



БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ  
ИНСТИТУТ ПО КАТАЛИЗ

---



ПЕТЯ АНГЕЛОВА КАРАКАШКОВА

**Автореферат**

**ПРИЛОЖЕНИЕ НА ОЗОНА ЗА ЧАСТИЧНО И ПЪЛНО ОКИСЛЕНИЕ НА  
ЦИКЛОХЕКСАН И НЕГОВИТЕ КИСЛОРОД СЪДЪРЖАЩИ ПРОИЗВОДНИ**

Реакции на озон с органични съединения в течна фаза

ЗА ПРИСЪЖДАНЕ НА ОБРАЗОВАТЕЛНА И НАУЧНА СТЕПЕН  
“ДОКТОР”

НАУЧНА СПЕЦИАЛНОСТ

01.05.16 „Химична кинетика и катализ“

Научни ръководители:

проф. дн. Славчо Раковски и доц. д-р Методи Аначков

София, 2021 г.



БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ  
ИНСТИТУТ ПО КАТАЛИЗ

---



ПЕТЯ АНГЕЛОВА КАРАКАШКОВА

### **Автореферат**

## **ПРИЛОЖЕНИЕ НА ОЗОНА ЗА ЧАСТИЧНО И ПЪЛНО ОКИСЛЕНИЕ НА ЦИКЛОХЕКСАН И НЕГОВИТЕ КИСЛОРОД СЪДЪРЖАЩИ ПРОИЗВОДНИ**

Реакции на озон с органични съединения в течна фаза

ЗА ПРИСЪЖДАНЕ НА ОБРАЗОВАТЕЛНА И НАУЧНА СТЕПЕН  
“ДОКТОР”

НАУЧНА СПЕЦИАЛНОСТ

01.05.16 „Химична кинетика и катализ“

Научни ръководители:

проф. дн. Славчо Раковски и доц. д-р Методи Аначков

София, 2021 г.

Дисертацията е написана на 96 страници формат А4, съдържа 28 фигури, 6 таблици и 6 схеми. Цитирани са 130 източника.

## УВОД

Озонът е един от най-силните окислителни агенти, с окислителен потенциал от 2.04 V. Окислителното действие на озона е в основата на създаването на нови или подобрени технологии, които са широко използвани в индустрията и екологията. Реакциите с негово участие обикновено протичат с висока скорост, при стайна или ниска температура и енергия на активация. Тези взаимодействия са основни за химията на озона и получаването на важни кислородсъдържащи съединения, като алкохоли, карбонилни съединения и киселини.

По-значимите приложения на озона са в химическата, фармацевтичната, козметичната, хранително-вкусовата промишленост, микроелектрониката, ветеринарната и хуманната медицина, селското стопанство и много други.

Обработката на водата с цел почистване от различни замърсители е един от най-важните процеси за защита на човешкото здраве. Дезинфекцията и почистването на питейната и технологичната вода са приоритетни направления в съвременната наука, съобразена с принципите на „зелената“ химия.

Озонът се използва все по масово в пречиствателните станции за питейна вода в големите градове. С него се третира и отпадни води от много производствени процеси, които съдържат органични замърсители. Окислението на замърсителите с озон обикновено е непълно, намаляването на количеството на органично свързания въглерод (ТОС) е между 10 и 20 %.

Съвременните изследвания са насочени към разработване на технологии за пречистване на отпадните води, които се основават на минерализиращото действие на силно активни радикали, участващи в разграждането на устойчиви замърсители, без да се предизвикват вторични замърсявания.

Всички съвременни окислителни процеси (СОП) се основават главно на химията на хидроксилния радикал ( $\text{HO}^\bullet$ ), който е важен междинен продукт при окислението на органични съединения. Свободният радикал  $\text{HO}_2^\bullet$  и неговия производен  $\text{O}_2^{\bullet-}$  също участват в процесите на разграждане, но тези радикали са по-малко реакционно способни, в сравнение със свободните хидроксилни радикали. Хидроксилните радикали реагират лесно с повечето органични съединения чрез взаимодействие с водородните атоми на въглеродния скелет или електрофилно свързване към двойни връзки. Свободните радикали по-нататък реагират с молекулен кислород до получаване на

пероксиден радикал, иницирайки последователност от реакции на окислително разлагане, което може да доведе до пълно минерализиране на замърсителя.

Един от перспективните съвременни окислителни методи за пречистване на отпадни води, които съдържат следи от органични съединения е фотокатализата. Известно е, че скоростта на фотокаталитичното окисление може значително да се повиши при използването на комбинацията на фотокатализата с озон.

В настоящата дисертационна работа сме разгледали приложението на озона за частично и пълно окисление на циклохексан и неговите производни. Първоначално са изследвани особеностите на реакцията на озон с циклохексан в течна фаза, при ниски степени на конверсия. Циклохексанът е избран, като моделно съединение и важна суровина за производството на циклохексанол, циклохексанон и адипинова киселина. Изследвана е и реакцията на озона с циклохексанола в разтвор. Реакцията представлява интерес с високата си селективност спрямо основния реакционен продукт циклохексанона, а също така и със значителния добив на дициклохексил естер на хександиова (адипинова) киселина.

За пълното окисление на адипиновата киселина във воден разтвор са използвани синтезирани фотокатализатори на основата на титанов диоксид, модифицирани със злато и паладий. Изследвани са и възможностите за използването на озона за ускоряване на скоростта на фотокаталитичното окисление.

## **1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД**

**Целта на настоящата работа е детайлно изследване на различните стадии на окисление на циклохексана. Специално внимание ще бъде отделено на охарактеризирането на реакционните продукти на озонолізата на циклохексанола. Ще бъде разгледано и приложението на различни окислителни процеси за пълното окисление на адипиновата киселина.**

**За постигане на целта е необходимо да се решат следните основни задачи:**

1. Да се определят кинетичните параметри на реакцията на озона с циклохексана в течна фаза.
2. Да се охарактеризират реакционните продукти при ниски степени на конверсия на циклохексана.
3. Да се изследва кинетиката на реакцията на озона с циклохексанол в разтвор. Да се идентифицират и количествено охарактеризират основните реакционни продукти.
4. Да се изследва пълното окисление на адипиновата киселина с използването на различни фотокатализатори и озон.

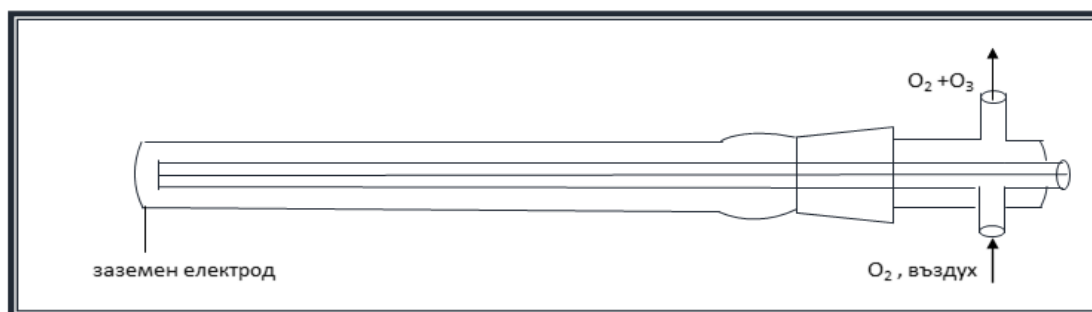
## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

### 2.1. Озониране в течна фаза

### 2.2. Апаратура за озониране и кинетични изследвания

#### Озонатор (озон генератор)

Основните физични и химични свойства на озона са разгледани в литературния обзор. Получаването на озона в експериментите е извършено чрез пропускане на кислород през стъклен тръбен реактор с напрежение между електродите в рамките на 4-15 kV. За синтеза е използван технически кислород, без допълнително почистване.



Фиг.1. Тръбен разрядник за получаване на озон

#### ВМТ ozone analyzer 964

За наблюдаване концентрацията на озон на вход и на изход от реактора е използван ВМТ analyzer 964 (Германия). Принципът на работа на озоновия анализатор се основава на фотометричното определяне на съдържанието на озон въз основа на коефициента на поглъщане при дължина на вълната 254 nm и закона на Буге-Ламбер-Беер. ВМТ 964 е анализатор на озон с висока концентрация, способен да измерва концентрации вариращи от 0 до 500 g/Nm<sup>3</sup>.

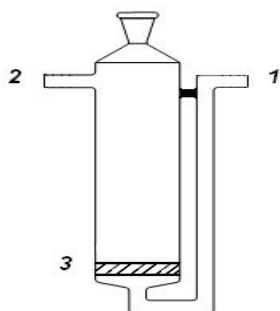
ВМТ 964 е компактен универсален анализатор за озон, който има висока точност (по-малко от 0.5 %) и синхронизираща последователност за автоматично нулиране, за да се гарантира, коректното снемане на данни. Живачната лампа има дълъг живот (120 000 часа) и вграденият пробен газов филтър гарантира, че устройството ще работи правилно за дълго време.

В таблица 1. е представена кратка характеристика и основни параметри

Метод на измерване	UV абсорбция
Обхват на измерване	0-500 g/Nm <sup>3</sup> , 1000-25000 ppm; 0.1500 - 31.00 % wt/wt
Разделителна способност	0.1 g/m <sup>3</sup>
Поток на пробата	0.1 до 1 LPM
Време на цикъл	Непрекъснато измерване
Мощност	120 VAC 60 Hz

### Барботажен реактор

Използван е стъклен барботажен реактор с газоразпределителна решетка в долния край от поресто стъкло с размер на порите G2 (фиг.2.).



Фиг.2. Барботажен реактор

Процесите на озониране са ефективни и отдавна доказани, като едни от най-подходящите методи за разграждането на органични замърсители. Най-често използвания експериментален подход за изследване кинетиката на реакциите на озон с органични съединения е барботажният метод.

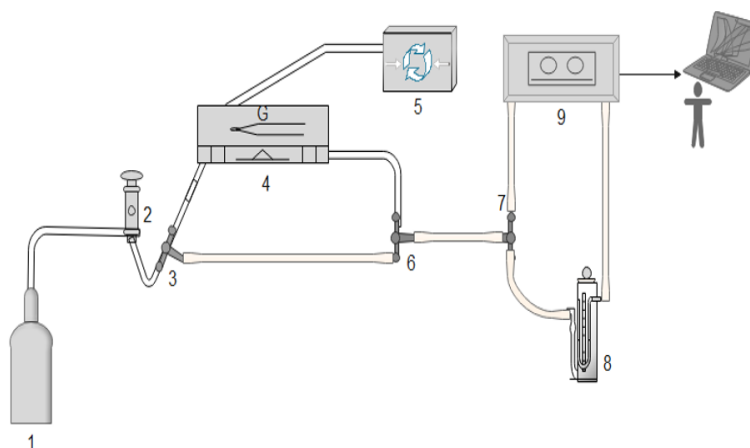
Барботажният метод се състои в преминаване на поток от газ, съдържащ озон, през слой от течност. Концентрацията на озона на входа и изхода на реактора се определя



спектрофотометрично от ВМТ-анализатор, модел 964. Кинетиката на реакциите се определя по изменението на концентрацията на озона в газова фаза на изход от реактора.

