

В. В. Реутський, А. М. Лудин

Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології органічних продуктів
anatolii.m.ludyn@lpnu.ua

ВИКОРИСТАННЯ ПЕРФТОРОВАНИХ СУЛЬФАМІДІВ У ПРОЦЕСІ ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ

<https://doi.org/10.23939/ctas2023.01.060>

Розглянуто шляхи використання перфторованих сульфамідів у різних технологічних процесах. Досліджено можливість використання амінатоксану як каталізатора в процесі окиснення циклогексану. Вивчено різні технологічні параметри використання бінарної каталітичної системи: нафтенат кобальту – амінатоксан у процесі окиснення циклогексану та вплив їх на основні показники даного процесу. Визначено позитивний вплив перфторованих сульфамідів у складі бінарних систем із нафтенатом кобальту на їх каталітичну активність у процесі окиснення циклогексану.

Ключові слова: перфторовані сульфаміди; амінатоксан; циклогексан; окиснення; конверсія сировини; селективність за цільовими продуктами; нафтенат кобальту.

Вступ

Аміди сульфокислот утворюються внаслідок дії аміаку на сульфохлориди [1]. Сульфаміди використовуються як емульгатори, відбілювальні засоби, поверхнево-активні речовини при обробці металів і т. д. [1]. Ще більшу цінність у промисловості можуть представляти аміди перфторованих сульфокислот або перфторовані сульфаміди.

Перфтороктансульфонамід (PFOSA або ПФОСА) – синтетична фторорганічна сполука, що має восьмивуглецевий ланцюг і кінцеву сульфонамідну функціональну групу, використовувалася для відштовхування жиру та води в харчовій упаковці, а також для інших споживчих застосувань [2]. Основною технологією виробництва ПФОСА та пов'язаних із нею речовин є електрохімічне фторування (ЕХФ). В результаті цієї реакції утворюється перфтороктансульфонілфторид (ПФОСФ), який є основним проміжним продуктом у процесі синтезу ПФОСА і пов'язаних із ПФОСА речовин. Дане виробництво перфтороктансульфонілфториду нині є дуже розвинутим в Китаї. З ПФОСФ шляхом подальшої реакції з метил- або етиламином може бути отриманий N-етил- і N-метил перфтороктансульфамід, а потім реакцією з етиленкарбонатом – N-етил- та метилперфтороктансульфамідетанол (N-EtFOSE та MeFOSE). Дані сполуки метаболізуються через

ацетати до PFOSA [4]. Крім того, вважається, що PFOSA є біологічно активною формою інсектициду Сульфлурамід (N-етилперфтороктансульфонамід) [5].

Перфторовані речовини з карболанцюговою структурою, включаючи ПФОСА, володіють жиро- і водовідштовхувальними властивостями. Завдяки вищевказаному усі сполуки, пов'язані з ПФОСА, застосовуються для різних цілей як поверхнево-активні речовини. Надзвичайна стійкість цих сполук дозволяє використовувати їх при високих температурах, а також у присутності сильних кислот або лугів. Причиною цієї стійкості є виняткова міцність фторвуглецевих зв'язків. Вищевказані сполуки використовуються у багатьох галузях, наприклад: для протиерозійних присадок до рідин авіаційних гідравлічних систем; у складі інгредієнтів для виготовлення напівпровідників та аналогічних деталей мікрофотолітографічним методом; для зменшення поверхневого натягу, електростатичних властивостей та адгезійної здатності при виробництві аналогових та цифрових фото- та кіноплівок, фотопаперу та контактних пластин і т. д. [6, 7].

Фторовані сульфоновані поліестераміди (SPA) були синтезовані для застосування їх у паливних елементах на протонобмінній мембрані [8]. Більшість мембран SPA зі ступенем сульфонування 90 % показали високу протонну провідність.

Вплив хімічної структури на властивості мембран систематично досліджували шляхом порівняння фторованих полімерів із їх гідрованими аналогами. Результати свідчать про те, що включення фторованих фрагментів у полімерну основу мембрани зменшує водопоглинання [8].

