.-С.161.
 18. Разумовский С.Д., Константинова М.Л., Заиков Г.Е. Новый тип реакции “захват – внедрение” на примере взаимодействия озона с фенолами// Изв. АН СССР, сер. хим.-1981.-№8.-С.1739-1743.
 19. Галстян А.Г, Седих Г.О., Галстян Г.А. Кінетика окиснення п-крезолу озонотвільною сумішшю у рідинній фазі// Український хімічний журнал.-2007.-Т.7.-№73.-С.104-109.
 20. Якоби В.А. Озонирование ароматических соединений: Сб. труды МХТИ им. Д.И. Менделеева.-М: 1978.-№103.-С.66-92.
 21. Beltran de Heredia J., Rodriguez González C. Analisis por HPLC de los productos de la ozonización de compuestos orgánicos en disolución acuosa// Afinidad.-1990.-V.47.-№ 426.-P.101-104.
 22. Тюпало Н.Ф., Якоби В.А., Пономарев Б.А., Бернашевский Н.В., Степанян А.А. Каталитическое окисление алкилароматических соединений озоном в жидкой фазе// Катализ и катализаторы, Респ. межвед. сб.-1974.-вып.11.-С.65-69.
 23. Gilbert E. Ozonation of aromatic compounds pH-dependence// Water Sci. and Technol.-1982.-V.14.-№ 8.-P.849-861.
 24. Комиссаров В.Д., Герчиков А.Я. Изучение кинетики жидкофазного окисления органических соединений озоном// Кинетика и катализ.-1974.-Т.15.-№4.-С.916-921.

25. Исследование процесса взаимодействия ароматических соединений с озоном в присутствии катализаторов/ Галстян Г.А., Якоби В.А., Галстян Т.М., Соколова С.М., Тарасенко А.Б. //Сб. "Каталитические реакции в жидкой фазе 4.3".-Алма-Ата: 1974.-С.591-593.
26. Bailey P.S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds// N-Y, L. Academic Press.-1982.-V.2.-P.136.
27. Галстян А.Г., Седых А.А., Галстян Г.А. Кинетика и механизм каталитической реакции озона с п-крезолом в среде уксусного ангидрида// Кинетика и катализ.-2008.-Т.49-№2.-С.198-202.
28. Галстян А.Г., Седых А.А. Реакции п-крезола с озоном в уксусном ангидриде// Журнал прикладной химии.-2006.-Т.79.-№1-С.125-128.
29. Zemplén G., Kisgaludy L. Über die Möglichkeiten der Oxydation Von Kresolen und aromatischem Aminen mit Selendioxyd// Chem. Ber.-1960.-V.93.-№5.-P.1125-1128.
30. Макарова З.С. Репинская И.Б. Окисление о-крезола перманганатом калия// Журнал органической химии.-1982.-Т.18.-№5.-С.1022-1024.
31. Varma R.G., Yadav R.I. Ceric-cerium oxidation of ortho-cresol// J. Indian Chem. Soc.-1983.-V.60.-№6.-P.554-556.
32. Каталитическое окисление крезола и ксилола на катализаторе $ZnCo_2O_4$ / Клисурски Д.Г., Болгаранова Ж.М., Дмитров Д.И.// Гетероген. катализ. Тр. 5 Междунар. симпоз. по гетероген. катализу, Варна, 3-6 окт., 1983. Ч 1.-София: 1983.-С.193-198.
33. Ignaczak Maksymilian, Dziegieć Józef. Oxidation reactions of cresols with cerium (IV) in aqueous solutions of perchloric acid// Pol. J. Chem.-1984.-V.58.-№1-3.-P.23-30.
34. Singh J.P., Sirohi S.J.S., Aiahwati. Kinetics of oxidation of o-cresol by cerium (IV) in acidic medium// J. Indian Chem. Soc.-1987.-V.64.-№7.-P.440-442.
35. Singh A.K., Saxena S., Saxena M., Gupta R., Mishra R.K. Kinetics mechanism of oxidation of m-cresols by osmium tetroxide in alkaline medium// Indian J. Chem.

- A.-1988.-V.27.-№ 5.-P.438.
36. Uzan Y., Meyerstein D. Oxidation of para- and meta-cresols by C-meso-5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-nickel (III), to the corresponding aldehydes in aqueous media// *Isr. J. Chem.*-1986.-V.27.-№3.-P.280-283.
 37. Пат. 53-155974, Япония, МКИ С07с 45/56, НКИ 568/432. Preparation of p-hydroxybenzaldehyde derivatives/ Nishizawa Kanji, Hamada Kazuhiko, Aralani Tadatoshi, Sumitomo Chemical Co. Ltd. - Заявл.4.08.81: опубл.31.01.84.
 38. Пат. 60-276131, Япония, МКИ С07с 47/565, В01 J 27/053. Получение п-оксибензальдегида/ Камимуро Хироси, Си Кэ фуайн кэмикарудзу к. к.- Заявл.10.12.85: опубл.18.06.87.
 39. Yazu Kazumasa, Saito Masahiro, Ukegawa Koji, Nakayama Tetsuo. Жидкофазное автоокисление крезолов, катализированное (системой) ацетат металла – бромид-ион в уксусном ангидриде/ Ниппон кагаку кайси// *J. Chem. Soc. Jap., Chem. and ind. Chem.*-1990.-№1.-P.92-96.
 40. Пат. 4952721, США, МКИ С07с 051/215, С07с 067/39. Процесс окисления эфирных производных метилзамещенного фенола в ароматические карбоновые кислоты/ Fjare, Kristi A.- Заявл.3.08.89: опубл.28.08.90.
 41. В.Н. Сапунов, Лонгу Абденнур. Окисление алкилароматических соединений ацетатом Со (III)// *Кинетика и катализ.*-1974.-Т.15.-№1.-С.30-33.
 42. В.Н. Сапунов, Э.Ф. Селютина, Н.Н. Лебедев. Реакции гидроперекисей. II. Каталитическое разложение гидроперекиси этилбензола в уксусной кислоте. Катализ ацетатами Со²⁺ и Со³⁺// *Кинетика и катализ.*-1974.-Т.15.-№2.-С.361-367.
 43. И.В. Захаров. Механизм каталитического аутоокисления этилбензола и тетралина в присутствии солей кобальта и брома// *Кинетика и катализ.*-1974.-Т.15.-№6.-С.1457-1465.
 44. Т.В. Бухаркина, Н.Д. Гавриленко, Н.Г. Дигуров, Н.А. Князева. Кинетика окисления толуена в уксусной кислоте солями Со (III) и Mn (III) в присут-