Техниката на експеримента се състои в следното: озонът се получава чрез пропускане на сух кислород (99.99 %) през тип тръбен генератор на озон, прилагайки електричен разряд 4–9 kV. Експерименталните проби се извършват в барботажен реактор, съдържащ 10–15 ml циклохексан. Озоно-кислородна смес с концентрация на озон в границите 1000–25 000 ppm ( $4.5 \cdot 10^{-5}$ –  $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ) се пропуска през реактора със скорост на потока около  $(1.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-3} \text{ l.s}^{-1}$ . Концентрациите на озон в газова фаза на входа на реактора  $[\text{O}_3]_0$  и изхода  $[\text{O}_3]_g$  са измерени спектрофотометрично с ВМТ озонен анализатор- модел 964.

На фигура 3 е представена апаратурата за озониране и провеждане на кинетични изследвания, която се състои от бутилка кислород (1), регулиращ блок (2), кранове за насочване на газова смес (3,6,7,9), озон-генератор (4), трансформатор (5), барботиращ реактор (8), ВМТ озон-анализатор 964 (10).



Фиг.3. Апаратура за озониране и кинетични изследвания

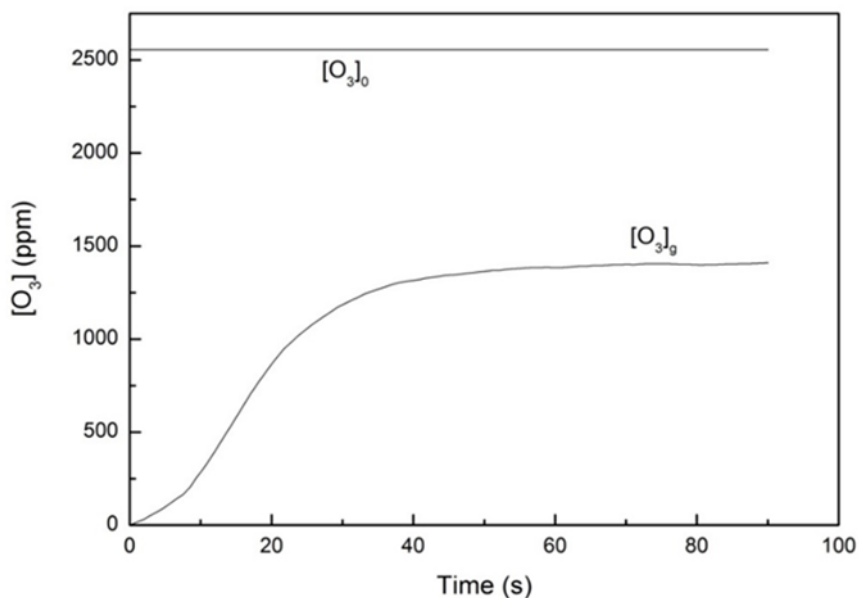
При кинетичните изследвания на реакциите на озон с химични съединения в разтвор, от бутилката с кислород постъпва газов поток в регулиращия блок, където се установяват и поддържат зададените стойности. Чрез преминаване на потока кислород през електрически разряд, при напрежение от 4-9 kV се получава озон в озоновия генератор. Озоно-кислородната смес се насочва посредством трипътни кранове към реактора или директно към газова кювета на анализатора. Измененията на концентрациите на озона се записват посредством софтуера на измерващото

устройството. Остатъчния озон от проведените експерименти се извежда извън лабораторното помещение чрез въздухосмукателна лабораторна камина.

### 2.2.1. Особенности на барботажния метод при озониране в течна фаза

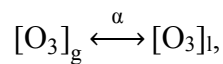
Същността на барботажния метод се състои в това, че през барботажен реактор с разтвор на реагента се пропуска озон-кислородна смес с постоянни стойности на концентрацията на озона на вход в реактора.

Процесът на абсорбция на озона се наблюдава посредством непрекъснато измерване на концентрацията на озон на изход от реактора, при постоянни стойности на начална концентрация на озон на вход на реактора. Зависимостта  $[O_3]_g = f(\tau)$  се записва чрез софтуера към анализатора, свързан към компютър (фиг.4.). Площта на повърхността, затворена между кривите  $[O_3]_g = f(\tau)$  и линията  $y = [O_3]_o$ , е пропорционална на количеството озон, изразходван в реакцията. Това количество може да бъде изчислено, като се използва коефициентът на екстинкция на озона ( $3000 \text{ l.cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) при дължина на вълната UV 254 nm и съответната скорост на озон-кислородния поток.



Фиг. 4. Зависимост на концентрацията на озон в газова фаза  $[O_3]$  от времето на барботиране на газовата смес озон-кислород. Обем на циклохексан- 15 ml, скорост на подаване на газ–  $1.18 \cdot 10^{-3} \text{ l/s}$ , температура 24 °C.  $[O_3]_o$  концентрация на озон на входа на реактора,  $[O_3]_g$  концентрация на озона на изхода на реактора

Реакторът е подбран така, че хидродинамичните условия в него да съответстват на режим на идеално смесване. При такъв режим не се наблюдава градиент на концентрацията на озона по височина и ширина на реактора, т.е. осъществява се термодинамично равновесие на разпределение на концентрацията на озона в обема на течната фаза. При условията на опита между всяко едно изплуващо мехурче от газа и обкръжаващия го обем течност се установява следното равновесие:



където  $\alpha$  - коефициент на Хенри;  $[\text{O}_3]_g$  и  $[\text{O}_3]_l$  за концентрациите съответно на озон в газова и течна фаза, [mol/l].

Равенството  $[\text{O}_3]_l = \alpha \cdot [\text{O}_3]_g$  в повечето случаи се проверява лесно чрез пряко измерване на  $[\text{O}_3]_l$ . При условията на установено равновесие концентрацията на газа в изплуващото мехурче и обкръжаващата го течност са свързани помежду си със закона на Хенри и всяко изменение на концентрацията в разтвора се отразява на свързаната с нея величина  $[\text{O}_3]_g$  на изход от реактора. Скоростта на химичната реакция може да се представи с уравнението:

$$W_r = k[\text{O}_3]_l^n [R]^m.$$

Съгласно подхода предложен от С.Д. Разумовский скоростта на химичната реакция може да се приравни със скоростта на абсорбция на озона, дефинирана като функция на обемната скорост и концентрацията на озона на вход и изход от реактора в уравнението на материалния баланс:

$$W_{\text{O}_3} = \omega([\text{O}_3]_0 - [\text{O}_3]_g), \quad (1.1)$$

където:

- $W_{\text{O}_3}$  – скорост на абсорбция на озона, [mol.l<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>];
- $\omega = \frac{v}{V}$  – относителна скорост на подаване на газовата смес, [s<sup>-1</sup>];
- $v$  – обемна скорост на подаване на газовата смес, [ml/s];
- $V$  – обем на разтворителя, [ml].

При стационарни условия скоростта на абсорбция ( $W_{O_3}$ ), е равна на скоростта на химичната реакция ( $W_r$ ):

$$W_r = W_{O_3} \quad (1.2)$$

Комбинацията от уравнения (1.1) и (1.2) позволява да се намери скоростната константа на реакцията,  $k$  [l/mol.s]:

$$k = \frac{\omega([O_3]_0 - [O_3]_g)}{[O_3]_l^n [RH]^m}, \quad (1.3)$$

В това уравнение всички членове могат да се измерят експериментално, освен  $[O_3]_l$ . От изложеното по-горе,  $[O_3]_l$  може да се замени с  $\alpha \cdot [O_3]_g$  и да се получи уравнение, приложимо за експериментални изчисления:

$$k = \frac{\omega([O_3]_0 - [O_3]_g)}{\alpha^n \cdot [O_3]_g^n \cdot [RH]^m}. \quad (1.4)$$

Преобладаващата част от реакциите на озона са бимолекулни, т.е.  $m=n=1$ . Съвкупността от експериментални допускания на описания подход е неудобна за построяване на линейна зависимост от типа:

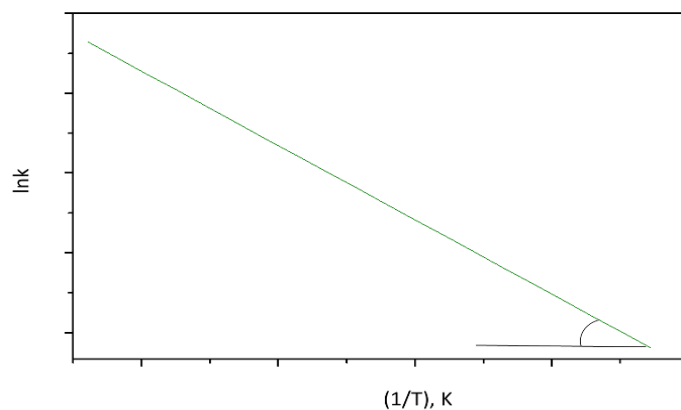
$$\lg \frac{[RH]}{[O_3]_l} = \text{const. } \tau, \quad (1.5)$$

която обикновено се използва за проверка на правдивостта на кинетичния закон от втори порядък, тъй като зависимостта на  $[O_3]_l$  от  $[O_3]_0$  и  $[RH]$  е сложна. Вместо нея може да се препоръчат следните зависимости:

$$\frac{\omega([O_3]_0 - [O_3]_g)}{[O_3]_g} = \text{const. } [RH] \quad (1.6)$$

или

$$\frac{[O_3]_0}{[O_3]_g} = \omega + \text{const. } [RH]. \quad (1.7)$$



Фиг. 5. Зависимост на скоростната константа от температурата

Методът е подходящ за изследване на реакции на озона с цветни съединения. Възможно е и изследването на реакционната способност на полимерите с озон, когато през слой от прах на полимера се пропуска поток от озон, като се осъществява режим на „псевдокипящ слой”. Поради възможността за измерване на „ $k$ ” в широк интервал  $10^{-3}$ - $10^6$   $M^{-1}.s^{-1}$ , методът е намерил широко приложение при изучаване на реакциите на озона. Към недостатъците на барботажния метод може да се отнесе необходимостта от много внимателен подбор на хидродинамичните параметри и оптимизиране на реактора, за да се осъществи кинетичен режим на работа.