Мембрани на основі перфторованої сульфокислотної смоли були використані як катализатор для проведення різноманітних перетворень по реакції Ріттера, яка включає обробку алкенів або спиртів з нітрилами в присутності сульфатної кислоти. Кислотний катализатор на базі перфторованої сульфокислотної смоли NafionH є ефективним катализатором у широкому діапазоні рідин і газів для проведення різноманітних перетворень [9]. Даний катализатор дозволяє понизити температуру та пришвидшити реакції бензилових спиртів із нітрилами з отриманням N-бензиламідів [9].

Найбільш затребуваним перфторованим циклолініним третинним аміном у складі перфторвуглецевих емульсій є перфтор-N-(4-метилциклогексил)піперидин (ПМЦП), який поряд із перфтордекаліном є основою препарату Перфторан. Ці сполуки можуть використовуватися для отримання перфторвуглецевих емульсій, здатних переносити кисень. Перфторвуглецеві емульсії застосовуються переважно в медицині як кровозамінники, МРТ-контрастні засоби, а також середовища для збереження ізольованих органів [10]. В літературі описується спосіб окиснення целюлози діоксидом азоту з використанням перфторованого розчинника третинного аміну. Целюлоза переходить у форму окисненої целюлози, яка має властивість біологічно розсмоктуватись, що дозволяє використовувати її в медичних цілях для загоєння швів, ран, зупинки кровотечі тощо. [10].

Поширеним є використання розчину амиду перфторполіоксаалкіленсульфокислоти для одержання полімерного антифрикційного покриття, в результаті чого спрощується спосіб створення покриття, що має підвищену зносостійкість. Було синтезовано фтористі четвертинні амонієві солі для застосування їх як катализаторів міжфазного переносу реакцій галогенідного заміщення в надзвичайно неполярних фтористих розчинниках [11].

Є відомості про використання амінокислот різної будови як катализаторів у процесах гомо-

генно-каталітичного рідиннофазного окиснення циклогексану [13]. Процес окиснення циклогексану (ЦГ) дає важливу сировину для виробництва поліамідних волокон, і тому він займає важливу роль у хімічній промисловості. В промислових процесах окиснення ЦГ використовується катализатор – нафтенат кобальту, який має ряд недоліків, серед яких є невисокі показники селективності за цільовими продуктами та низькі значення конверсії вихідної сировини. Останні дослідження [14–16] встановили, що на параметри процесу каталітичного окиснення циклогексану значною мірою впливають добавки органічних сполук (амінокислоти, краун-етери, полігліколи), які в незначних кількостях у складі бінарної системи, здатні регулювати селективність продуктів процесу за рахунок утворення проміжних комплексів чи асоціатів, а також впливати на колоїдний стан катализатора.

Представником класу амідів перфторованих сульфокислот є така сполука, як амінатоксан (N-тетраетил-перфтор-4-метил-3,6-диоксагексансульфонамід), з такою хімічною формулою:



Вищевказана сполука володіє властивостями гідро- та олеофобізації, характерними для перфторованих сульфамідів, тому є ефективною поверхнево-активною речовиною і може понижувати поверхневий натяг на границі вуглеводневої фази та повітря чи кисню. Таким чином, є доцільним дослідження амінатоксану як катализатора процесу окиснення ЦГ.

Мета статті – дослідження каталітичної дії амінатоксану як представника класу перфторованих сульфамідів у процесі окиснення циклогексану та вплив його на основні технологічні параметри даного процесу.

Матеріали та методи досліджень

Для проведення досліджень брались такі хімічні матеріали: амінатоксан дослідної партії виробництва ВАТ “Бориславський НДІ “Синтез””, циклогексан (ГОСТ 14198-78) і нафтенат кобальту (ТУ 6-09-1024-76), які використовувались на виробництві адипінової кислоти ПрАТ “РівнеАзот” OSTCHEM.