- ствии бромида натрия// Кинетика и катализ.- 1978.-Т.19.-№2.-С.506-510.
45. Ю.В. Гелетип, И.В. Захаров. Измерение скорости рекомбинации перекисных радикалов при окислении углеводов с кобальтбромидным катализатором// Кинетика и катализ.-1981.-Т.22.-№1.-С.261-262.
 46. Н.А. Батыгина, Т.В. Бухаркина, Н.Г. Дигуров. Кинетика окисления толуена и бензальдегида в растворе уксусной кислоты с кобальтбромидным катализатором// Кинетика и катализ.-1981.-Т.22.-№5.-С.1180-1185.
 47. Нифатьев И.Э., Ивченко П.В./ Практикум по органической химии -М.: Изд-во МГУ им. В. Ломоносова,2006.- 88с.
 48. Свойства органических соединений. Справочник / Под. ред. А.А. Потехина - М.: Изд-во «Химия»,1984. – 520с.
 49. Якоби В.А. Озонирование ароматических соединений// Реакционная способность органических соединений.- М.: МХТИ,1978.-№ 103.-С.66-92.
 50. Галстян Г.А., Галстян Т.М., Соколова С.М. Кинетика и механизм реакции озона с метилбензолами в уксусной кислоте// Кинетика и катализ.-1992.-Т. 33.-№4.-779с.
 51. Якоби В.А., Плакидин В.Л., Похила С.Е., Карпухин П.П. Каталитическое окисление озонкислородной смесью// Журнал общей химии.-1963.-Т.33.-С.3369-3373.
 52. Плужник И.М., Галстян Г.А. Кинетика и механизм каталитической реакции озона с толуеном в уксусной кислоте// Нефтехимия.-1999.-Т.39.-№2.-С.120-123.
 53. Галстян А.Г., Тюпало М.Ф., Андреев П.Ю. Кінетика та продукти каталітичної оксидації 2-нітротолуену озonom у оцтовій кислоті// Матеріали науково-практичної конференції “Сучасні проблеми фармацевтичної науки і практики” (Вісник фармації) -2001.-№3(27).-29с.
 54. Галстян Т.М., Галстян Г.А., Якоби В.А. Окисление п-нитроэтилбензола озонированным кислородом в растворе уксусной кислоты// Труды II Всесоюзной конференции “Озон, получение и применение”. -М.: МГУ,

- 1991.-С.73.
55. Галстян Г.А., Потапенко Э.В., Галстян А.Г., Шпак Л.П. Практические аспекты применения озона в производстве синтетических лекарственных субстанций// Матеріали V національного з'їзду фармацевтів України “Досягнення сучасної фармації та перспективи їх розвитку у новому тисячолітті”.- Харків.-1999.-С.415-416.
 56. Накамура А., Цуцуи М. Принципы и применение гомогенного катализа.- М.: Мир,1963.-232с.
 57. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия,1967.-390с.
 58. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус Э.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. -М.: Наука,1965.-375с.
 59. Галстян А.Г. Реакции нитротолуенов и их кислородсодержащих производных с озоном в растворе уксусной кислоты.: Дис...кан. хим.наук.: 02.00.03 – Донецк: ИНФОРМ, 2003.- 157с.
 60. Макаров Г.В. Охрана труда в химической промышленности - М.: Химия, 1989.-496с.
 61. Общесоюзные нормы и правила. ОНТП 24-86.
 62. Жидецкий В.Ц., Джигирей В.С., Мельников А.В. Основы охраны труда.- Львов: Афиша,2000.-351с.
 63. Методичні вказівки до виконання розділів “Охорона праці” та “Оцінка впливів на навколишнє середовище” в дипломних проектах для студентів всіх спеціальностей/ Укладач Горбас Л.Ф.-Рубіжне: РФСНУ,2005.-33с.
 64. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей/ Н.В. Лазарев, Э. Левана. -Л.: Химия,1976.
 65. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность. Справочник/ А.Н.Баратов. - М.: Химия,1987.-270с.
 66. <http://ibib.ltd.ua/istochniki-obrazovaniya-troposfernogo-ozona-24538.html>

67. Борисюк Я.С, Галстян А.Г.Вплив пандемії на розвиток науки, ЛІІ Міжнародна науково-практична інтернет-конференція. – м. Вінниця, 12 жовтня 2020 року. – Ч.1, 64 с.