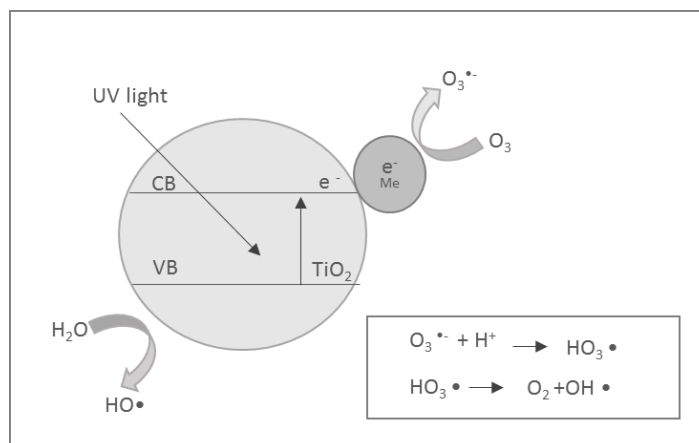
### 2.3. Фотокаталитично окисление на адипинова киселина

През последните няколко години в много научни статии е разгледано фоторазлагането на дикарбоксилни киселини, но все още има представители на този клас, които не са напълно проучени. Акумулирането на адипиновата киселина, като замърсител в ежедневието ни е реален проблем, тя е и част от дериватите на циклохексан, към които е насочена темата на дисертацията. Като целта е пълното окисление на продуктите на реакцията.

За целите на изследването са извършени фотокаталитични тестове за разграждане на адипинова киселина, при различни концентрации на замърсителя във воден разтвор, с катализатори съдържащи паладий и злато под формата на наноразмерни клъстери върху титанов диоксид.

#### 2.3.1. Фотохимично окисление в присъствие на озон

Широко разпространено е мнението, че дупките, които са генерирани заедно с фотовъзбудени електрони по време на поглъщане на квант УВ светлина, могат да взаимодействат с органична молекула (при висока концентрация) или във воден разтвор с образуване на ОН радикали, които са мощни окислителни агенти. Това съображение показва, че концентрацията на хидроксилни радикали влияе пряко върху скоростта на реакцията. При генерирането на хидроксилни радикали, ролята на озона и неговото въздействие върху ефективността на фотокаталитичното окисление е незначителна, тъй като скоростта на реакцията на озона с адипинова киселина е пренебрежимо малка, тя практически не взаимодейства с него. При нашите експериментални условия (УВ-А светлина, рН = 4), адсорбираният озон е в състояние да взаимодейства с отложените метални частици, приемайки подаваните от метала фотогенерирани електрони, за да образува озонидни радикали ( $O_3^{\bullet-}$ ), които впоследствие образуват ОН радикали (фиг. 6).

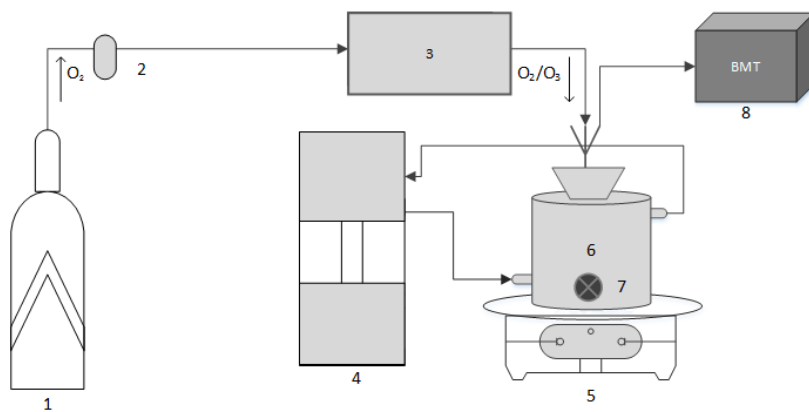


Фиг. 6. Схема на разделяне на възбуден фотокатализатор и генериране на хидроксилни радикали от  $\text{O}_3$

За това изследване са проведени фотокаталитични тестове за разграждане на адипинова киселина във воден разтвор, с катализатори на основата на  $\text{TiO}_2$  и присъствие на озон, по гореописаната процедура. Експериментите бяха проведени на апаратурата от фиг.7., като специфичните характеристики на реакцията са изследвани в няколко серии при: различни катализатори ( $\text{Pd}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  и чист  $\text{TiO}_2$ ) УВ-А (365 nm) и УВ-С (254 nm); озон ( $7.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ).

Първоначалният обем на облъчената реакционна смес е 600 ml. Концентрациите на озона на вход и на изход от реактора са измервани с помощта на озонов анализатор, след което бе установено, че концентрацията на  $\text{O}_2/\text{O}_3$  газова смес е  $7.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ , което осигурява стехиометричен излишък на озон по време на експерименталните изследвания. Установена е концентрацията на разтворения озон  $2.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ , въз основа на концентрациите на изход от реактора, като са използвани стойностите на константите на Хенри при стайна температура. На всеки 30 минути от реакционната смес се взимат проби, които се филтрират (Whatman, Grade 42) преди да бъдат анализирани. Целта е да се достигне пълното разграждане на замърсителя.

На фигура 7 е представена апаратурата, с която са извършени експериментите. Тя се състои от (1) бутилка с кислород, (2) регулиращ блок, (3) озонатор, (4) термостат, (5) магнитна бъркалка, (6) реактор, (7) УВ-лампа, (8) ВМТ анализатор;



Фиг. 7. Апаратура за фотокаталитични изпитвания

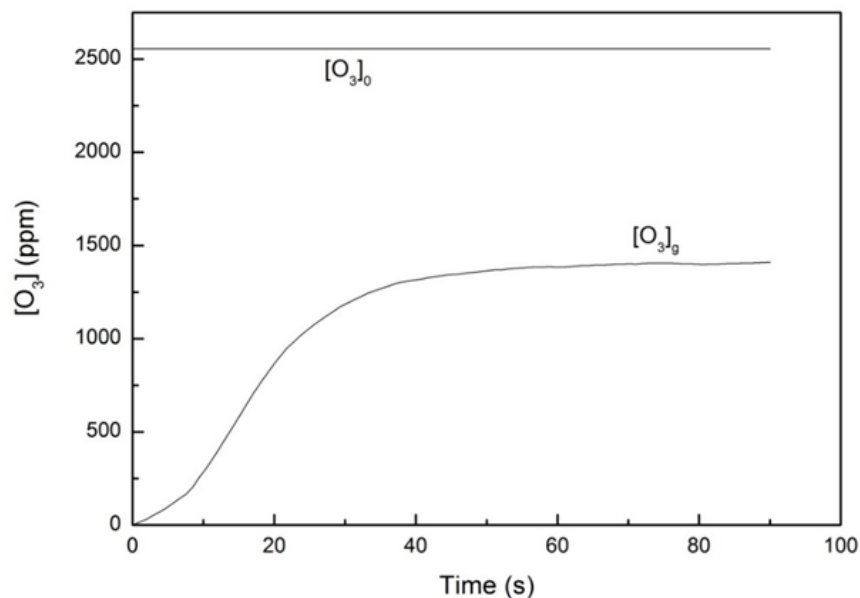


### 3. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНИЯ

#### 3.1. Кинетика и механизъм на реакцията на озона с циклохексан в течна фаза

##### 3.1.1 Определяне на кинетичните параметри на реакцията

От фигура 8 се вижда, че съответната крива може да бъде разделена на два участъка: първият, в който циклоалканът се насища с озон, и вторият, при който кривата е практически успоредна на абсцисата в резултат на равновесие между скоростта на подаване на озон-кислородна смес и скоростта на химическата реакция.



Фиг. 8. Зависимост на концентрацията на озон в газова фаза ( $[O_3]$ ) от времето на барботиране на газовата смес озон-кислород. Обем на циклохексан - 15 ml, скорост на подаване на газ –  $1.18 \cdot 10^{-3} \text{ l/s}$ , температура- 24 °C.  $[O_3]_0$  - концентрация на озон на входа на реактора,  $[O_3]_g$  - концентрация на озон на изход на реактора

Необходимо условие за използване на стойностите на концентрациите на озона на изход от реактора, при определянето на кинетичните параметри на озонолизата в течна фаза, е валидността на закона на Хенри за условията на експеримента. Един от широко използваните критерий в този случай е израза 2.1.

$$D_{O_3} \cdot k_1' / k_L^2 \ll 1 \quad (2.1.)$$

където  $D_{O_3}$  е коефициента на дифузия на озона в разтвора;  $k_1' = k \cdot [RH]_o$ , където  $k$  и  $[RH]_o$  са скоростните константи на озонизиране на изследваното съединение и неговата начална концентрация;  $kL = D_{O_3}/\delta = (D_{O_3} \cdot s)^{1/2}$  е константата на масо-пренос в течна фаза,  $\delta$  - дебелината на граничния слой в хидродинамичния модел на обновяващата се повърхност,  $s$  е интервала от време за обновяване. Представеният подробен анализ на мас- трансфера на реагентите при условия, които са практически идентични с тези в нашите експерименти, показва безусловна приложимост на закона на Хенри във всички тези случаи ( $\approx 0,01 \ll 1$ ).

Пресмятането на скоростните константи се основава на подхода предложен от Разумовский и сътр., който свързва баланса на консумирания озон със скоростта на химичната реакция (2.2).

$$\omega([O_3]_o - [O_3]_g) = k[O_3]_l[RH] \quad (2.2)$$

където  $\omega$  е относителна скорост на подаване на газообразната смес озон-кислород ( $s^{-1}$ ),  $[O_3]_o$  и  $[O_3]_g$  са концентрациите на озон на входа и изхода на реактора, съответно  $[O_3]_l$  е концентрацията на разтворен озон в течната фаза;  $[RH]$  е концентрацията на реагента. Този модел е валиден във всички случаи, когато скоростта на абсорбция на озон е значително по-голяма от скоростта на химичните реакции. Ако в случай на бимолекулна реакция, в съответствие със закона на Хенри, концентрацията на озона разтворен в течната фаза  $[O_3]_l$  се замества с  $\alpha \cdot [O_3]_g$ , където  $\alpha$  е коефициент на Хенри, след това изразът (4.2.) може да се трансформира в уравнение (4.3.):

$$k = \omega \cdot \Delta[O_3]/([RH] \cdot \alpha \cdot [O_3]_g) \quad (2.3)$$

Характерна особеност на барботажния метод е ефекта на закъсняване на функцията  $[O_3]_g = f(\tau)$ , спрямо реалните стойности на концентрацията на озона в течната фаза. За да се минимизира влиянието на споменатия ефект при изчисляването на стойностите на  $k$  се избират такива участъци от кинетичните криви, които са практически успоредни или само леко наклонени по отношение на абсцисата:  $k_1' \cdot \alpha \cdot [O_3]_g \gg d[O_3]_g/d(\tau)$ . Предимствата и ограниченията на този метод са разгледани подробно в литературата

Въпреки разгледаните особености, на базата на уравнение (2.3) са определени значителен брой скоростни константи на реакции на озона с някои органични съединения и полимери

От уравнение (2.3) следва, че за изчисляване на скоростната константа е необходима съответната стойност на коефициента на Хенри за циклохексан. Засега, обаче, все още няма налична литература относно разтворимостта на озона в циклохексан. Широко е изследвана разтворимостта на озона във вода, както и в хлоро- и флуоро- въглеродороди. Обикновено оценката на разтворимостта на озон в течности се основава на коефициента на Хенри или някои други стойности свързани с нея.