Для приготування реакційної суміші брали циклогексан у кількості 100 см³ та катализатор, для якого на різних етапах досліджень викорис-

товували амінатоксан та бінарну систему: нафтенат кобальту – амінатоксан. Концентрація каталізатора в реакційному середовищі становила 0,0005 моль/л. Окисником був технічний кисень.

Цільовими продуктами окиснення ЦГ є циклогексанол (ЦОЛ), циклогексанон (ЦОН), а також гідропероксид циклогексилу (ГПЦГ), який на подальших стадіях розкладається з утворенням ЦОЛ та ЦОН. Як побічні продукти в цьому

процесі утворюються естери, основну частину яких складає дициклогексил адипінат та кислоти, переважно – адипінова кислота.

Дослідження проводилось на лабораторній установці окиснення циклогексану, реактор для окиснення якої експлуатувався при високих температурах і тисках та виготовлений з нержавіючої сталі Х18Н9Т. Схема експериментальної лабораторної установки наведена на рис. 1.

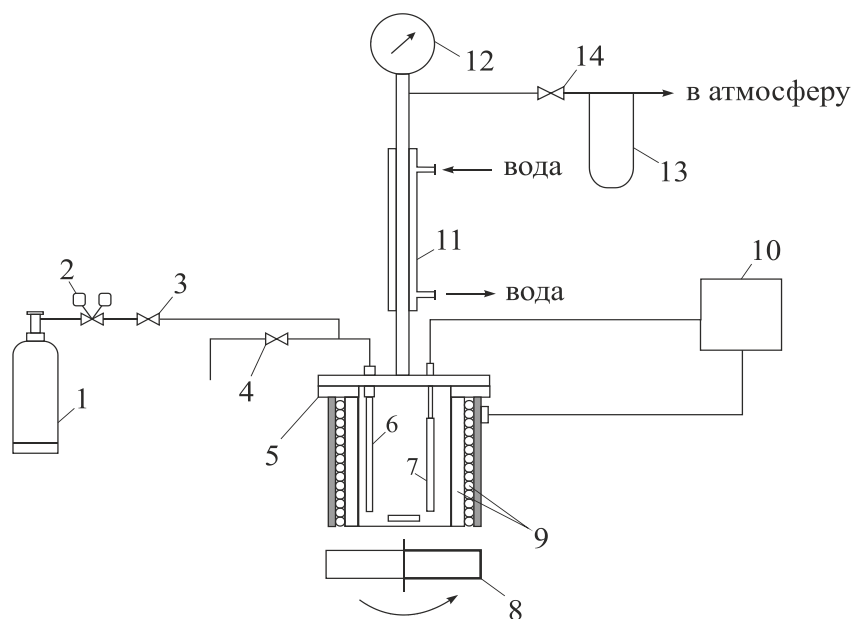


Рис. 1. Автоклавна установка для окиснення циклогексану:

- 1 – балон із киснем; 2 – редуктор; 3,4,14 – вентилі; 5 – реактор для окиснення циклогексану;
6 – термопара; 7 – капіляр для подачі кисню; 8 – магнітна мішалка;
9 – масляна сорочка та електричний нагрівач;
10 – контрольно-вимірюючий пристрій ОВЕН ТРМ-1; 11 – кожухотрубний теплообмінник;
12 – манометр; 13 – дифманометр для вимірювання витрати кисню

Із рис. 1 видно, як працює установка. Технічний кисень з балону 1 через редуктор 2 і вентиль 3 надходить у реактор 5. У реактор попередньо завантажується циклогексан. Починається нагрів за допомогою електричного нагрівача 9. При досягненні в реакторі необхідних технологічних параметрів, а це: температура – 413 К, тиск – 1,0 МПа. В групі дослідів, в яких визначався вплив температури на процес окиснення, крім 413 К, встановлювались ще два значення температур: 403 та 423 К. Стабільний температурний режим підтримується силіконовою оливою, що знаходиться у кожуху реактора. Реакційна суміш перемішується магнітною мішалкою 8, а також за допомогою інтенсивного барботування кисню через капіляр 6.