В литературата има малко налични данни за стойностите на коефициентите на Хенри за хексан, октан и декан с недостатъчна корелация между тях. За нашите експерименти определянето на  $\alpha$  се основава на предложеното от Разумовский уравнение (2.4), което описва баланса на консумирания озон за нестационарната част на кривата на фигура 8.

$$\omega([O_3]_o - [O_3]_g)\tau' = \alpha[O_3]_g + \alpha k[RH] \int_0^{\tau'} [O_3]_g d\tau \quad (2.4)$$

От уравнение(2.4) следва, че стойността на  $\alpha$  е равна на израза (2.5):

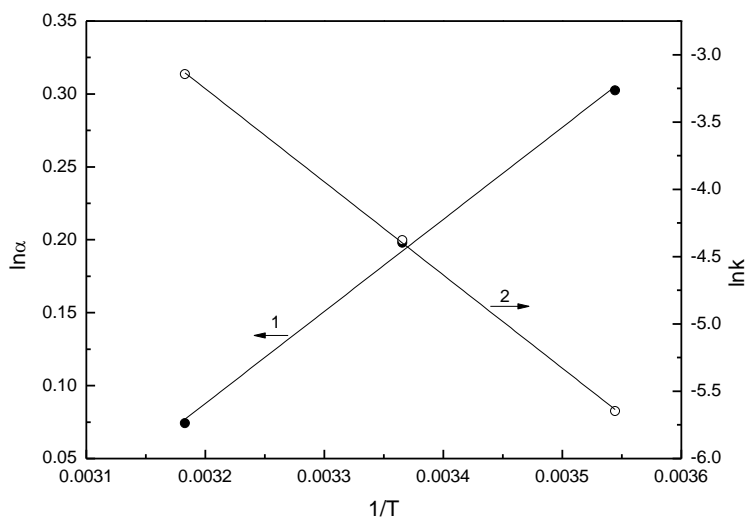
$$\alpha = \frac{\omega([O_3]_o - [O_3]_g)\tau' - \alpha k[RH] \int_0^{\tau'} [O_3]_g d\tau}{[O_3]_g} \quad (2.5)$$

Където  $\tau'$  е интервала от време, необходим на  $[O_3]_g$ , за да достигне равновесната си стойност. В този момент

$$d[O_3]_g/d\tau = \omega([O_3]_o - [O_3]_g) - k[O_3]_g[RH] = 0 \quad (2.6)$$

Следователно  $\alpha \cdot k \cdot [RH]$  е равно на  $\omega([O_3]_o - [O_3]_g)$ , а изразът-  $\int_0^{\tau'} [O_3]_g \cdot d\tau$  се изчислява чрез графично интегриране на съответния дял на  $[O_3]_g$  от кривата на фигура 8. Определената по този начин стойност на коефициента на Хенри за разтворимостта на озон в циклохексан е равна на 1.25 (24 °C).

Зависимостта на  $\alpha$  от температурата беше изследвана в интервала 10-41°C. На фигура 9 (крива 1) е показано, че зависимостта  $\ln\alpha = f(1/T)$  е линейна и съответните стойности на  $\alpha$  се увеличават с понижаване на температурата.



Фиг. 9. Зависимости на  $\ln\alpha$  (1) и  $\ln k$  (2) от  $1/T$ , където  $\alpha$  е коефициентът на Хенри;  $k$  е скоростна константа на озонлиза на циклохексан ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )

Озонлизата на циклохексан е сложен многостадийен процес. Някои от данните за стойностите на скоростната константата са получени при различни условия и опитите за систематизирането им не дават добри резултати. Освен това разтворите на циклохексан в тетрахлорметан обикновено се прилагат за определяне на  $k$ , въпреки че е известно, че идентифицираните хлорни производни по време на озонлизата в тетрахлорметан показват частично участие на разтворителя в реакцията.

Определената стойност на коефициента на Хенри позволява прилагане на уравнение (2.3), за изчисляване на съответната стойност на скоростната константа. При условия на изключително ниска степен на конверсия на циклохексан ( $\ll 0.03\%$ ), когато е практически изключено участие на вторични реакции, получената стойността на  $k$  е равна на  $1.25 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  (24 °C).

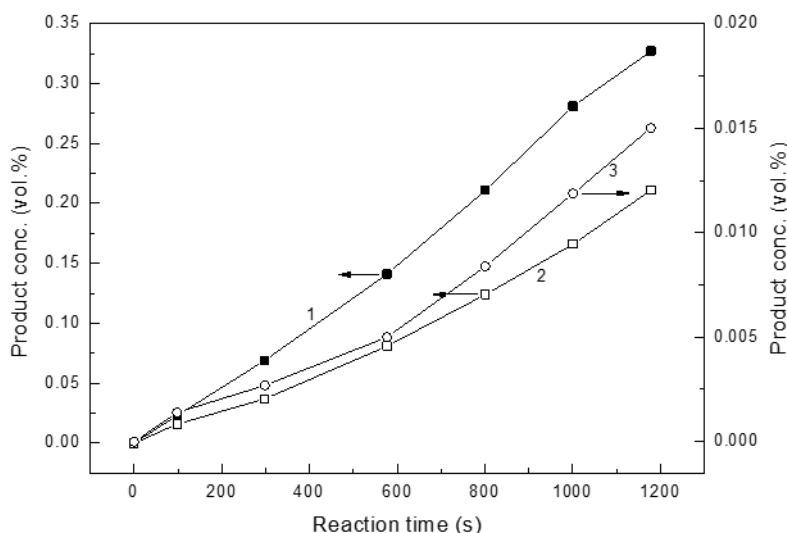
На фиг.9. (крива 2) е представена зависимостта на скоростната константа от температурата в Арениусови координати. Получените стойности на  $k$  (при 20 °C) и активиращата енергия ( $E_a$ ) са съответно  $9 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  и 13.78 kcal/mol (57.66 kJ/mol). Тези стойности са в добра корелация с някои от литературните данни за разтвори на циклохексан в тетрахлорметан.

### 3.2. Анализ на продуктите на реакцията и механизма на получаването им

Известно е, че в резултат от озонлизата на циклохексан, като продукти на реакцията са идентифицирани циклохексанол, циклохексанон, различни видове пероксиди и хидропероксиди, киселини и някои други органични съединения. Наблюдава се и образуването на вода. Трябва обаче да се отбележи, че данните касаещи индивидуалните добиви често се различават и в много случаи са противоречиви. Установена е зависимост на състава на реакционните продукти от условията на озонлизата, като отношението озон/кислород, температура на реакцията, конверсията на циклоалкана. При по-високи степени на конверсия на циклохексан са идентифицирани допълнителни съединения, които могат да се разглеждат, като продукти на озонлизата на първичните продукти на реакцията.

В условията на провеждане на реакцията в течна фаза точното определяне на степени на конверсия на циклохексана по-малка от 1 % е неточно и практически невъзможно. За да може да бъде контролирана кинетиката на реакцията ние използвахме количеството на прореагиралия озон, което може да се измерва с чувствителност на няколко порядъка по-висока от тази на хроматографското определяне на количеството на циклохексана. За постигането на тази цел дефинирахме понятието „озонна конверсия на циклохексана“ (%), като отношение на количеството на прореагиралия озон към количеството на циклохексана в барботаженния реактор.

Известно е, че циклохексанолът и циклохексанонът са основни първични продукти на озонлизата и техният сумарен добив при ниска степен на конверсия варира в интервала от 50-70 %. На фигура 10 са показани кинетичните криви на образуване на циклохексанола, циклохексанона и дициклохексила. Вижда се, че концентрациите на алкохола са по-високи от тези на съответния кетон.



Фиг. 10. Зависимост на концентрацията на продукта от времето на реакцията за 1-циклохексанол; 2-циклохексанон; 3-дициклохексил. Обем на циклохексан -10 ml,  $[O_3]_0$ -17600 ppm, скорост на подаване на газ-  $1.30 \cdot 10^{-3}$  l/s, температура 24 °C

От фигура 10 се вижда, че кинетичната крива на дециклохексила е подобна на тази на циклохексанона, но концентрацията му е приблизително 20 пъти по-ниска. Изследвано е влиянието на температурата на реакцията и на концентрацията на озона върху добивите на разглежданите реакционни продукти.

Правени са опити за създаване на модел на реакцията, който да описва образуването на голям брой от реакционните продукти. Syroezhko и съавтори са предложили набор от 28 реакции, които обаче не описват получаването на всички идентифицирани реакционни продукти, особено при по-високи степени на конверсия.

Не може да не се отбележи, че в модела съществуват сериозни противоречия, както по отношение на реалното съществуване на някои от елементарните стадии и техния принос в образуването на съответните продукти, така и относно стойностите на съответните скоростни константи. Тъй като, нашата цел е изследването на кинетиката и механизма на образуване на първичните продукти на реакцията при много ниски степени на конверсия, а не цялостно описание на схемата на озонлизата, ние сме предложили такива елементарни стадии за които смятаме, че имат доминиращо влияние върху озонлизата при нашите условия на експеримента. Те са представени на схема 2.1.

Първоначално се образува скрита радикалова клетка, от която в обема могат да излязат циклохексанол (1), хидротриоксид (3), и циклохексил перокси радикал (2).