Температура в реакторі вимірюється хромель-копелевою термопарою ХК-68 (Україна) 7 та реєструється контрольно-вимірюючим пристроєм ОВЕН ТРМ-1 (Україна) 10. Тиск у системі вимірюється манометром 12, а витрата газу на виході з неї – дифманометром 13. Для конденсації пари служить зворотний кожухотрубний холодильник 11 із водяним охолодженням. Проба на аналіз відбирається при відкритому вентилі 4 та закритому вентилі 3.

Протягом процесу періодично відбиралися проби і проводився аналіз на концентрації основних продуктів рідиннофазного каталітичного окиснення циклогексану.

Аналіз цільових продуктів ЦОЛу та ЦОНу проводили на хроматографі ЛХМ-80 із детекто-

ром за теплопровідністю. Колонка з нержавіючої сталі довжиною 2 м і діаметром 3 мм заповнювалась насадкою, яка містила 10 % поліетиленглікольсебацінату, нанесеного на Chromaton N-AW. Концентрацію ЦОЛ і ЦОН визначали методом абсолютного калібрування. Концентрацію ГПЦГ визначали йодометричним методом [17].

Вміст карбонових кислот, серед яких основне місце займає адипінова кислота (95–97 %), доцільніше визначати титриметрично, тому що при встановленні їх концентрації за допомогою газо-хроматографічного аналізу похибка є вищою. Концентрацію кислот у перерахунку на АК визначали за методикою, описаною в [17].

Середній естер (дициклогексиладипінат) добре розчинний у циклогексані, тому при окисненні він накопичується в органічному шарі. Кислий естер у циклогексані розчинний значно гір-

ше, тому його основна кількість знаходиться у водно-кислотному шарі. Вміст ДЦА становить понад 95 % від загальної кількості естерів. ДЦА аналізували зворотним титруванням за методикою описаною в [17].

Концентрації побічних продуктів окиснення циклогексану (зокрема CO, CO₂, нижчих дикарбонових та монокрбонових кислот, циклогексилформіату) не перевищували похибки аналізу і тому не визначалися.

Результати досліджень та їх обговорення

На першому етапі досліджень окиснення ЦГ проводилось у присутності промислового каталізатора – нафтенату кобальту, концентрація якого в реакційній суміші складала за аналогією з промисловим процесом 0,0005 моль/л. Результати дослідження наводяться в табл. 1.

Таблиця 1

Склад продуктів окиснення циклогексану в присутності нафтенату кобальту

T = 413 K, P = 1,0 МПа, [кат.] = 0,0005 моль/л

τ, хв	Селективність, % мол.					К, % мол.	Сщп, % мол.	ЦОЛ/ ЦОН
	ГПЦГ	К-ти	Естери	ЦОН	ЦОЛ			
10	17,0	10,4	14,2	19,8	38,6	1,1	75,4	1,95
20	20,0	11,5	12,5	21,0	35,0	2,1	76,0	1,67
30	5,0	11,5	14,0	23,0	46,5	3,8	74,5	2,02
40	5,1	13,1	13,4	27,6	42,8	4,8	65,5	1,55
50	4,4	20,3	21,5	23,3	30,5	8,5	58,2	1,31
60	3,5	25,6	25,2	21,2	24,5	11,3	49,2	1,16

Таблиця 2

Склад продуктів окиснення циклогексану в присутності амінатоксану

T = 413 K, P = 1,0 МПа, [кат.] = 0,0005 моль/л

τ, хв	Селективність, % мол.					К, % мол.	Сщп, % мол.
	ГПЦГ	К-ти	Естери	ЦОН	ЦОЛ		
20	25,0	20,0	5,0	25,0	25,0	1,0	75,0
40	15,8	11,5	9,3	32,0	31,2	1,1	79,2
60	4,3	16,1	11,0	29,5	39,1	2,3	72,9
100	3,1	17,2	10,4	32,1	37,2	4,4	72,4

Із представників перфторованих сульфамідів для подальшого дослідження як каталізатор процесу окиснення ЦГ використовувався амінатоксан (АМО), який додавався до вихідного вуглеводню в тій ж концентрації, що і НК. Результати дослідження каталітичної дії АМО наводяться в табл. 2.

За результатами дослідження можна зробити висновок, що амінатоксан хоча і сприяє збереженню селективності цільових продуктів у процесі окиснення ЦГ, але конверсія сировини під дією АМО досягала значення 4,4 % мол. лише на 100-ій хвилині досліду, тобто швидкість процесу є меншою, ніж при окисненні з використан-

ням НК. Окрім цього, важливим підсумком даного дослідження є те, що активуюча дія амінатоксану проявляється тільки після накопичення в оксидаті певної кількості кисневмісних сполук, коли конверсія сировини перевищує 1 % мол. До моменту накопичення кисневмісних сполук швидкість окиснення є малою, спостерігається так званий індукційний період.

З тієї причини амінатоксан використовувався як добавка до основного каталізатора – нафтенату кобальту при трьох різних співвідношеннях компонентів: $[НК]/[АмО] = 5/1, 10/1, 20/1$. Досліди по окисненню ЦГ проводилось при температурі 413 К і концентрації бінарного каталізатора в реакційній суміші 0,0005 моль/л. Зміна конверсії сировини та селективності цільових продуктів, залежно від часу

реакції окиснення ЦГ у присутності бінарної системи: НК – АмО, показана на рис. 2, 3.

Як показали результати дослідів, присутність амінатоксану в бінарній системі позитивно впливає на конверсію вихідної сировини, в порівнянні з окисненням на чистому нафтенаті кобальту. Як видно з рис. 2, при найменшому співвідношенні компонентів ($[НК]/[АмО] = 20/1$) темпи зростання конверсії є найбільшими, але вже на 45-й хв реакції значення конверсії починає знижуватись, у порівнянні з співвідношенням ($[НК]/[АмО] = 10/1$). З тієї причини, незважаючи на те, що зі зменшенням частки АмО в бінарному каталізаторі конверсія сировини зростає, оптимальним співвідношенням компонентів вартує прийняти значення $[НК]/[АмО] = 10/1$.

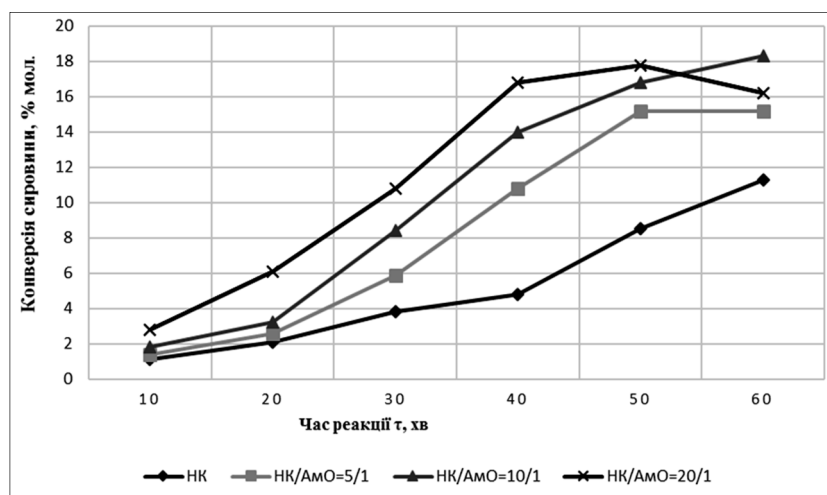


Рис. 2. Залежність конверсії вихідної сировини від часу окиснення ЦГ у присутності НК та бінарної каталітичної системи: НК-АмО при різних співвідношеннях компонентів