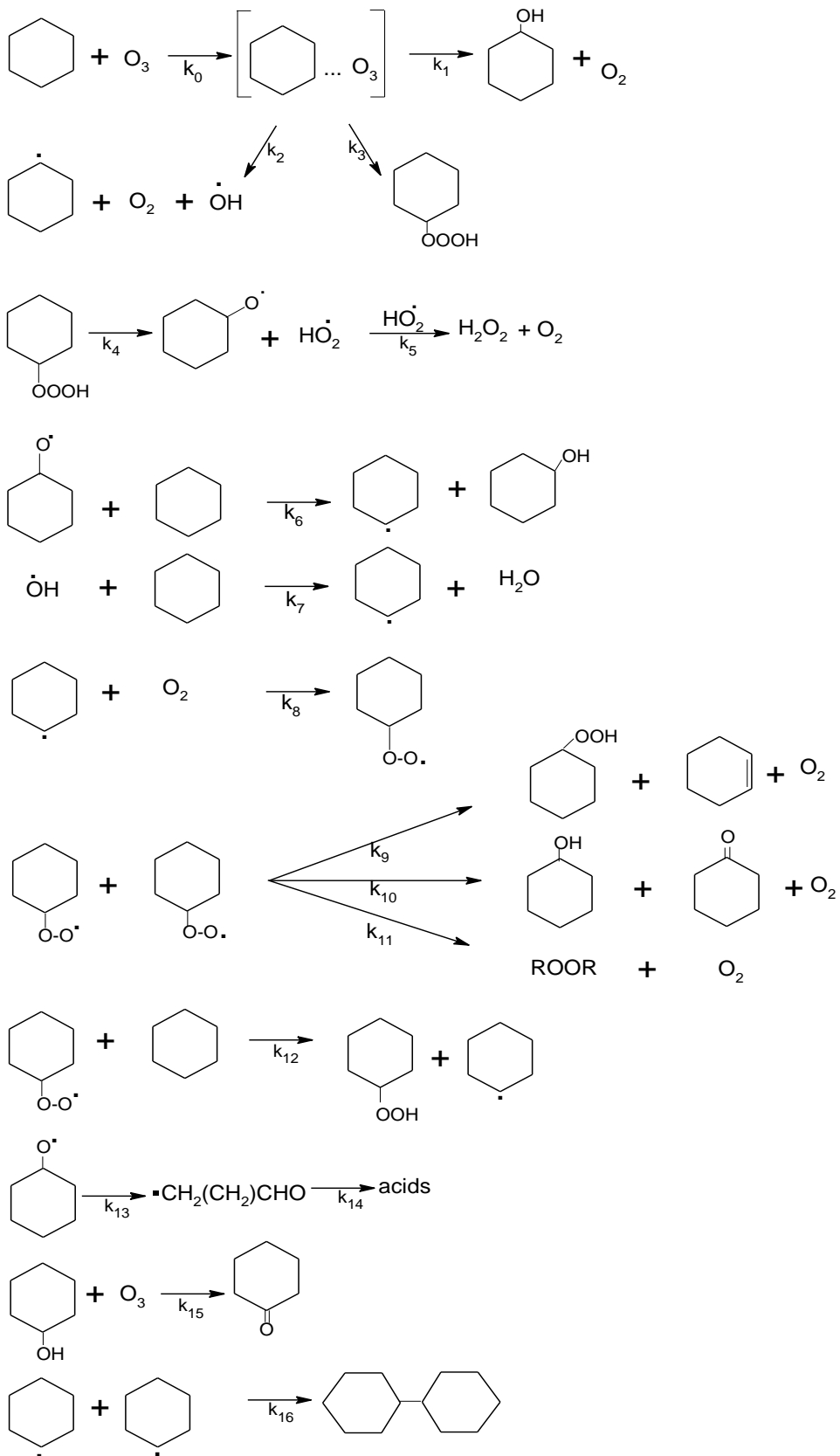
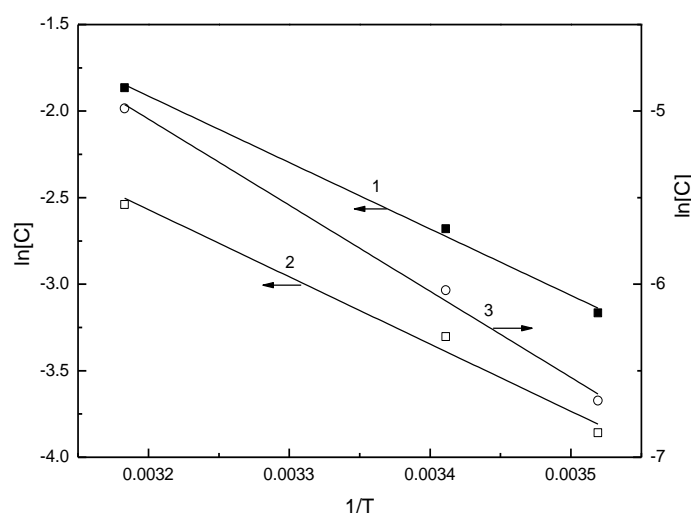


Схема 2.1. Озонолиза на циклохексан

От схема 2.1. се вижда, че в резултат от диспропорционирането на два пероксидни радикали се получават еквимоларни количества циклохексанол и циклохексанон. По-високият добив на алкохола, в сравнение със съответния кетон (фиг. 10.) може да бъде обяснено с допълнителните количества циклохексанол получени по реакции 1 и 6. Когато се разглежда съотношението циклохексанол-циклохексанон, трябва да се вземат в предвид и съответните стойности на скоростните константи на реакциите на озон с алкохола и кетона равни на  $2.65 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  (реакция 15) и  $1.6.10^{-2} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  ( $20^\circ\text{C}$ ). Може да се предположи, че поради високата скорост на озонолизата на циклохексанола, при по-високи степени на конверсия, част от получения алкохол ще се окислява до кетон.

Особен интерес представлява идентифицирането между реакционните продукти на дициклохексил. Въпреки че повечето от предложените схеми предполагат образуването на алкилови радикали (схема 2.1, реакции 2, 6, 7, 12), в литературата няма сведения за възможно взаимодействие между тях. Известно е, че в случаите на озонолиза на разтвори на циклохексан в тетрачлорметан се образуват малки количества хлорни деривати на циклохексана.

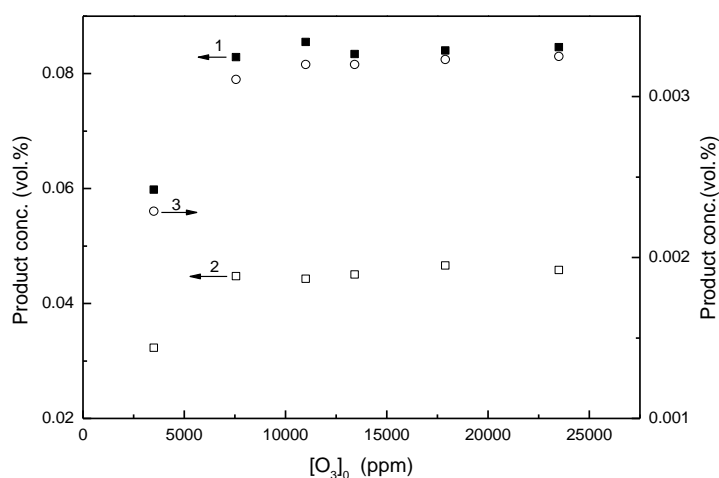
На фигура 11 е представена зависимостта на концентрацията на реакционните продукти от температурата в Арениусови координати. Вижда се, че и трите зависимости са линейни, като концентрацията на циклохексанол, циклохексанон в интервала  $10\text{-}41^\circ\text{C}$  се увеличават съответно 367 % и 374 %, а концентрацията на дициклохексил 540 %.



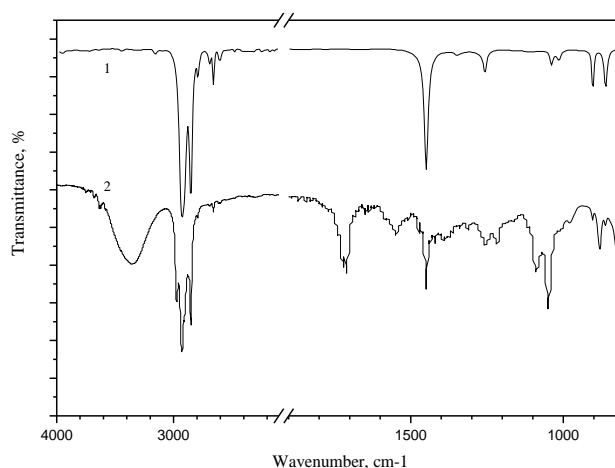
Фиг.11. Зависимост на  $\ln [C]$  от  $1/T$  за 1-циклохексанол; 2-циклохексанон; 3-дициклохексил. Циклохексан с обем-10 ml, скорост на подаване на газ –  $1.30.10^{-3} \text{ l/s}$ , време на реакция- 300 s,  $[\text{O}_3]_0$ - 17 600 ppm



На фигура 12 са представени зависимостите на концентрациите на реакционните продукти от концентрацията на озона на вход в реактора, в условията на „озонна конверсия“ от 0.1 %. Характерно и за трите криви е, че в интервала 0-7500 ppm се наблюдава значително нарастване на съответните концентрации, докато в интервала 7500 до 25 000 ppm няма значителни изменения. Тази особеност най-вероятно се обуславя от необходимостта от достигане на “критични стойности” на стационарните концентрации на пероксидните и алкилни радикали, или други прекурсори на изследваните продукти на реакцията, необходими за ефективно протичане на взаимодействията помежду им.



Фиг. 12. Зависимост на концентрациите на продукта от концентрацията на озон на входа на реактора ( $[O_3]_0$ ) за 1- циклохексанол; 2- циклохексанон; 3-дициклохексил.



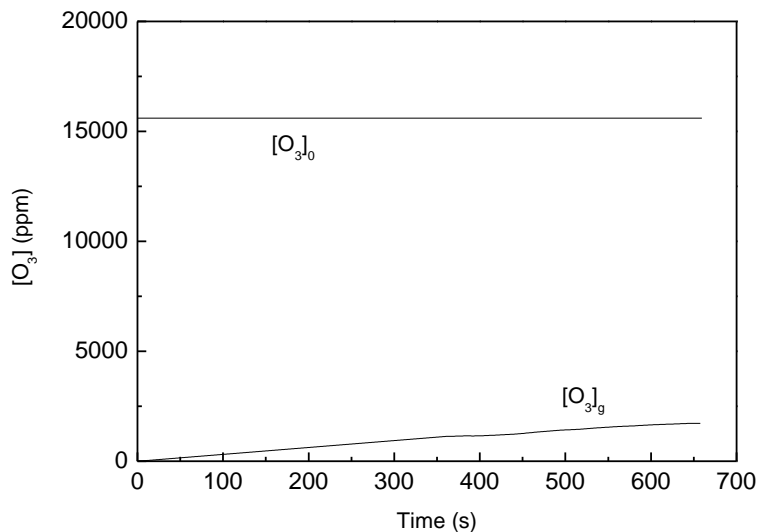
Фиг.13. ИЧ-спектри на циклохексан – чист (1), озониран (2) до 2.5% конверсия циклохексан

Инфрачервената спектроскопия е използвана за изследване на различните функционални групи, които се образуват при озонизацията на циклохексана. Използвани са кювети от NaCl с дебелина 0.134 mm. На фигура 13 са представени спектрите на чист (1) и озониран (2) до 2.5 % конверсия циклохексан. При озонирания до 2.5 % циклохексан (2) се наблюдава появата на неразрешени ивици в областта 1800-1600  $\text{cm}^{-1}$  характерна за колебания на различни C=O връзки (киселини и циклохексанон), и в областта 3700- 3200  $\text{cm}^{-1}$  приписвана на различни OH групи (киселини, циклохексанол, вода).

### 3.3. Кинетика и механизъм на реакцията на озон с циклохексанол в разтвор

Алкохолите могат да се разглеждат, като продукти на първия стадий от озонизиране на алкани и циклоалкани. Характерна особеност на алкохолите е тяхната значително по-висока реактивоспособност по отношение на озона в сравнение с тази на съответните алкани. Поради тази причина може да се очаква, че някои от съединенията, които са идентифицирани по време на изследването на моделната реакция на озонизиране на циклохексан, са продукти на озонизиране на циклохексанол. Няколко са теоретичните и експериментални изследвания, които са посветени основно на кинетиката на разглежданата реакция. Непълни са данните касаещи идентификацията на реакционните продукти, с изключение на циклохексанона, и механизмите на тяхното получаване. Цел на нашите изследвания е прецизното определяне на кинетичните параметри на реакцията и идентифициране и количествено охарактеризиране на основните реакционни продукти.

На фигура 14 е представена типична кинетична крива на зависимостта на концентрацията на озона на изход от барботажен реактор, в условията на озониране на 1 % разтвор на циклохексанол в тетрачлорметан. Значителната разлика между стойностите на  $[\text{O}_3]_0$  и  $[\text{O}_3]_g$  показва, че в хода на реакцията се консумира голяма част от преминалия през реактора озон. Площта на областта ограничена от  $[\text{O}_3]_g = f(\tau)$  и  $y = [\text{O}_3]_0$  е пропорционална на количеството прореагирал озон. Определеното по описания в експерименталната част метод, количество озон съответства на 20 % от първоначалното количество циклохексанол в реактора. В този аспект трябва да се отбележи, че измерената с GC/MS степен на конверсия на съответния алкохол е 24 %, което показва, че стехиометрията на реакцията е почти 1:1.



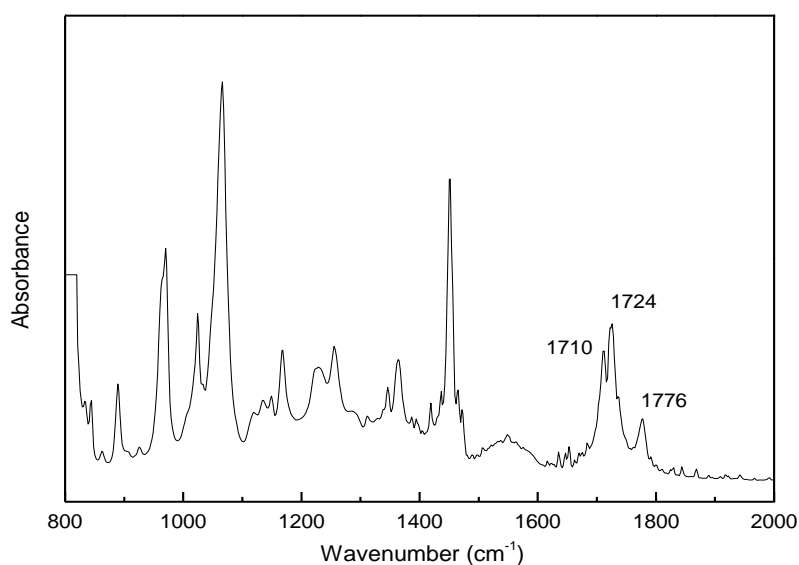
Фиг.14. Зависимост на концентрацията на озона в газова фаза ( $[O_3]$ ) от времето на барботиране на газовата смес от озон-кислород. 1 % разтвор на циклохексанол в тетрачлорметан, скорост на подаване на газа-  $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ l.s}^{-1}$ , температура-  $24 \text{ }^\circ\text{C}$

Като правило ниските стойности на съотношението  $[O_3]_g/[O_3]_o$ , които са характерни за озонизата на циклохексанол (фиг.14), в сравнение с реакцията на озон с циклохексан, могат да бъдат обяснени със значително по-високите стойности на съответната скоростната константа на реакцията на алкохола. Кинетичните параметри на реакцията бяха определени с използването на уравнение (2.4.) в отделни експерименти, където бяха изпълнени изискванията за пълно елиминиране на дифузионните ограничения при масопреноса на озона.

Установено е, че стойностите на скоростната константа (при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и на енергията на активиране на реакцията са съответно  $3.1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  и  $10.2 \text{ kcal/mol}$  ( $42.68 \text{ kJ/mol}$ ). Така получените стойности са близки до вече известните в литературата. Интересно е да се отбележи, че стойността на  $k$  при озониза на циклохексанол е с повече от два порядъка по-висока от тази на циклохексана.

Използвана беше инфрачервена спектроскопия за охарактеризиране на различните функционални групи, получени при 24 % степен на конверсия на 1 % разтвор на циклохексанол в тетрачлорметан при стайна температура. ИЧ спектърът на озониран разтвор е представен на фигура 15.

Наблюдава се появата на 3 пика при 1710, 1724 и 1776  $\text{cm}^{-1}$ . Според литературните данни тези пикове биха могли да бъдат отнесени съответно до киселинни, кето- и естерни функционални групи. От спектъра следва, че най-интензивната ивица е тази при 1724  $\text{cm}^{-1}$ , което е характерна за абсорбцията на циклохексанон.



Фиг.15. ИЧ спектър на озонизиран 1 % разтвор на циклохексанол в тетрачлорметан (24 % конверсия, NaCl- кювета 0,61 mm)

За разлика от инфрачервената спектроскопия методът GC/MSD осигурява възможност за идентифициране на отделните продукти на реакцията. Трябва да се отбележи, че хроматографски определената степен на конверсия на циклохексанол за разглеждания експеримент е около 24 %. Количеството на реагиралия озон в реактора достига 20 %, по отношение на първоначалното съдържание на циклохексанола. Резултатите от идентифицирането и количественото охарактеризиране на по-значимите реакционни продукти са представени в таблица 2.1. Вижда се, че се образуват основно циклохексанон и различни естери. Беше установено и наличието на малки количества лактони, капролактон и  $\delta$ -валеролактон и 1,1'-[метиленбис (окси)] бис-циклохексан в реакционната смес.

Таб. 2.1. Продукти на реакцията на озонлизата на 1 % разтвори на циклохексанол в CCl<sub>4</sub> при условия на 24% конверсия, определени чрез GC / MSD

	<i>Продукти на реакцията</i>	<i>%</i>
<b>1</b>	циклохексанон	39.68
<b>2</b>	циклохексил формиат	5.03
<b>3</b>	2-хлоро циклохексанон	13.08
<b>4</b>	циклохексиров естер на пентанова киселина	3.50
<b>5</b>	циклохексиров естер на 5-хлорпентанова киселина	4.17
<b>6</b>	2-хексенилов естер на хексанова киселина	2.37
<b>7</b>	циклохексиров естер на хексанова киселина	5.35
<b>8</b>	пентилов естер на циклопентанкарбоксилна киселина	9.42
<b>9</b>	дициклохексиров естер на хександиова кис.	17.44

Съотношението кетони/естери съгласно таблица е 53/47. Киселините компоненти участващи в образуването на съответните естери са: пентанова киселина, 5-хлоропентанова киселина, хексанова киселина, циклопентан-карбоксилна киселина и адипинова киселина. Количеството на основния естерен продукт - дициклохексиров естер на хександиова киселина (адипинова киселина) е около 37 % от общия добив на естери. Идентифицирането на значителни количества циклохексанон, циклохексиров естер на 2-хлоро и 5-хлорпентанова киселина, може да се счита за доказателство за протичащи радикалови процеси с участието на тетрахлорметан.

Важно е да се отбележи, че резултатите разгледани по-горе се различават от съответните резултати, публикувани в други източници. При озонлиза на чист циклохексанол, съотношението циклохексанон/естери, определено от Korotkova, N.P. и стр. при сравними условия на превръщане на реагента (27.7 %) и температура на реакцията (40 °C) е 47.8/22.9. В този случай терминът "естери" включва сместа от циклични карбоксилни естери (лактони) и класически естери. Освен това, според техния анализ на реакционните продукти, количеството на капролактон е около 70 %, с преобладаващ киселинен компонент оцетна киселина. Според нас, обсъжданите разлики могат да бъдат обяснени с образуването на солна киселина в резултат на участието на

разтворителя в реакцията. Добре известно е, че минералните киселини са способни да катализират взаимодействието между органични киселини и алкохоли (циклохексанол), което води до образуването на съответните естери.

Въпреки че ИЧ спектрите показват наличието на киселинни групи сред реакционните продукти, хроматографската идентификация на отделните киселини не е възможна в рамките на нашите експериментални изследвания. Ако приемем, че преобладаващото количество естери, които имат циклохексанол, като алкохолен компонент, се получават предимно чрез класическата реакция на естерификация, следва, че мравчената, пентанова, 5- хлоропентанова, хексанова и хександиова киселини също присъстват в реакционната смес. От таблица 2.1 се вижда, че най-голямо е количеството на хександиовата (адипинова) киселина. Според литературните данни съотношението циклохексанон/киселини е около 47.8/16.3 и съотношението монокарбоксилни/дикарбоксилни киселини е 0.20–0.22. Оцетна, маслена, валерианова и капронова киселина са идентифицирани като монокарбоксилни киселини, а сред дикарбоксилните киселини доминира адипиновата киселина (77–94 %).

Известно е, че сред основните реакционни продукти са установени такива, които съдържат О-О връзка.

ИЧ спектроскопия и газовата хроматография не са подходящи за идентифициране и количествено охарактеризиране на индивидуалните хидро-пероксиди и пероксиди.

Според литературните данни, получени чрез прилагането на йодометрично титруване, съотношението между циклохексанон и общото количество органични съединения, съдържащи О-О връзки е 47.8/9.7 [118]. Установено е също образуването на водороден пероксид. Чрез тънкослойна хроматография са идентифицирани следните продукти: 1,1- хидроксициклохексил хидропероксид; 1-окси-1'-хидропероксид-циклохексил пероксид; 1,1'- диокси-дидициклохексил пероксид.

На схема 2.2. е представен опит за обединяване на различни маршрути на реакцията на циклохексанола с озон в разтвор, в които се обясняват образуването на идентифицираните от нас продукти.

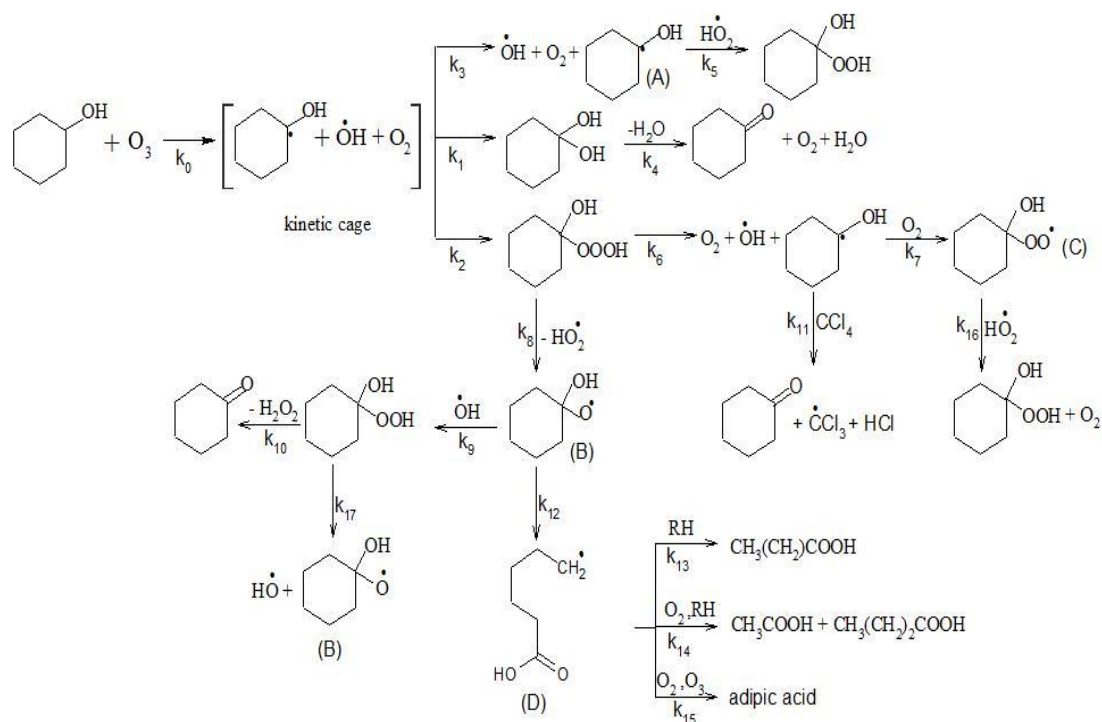


Схема 2.2.