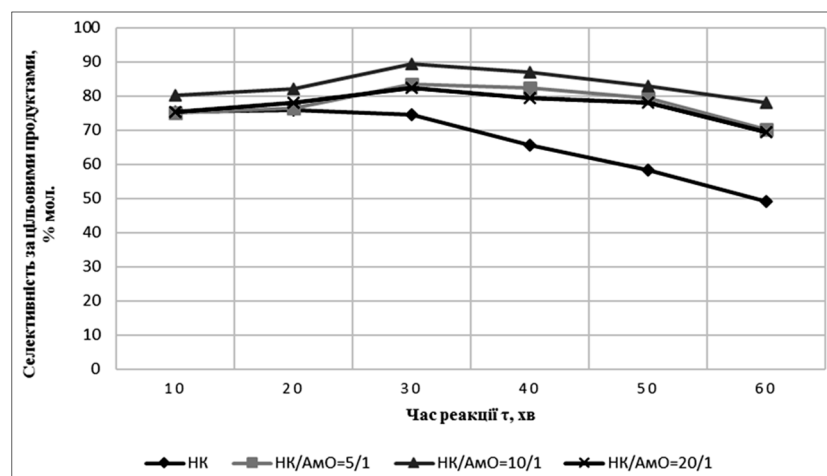


Рис. 3. Залежність селективності цільових продуктів від часу окиснення ЦГ у присутності НК та бінарної каталітичної системи: НК-АмО при різних співвідношеннях компонентів

Важливим технологічним параметром для промислового процесу окиснення ЦГ є селективність за цільовими продуктами $S_{ЦП}$. При окисненні ЦГ на бінарному катализаторі з додавкою амінатоксану селективність цільових продуктів починає незначно знижуватись після досягнення значення конверсії 12 % мол. (25–30 хв досліду). Найоптимальнішим є співвідношення ($[НК]/[АМО] = 10/1$, при якому $S_{ЦП}$ досягає максимуму (90 % мол.) на 25 хв досліду та понижується до значення 79 % мол. на 50 хв реакції (рис. 3). Водночас у процесі окиснення ЦГ, із використанням промислового катализатора, підвищення конверсії сировини вище, ніж 4 % мол., спричиняє пониження селективності цільових продуктів до 50 % мол. Окрім цього, важливим є те, що активуюча дія амінатоксану не потребує накопичення в оксидаті певної кількості кисневмісних сполук, іншими словами так званого індукційного періоду.

Як видно з результатів дослідження, найоптимальнішим співвідношенням компонентів у бінарній каталітичній системі, яке забезпечує зростання конверсії сировини при високій селективності цільових продуктів, є співвідношення компонентів $[НК]/[АМО] = 10/1$. Тому аналіз каталітичної активності бінарної системи: НК – АМО у процесі окиснення ЦГ проводиться із використанням вищевказаного співвідношення компонентів $[НК]/[АМО]$ (табл. 3).

Проаналізуємо склад продуктів окиснення обох процесів: у присутності бінарного катализатора з додавкою перфторованого сульфаміду і в присутності чистого нафтенату кобальту. На рис. 4 і рис. 5 наводяться діаграми порівняльних даних складу продуктів обох процесів окиснення при двох значеннях конверсії – 2 і 8,5 % мол.

Таблиця 3

Склад продуктів окиснення циклогексану в присутності бінарного катализатора: нафтенат кобальту – амінатоксан $[НК]/[АМО] = 10/1$, $T = 413 K$, $P = 1 MPa$, $[кат.] = 0,0005$ моль/л

τ , хв	Селективність, % мол.					К, % мол.	$S_{ЦП}$, % мол.	ЦОЛ/Ц ОН
	ГПЦГ	К-ти	Естери	ЦОН	ЦОЛ			
10	13,5	4,7	15,2	12,8	53,8	1,8	80,1	4,20
20	14,7	4,5	20,5	19,2	41,1	3,2	75,0	2,14
30	4,6	5,2	5,4	24,1	60,7	8,5	89,4	2,52
40	3,2	5,2	7,7	29,5	54,4	13,9	87,1	1,84
50	4,5	6,5	10,7	30,4	47,9	16,9	82,8	1,58
60	5,5	7,3	12,7	31,2	34,5	18,3	71,2	1,11