Приема се, че първоначално озонът атакува  $\alpha$ -Н атом на циклохексанола с образуване на линеен комплекс, който в кинетичната клетка се разпада на радикали. Полученият след рекомбинация  $\alpha$ -хидрокси алкохол е нестабилен, той бързо напуска клетката и се разлага до съответния кетон, вода и кислород (реакции 1, 2, 4). На схемата е показано, че циклохексанон се формира и в резултат на разлагането на 1,1-хидроксициклохексил хидропероксид (реакция 10).

Един от начините за разлагане на хидрокситриоксиалкохола е с образуване на хидроксилен радикал, кислород и хидроксициклохексил радикал (реакция 6). В резултат от взаимодействието на хидроксициклохексил радикал с кислород от въздуха се образува  $\alpha$ -хидропероксиден циклохексил радикал (реакция 7). Възможно е и взаимодействие между  $\alpha$ -хидроксициклохексил радикала и тетрахлорметан, което води до образуването на съответните кетони и солна киселина (реакция 11).

1,1-хидроксициклохексил хидропероксид се получава при рекомбинацията между съответните пероксидни и хидропероксидни радикали (реакция 16). Реакциите между  $\alpha$ -хидроксиалкалокси циклохексил (В) и хидроксилен радикали от една страна (реакция 9) и между хидроксициклохексил радикал (А) и хидропероксилен от друга страна (реакция 5) също водят до получаването на 1,1- хидроксициклохексил хидропероксид. Счита се, че приносът на реакция 5 е малък, поради високата реактивност на хидроксициклохексил радикала по отношение на кислорода. В литературата се счита, че хидроксициклохексил хидропероксидът е основния пероксиден продукт, който се разглежда и като източник за образуването на другите два идентифицирани пероксида.

Приема се, че класическият маршрут за получаване на различни киселини започва с изомеризацията на  $\alpha$ -хидроксиалкоксициклохексил радикал (реакция 12). Схемата показва образуването на капронова, маслена, оцетна и адипинова киселини (реакции 13, 14 и 15). Друг маршрут за получаване на адипинова киселина може да бъде озонирането на циклохексанон (циклохексанон  $\rightarrow$   $\epsilon$ -капролактон  $\rightarrow$  адипинова киселина).

Най-конвенционалният метод за получаване на естери е реакцията между органична киселина и алкохол в присъствието на Люисови киселини или киселини на Брьонстед. Механизма на реакцията на т.н. “естерификация на Фишер” включва присъединяване на протон към съответната киселинна група, като по този начин се повишава нейната реактивоспособност. Следва нуклеофилна атака на алкохола в резултат, на което се образува тетраедричен интермедиат с две еквивалентни хидроксилни групи. Една от тези групи се елиминира след тавтомеризъм на протон, при което се получава вода и естер. В нашия случай може да се предположи, че тази реакция е основният източник за образуване на дициклохексиров естер на адипинова киселина, циклохексиров естер на хексанова киселина, циклохексиров естер на пентанова киселина, и може би циклохексиров естер на 5-хлоропенова киселина и циклохексиров естер на мравчена киселина. Този вид естерификация най-вероятно се катализира със солна киселина, която е продукт на различни радикални реакции с участието на разтворителя.

Промените във въглеродния скелет на циклохексанол по време на озонлизата най-вероятно са свързани с трансформациите на различни радикални междинни продукти, като например хидроксициклохексил (А),  $\alpha$ -хидрокси-алкоксициклохексил (В),  $\alpha$ -хидроксипероксидциклохексил (С), и изомеризирани  $\alpha$ -хидрокси-



алкоксициклохексил (D) радикали. Реакциите на деструкция на споменатите радикали са описани в литературата и няма да бъдат дискутирани в настоящата работа.

Тъй като е известно, че продуктите от пероксиден тип са термично нестабилни, тяхното разпадане също може да се разглежда, като източник за образуване на естери. Установено е, че термичната обработка на различни органични пероксиди и хидропероксиди води до образуването на киселини, карбонилни съединения и естери (схема 2.3). Освен това може да се очаква, че загряването на реакционната смес по време на хроматографския анализ може да доведе до частично или пълно разлагане на някои от продуктите, съдържащи O-O връзка.

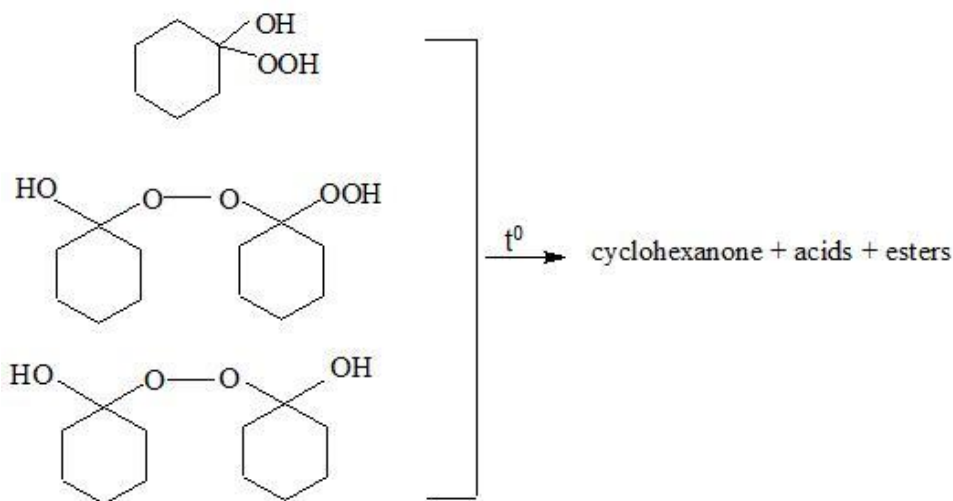


Схема 4.3. Термично разлагане на продукти от пероксиден тип

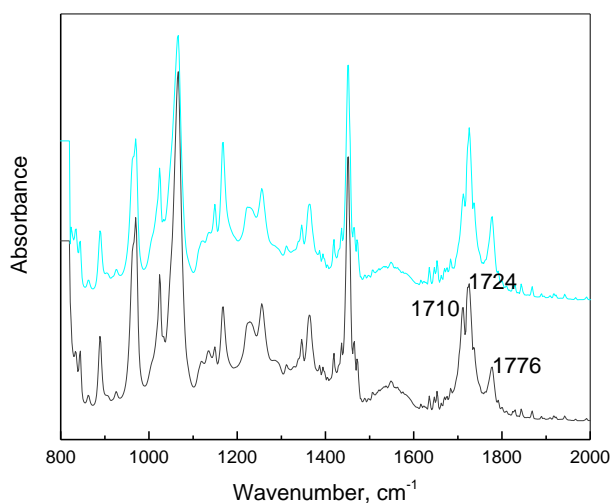
Общоприето е, че първият етап от разграждането на продуктите от пероксиден тип е свързано с разкъсването на O-O връзката, което води до образуването на съответните радикали. По нататък, в зависимост от тяхната химична структура и условия на реакцията (температура и наличие на кислород), съответните радикали претърпяват различни трансформации и взаимодействия, в резултат на което се получават кетони, киселини и естери.

Някои от озонираните разтвори бяха подложени и на термична обработка. Пробите бяха запечатани в стъклени ампули и нагрявани в продължение на 2 часа при

100 °C. След обработката те бяха изследвани чрез ИЧ спектроскопия и GC-MS анализ при условия, идентични с тези на ненагряваните проби. Известно е, че в процеса на термично разлагане се образуват различни газове като CO<sub>2</sub>, CO и H<sub>2</sub>.

Термичната деструкция на смес от 3 различни пероксидни съединения се извършва в присъствието на циклохексанол, циклохексанон и няколко киселини. При тези условия разграничаването на отделните маршрути, които са отговорни за образуването на различни съединения- кетони, киселини и естери, е практически невъзможно.

В ИЧ спектри на термически третираните озонирани проби се наблюдава нарастването на интензивността на ивиците при 1724 и 1776 cm<sup>-1</sup>. Интензивността на пика характерен за циклохексанона (1724 cm<sup>-1</sup>) се увеличава с 29 %, а тази на пика на естерите (1776 cm<sup>-1</sup>) с около 53 %. Също така е важно да се отбележи, че количеството на киселините практически не се изменя (1710 cm<sup>-1</sup>), а интензивността на ивицата при 3344 cm<sup>-1</sup>, характерен за хидроксилната група на циклохексанола, намалява.



Фиг. 16. ИЧ спектри на озонизиран разтвор на циклохексанол в тетрачлорметан 1) без термична обработка; 2) термично третирани проби

Хроматографският анализ не показва образуване на нови продукти след термичното разграждане на съединенията от пероксиден тип. Характерна особеност на анализа е увеличението на процентния дял на дициклохексильовия естер на адипиновата

киселина, по отношение на общото количество естери, от 37 % в първоначалната проба до 66 % в термично обработените. Нашата хипотеза е, че термичната обработка на озонираните проби създава благоприятни условия за протичане на реакция на естерификация между циклохексанол и доминиращата адипинова киселина, при което се изразходва и забележимо количество циклохексанол. Интензитетът на пика при  $1710\text{ cm}^{-1}$  не се променя, тъй като количеството киселинни групи, консумирано в реакцията на естерификация, се компенсира от това, получено в резултат на термичното разграждане.

### 3.4. Фотокаталитично разграждане на адипинова киселина

Целта на настоящето изследване бе да се достигне степен на пълно минерализиране на адипиновата киселина, като продукт на озонлизата на циклохексан. Фотокаталитичното разграждане на киселината се проведе във воден разтвор във фотокаталитичен реактор под действието на УВ-светлина и озон. Проведени бяха серия от експерименти, целящи да се определят оптималните условия за максимална степен на фотокаталитичното разграждане на адипинова киселина. Определени са и скоростите на разграждане на адипинова киселина.

Скоростта на реакцията при комбиниране на фотокатализа и озонлиза се влияе от условията на експеримента, като тип реактор, концентрация на кислород, концентрация на озон, рН на разтвора, натоварване на катализатора, концентрация на субстрата, времето на контакт и интензитет на осветяване. Скоростта на фоторазграждане на химични съединения върху полупроводникови повърхности са добре описани от израза на Langmuir- Hinshelwood:

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (1)$$

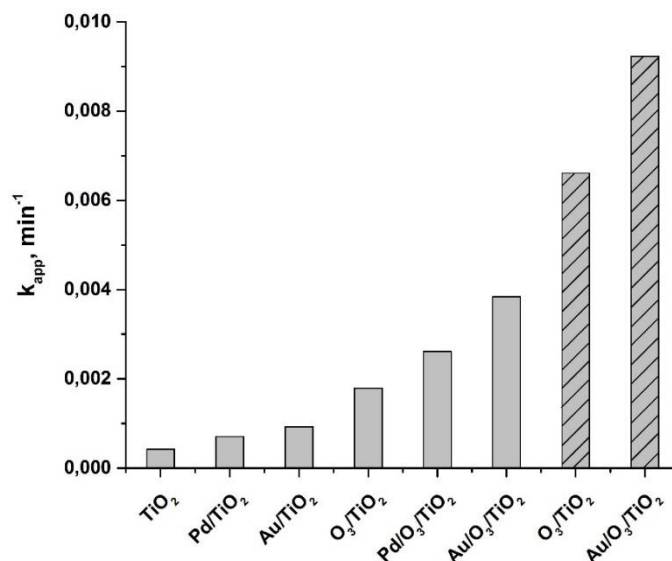
Където  $r$  е скоростта на окисление на реагента,  $C$  концентрацията на реагента,  $t$  времето за облъчване,  $k$  скоростната константа на реакцията и  $K$  е константата на равновесие на адсорбция-десорбция. Ако първоначалната концентрация на реагента  $C_0$  е от порядъка на милимола, горното уравнение може да бъде опростено до уравнение на реакция от първи порядък, въпреки че е налице бимолекулна реакция. В съответствие с

това, скоростната константа на разграждане на адипиновата киселина е изчислена въз основа на уравнение (2).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kKt = k_{app}t$$

$$C_t = C_0 e^{-k_{app}t} \quad (2)$$

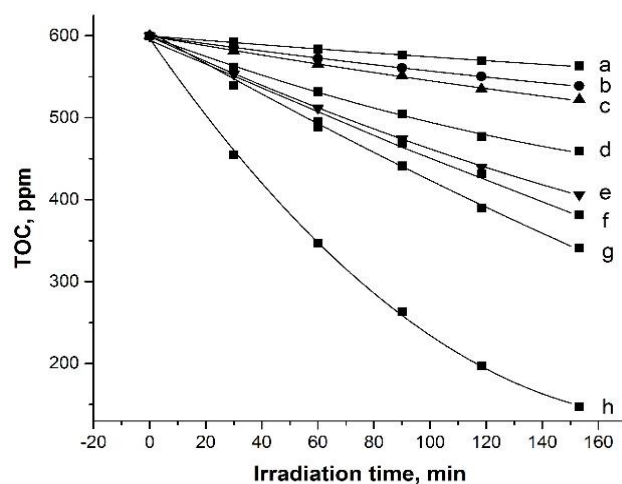
Фотокаталитичната ефективност на чистия  $TiO_2$  е ниска ( $< 10\%$ ), тъй като фотогенерираните двойки  $e^-/h^+$  ( $\sim 90\%$ ) се рекомбинират бързо след възбуждане, което се доказва от резултатите, получени чрез ТОС анализ, представен на фигура 17 и 18. Разграждането на адипиновата киселина върху чистия  $TiO_2$  се извършва с най-ниска скоростна константа, в сравнение с постигнатите резултати в присъствието на катализатори, модифицирани с благородни метали.



Фиг. 17. Скоростни константи на разграждане на адипинова киселина под UV-A светлина (■ 365 nm) и UV-C светлина (▨ 254 nm)

Основният подход за забавяне на рекомбинацията на електрони-дупки се основава на натоварването на частици, приемащи електрон, на повърхността на  $TiO_2$ . Пробата от композитния катализатор, съдържащ 0.5 % паладий, показва 1.7 пъти по-

висока ефективност при минерализация на адипинова киселина, отколкото тази, проявена от чистия  $\text{TiO}_2$  при облъчване с УВ-С светлина  $365\text{ nm}$  със скоростна константа  $4.2 \cdot 10^{-4}\text{ min}^{-1}$ .



Фиг. 18. Сравнение на степента на минерализация на адипинова киселина, катализирана от различни образци в присъствието на  $\text{O}_2$  ( $\lambda = 365\text{ nm}$ ) - (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{Pd/TiO}_2$ , (c)  $\text{Au/TiO}_2$ ; в присъствието на  $\text{O}_3$  ( $\lambda = 365\text{ nm}$ ) - (d)  $\text{TiO}_2$ , (e)  $\text{Pd/TiO}_2$ , (f)  $\text{Au/TiO}_2$ ; в присъствието на  $\text{O}_3$  ( $\lambda = 254\text{ nm}$ ) - (g)  $\text{TiO}_2$ ; (h)  $\text{Au/TiO}_2$ .

Паладиевите частици са с по-висока работна функция – отделителна енергия на електрон ( $5.2\text{-}5.6\text{ eV}$ ) спрямо тези на  $\text{TiO}_2$  ( $4.13\text{ eV}$ ), като произвеждат висока бариера на Шотки на междуфазната граница, улесняваща улавянето на електроните. В този случай фотонната ефективност се увеличава чрез инхибиране на рекомбинацията на двойка електрон-дупка, тъй като фотоелектронът се транспортира до външната система и остава прихванат там (електронен захват), а същевременно се подобрява прехвърлянето на дупки (окислителни центрове) към реагентите, адсорбирани на повърхността на  $\text{TiO}_2$ . Същата тенденция се наблюдава и в присъствието на дотирани със злато  $\text{TiO}_2$  катализатор. Установено е, че скоростната константата на реакцията, катализирана от  $\text{Au/TiO}_2$ , е 2.3 пъти ( $9.25 \cdot 10^{-4}\text{ min}^{-1}$ ) по-висока от тази за чист  $\text{TiO}_2$ .

Както беше споменато по-горе, тези малки метални клъстери (размер  $5\text{-}15\text{ nm}$ ) се разглеждат, като захващащи фотогенерирани електрони, които предотвратяват рекомбинацията и улесняват последващите редокс реакции. Както е видно от фиг.17 и фиг.18., присъствието на озон води до по-високи степени на минерализация на

адипиновата киселина. При облъчване с 365 nm УВ-А светлина, стойностите на скоростните константи на пробите са, както следва:  $\text{TiO}_2 < \text{Pd/TiO}_2 < \text{Au/TiO}_2$ .

Постигната е най-високата скоростна константа  $9.23 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  на отстраняването на адипиновата киселина, използвайки  $\text{Au/TiO}_2$  катализатор в присъствието на озон под 254 nm светлина, което е около 2.5 пъти по-високо в сравнение с това при облъченото с 365 nm светлина (фиг.18.). Възможна хипотеза за обяснение на този резултат може да бъде участието на фотолизата на озона под УВ-С светлина.

#### 4. Изводи от дисертационния труд

1. Определен е коефициента на разтворимост на озон в циклохексан (1.25 при 20 °C). Охарактеризирано е влиянието на температурата върху стойностите на коефициента на Хенри.
2. Установено е, че кинетичния закон на скоростта на реакцията на озона с циклохексана в течна фаза е от първи порядък по озона и реагента. Определени са скоростната константа и енергията на активация съответно  $k = 0.009 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  и  $E = 57.6 \text{ kJ/mol}$ .
3. Изучена е кинетиката на образуване на циклохексанола, циклохексанона и дициклохексила при степени на конверсия на изходния субстрат по-ниски от 1 %. Идентифицирането на дициклохексил сред продуктите на озонлизата показва, че стационарната концентрация на циклохексилните радикали в реакционната смес е значителна. Предложена е ревизирана схема на реакцията на озона с циклохексана в течна фаза.
4. Определени са скоростната константа и енергията на активация на реакцията на озона с циклохексанол в разтвор, съответно  $k = 3.1 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  и  $E = 42.7 \text{ kJ/mol}$ .
5. Основен продукт на реакцията е циклохексанонът. В реакционната смес са идентифицирани кетони, естери и киселини. Определено е отношението циклохексанон + 2-хлороциклохексанон към сумарното количество на естерите - 53/47. Показано е, че киселинните компоненти на естерите се състоят от пентанова киселина, 5-хлорпентанова киселина, хексанова киселина, циклопентан-карбоксилна киселина и хександиова киселина. Установено е, че сред естерите преобладава дициклохексиллов естер на хександиова киселина, като количеството му е около 37 % от общия добив на естерите.
6. Установено е, че скоростните константи на окисление на адипиновата киселина на модифицираните катализатори при облъчване с полихроматична светлина с  $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$  са по-високи спрямо тази на изходния  $\text{TiO}_2$ , съответно 1.7 пъти за  $(\text{Pd}/\text{TiO}_2)$  и 2.3 пъти за  $(\text{Au}/\text{TiO}_2)$ .
7. Съвместното използване на фотокатализатор и озон значително повишава скоростта на минерализиране на адипиновата киселина. Скоростната константа на реакцията с участието  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  катализатор и озон при УВ-А облъчване е  $3.8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , а при използване на УВ-С светлина – 2.5 пъти повече.

## 5. Списък на научните съобщения, включени в дисертационния труд

1. M. P. Anachkov, P. A. Karakashkova, V. F. Georgiev, S. K. Rakovsky, L. S. Minchev, T. T. Batakliiev. *Kinetics and mechanism of the ozone reaction with cyclohexane in liquid phase. Bulgarian Chemical Communications Vol. 49, Special Issue: L, p38-44, 2017.*
2. V. F. Georgiev, V. Iliev, A. E. Eliyas, T. T. Batakliiev, M. P. Anachkov, V. E. Serga, P. A. Karakashkova, S. K. Rakovsky. *Effectiveness of TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts in the ozone assisted oxidative degradation of model wastewater contaminant adipic acid under UV-light irradiation. Bulgarian Chemical Communications, Vol.49, Special Issue: L, p30-37 2017.*
3. Anachkov M., Karakashkova P., Georgiev V., Rakovsky S., Minchev L., Batakliiev T.. *Kinetics and mechanism of the ozone reaction with cyclohexanol in solution. Bulgarian Chemical Communications, 52, 2, Bulgarian Academy of Sciences, Union of Chemists in Bulgaria, 2020, ISSN:0324-1130, 0861-9808, 2534-9899.*