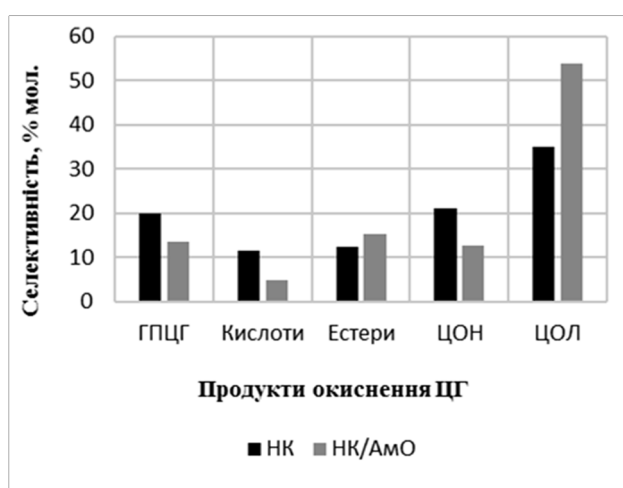


Рис. 4. Порівняльний склад продуктів окиснення ЦГ у присутності НК та бінарної каталітичної системи: НК-АМО при конверсії сировини – 2 % мол.

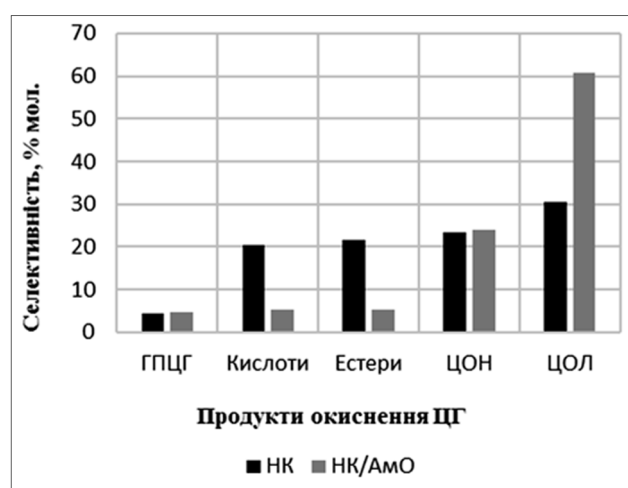


Рис. 5. Порівняльний склад продуктів окиснення ЦГ у присутності НК та бінарної каталітичної системи: НК-АМО при конверсії сировини – 8,5 % мол.

Як показують діаграми, на початковій стадії окиснення добавки амінатоксану незначно понижують утворення естерів та значно загальмовують кислотоутворення, в порівнянні з окисненням у присутності НК. Із цільових продуктів при участі добавки АмО зменшуються селективності утворення ГПЦГ та ЦОНу, а кількість ЦОЛу приблизно зростає в 1,3 раза. На подальших стадіях окиснення, коли конверсія сировини перевищує 8 % мол., у декілька разів зменшується утворення кислот та естерів, а цільові продукти процесу (особливо ЦОЛ, кількість якого зростає в 2 рази) утворюються в більших кількостях, ніж у процесі, з використанням чистого НК. Оптимальною стадією, де проявляється в найбільшій мірі

каталітична активність АмО, є 30-а хв реакції, коли конверсія сировини досягає 8,5 % мол., і при цьому селективність цільових продуктів процесу підтримується на рівні 89,4 % мол.

На цій стадії з утворених цільових продуктів найбільша частка припадає на ЦОЛ (рис. 6). Для процесів окиснення ЦГ є важливим такий параметр, як співвідношення цільових продуктів ЦОЛ/ЦОН. Як показують результати дослідження, добавки амінатоксану зсувають дане співвідношення в бік утворення ЦОЛу, яке становить 4,2 на початкових стадіях окиснення і понижується до 1,2 на кінцевій стадії реакції, причому на 60-й хвилині дослідження співвідношення ЦОЛ/ЦОН зрівнюється, в порівнянні з окисненням на чистому НК (рис. 7).

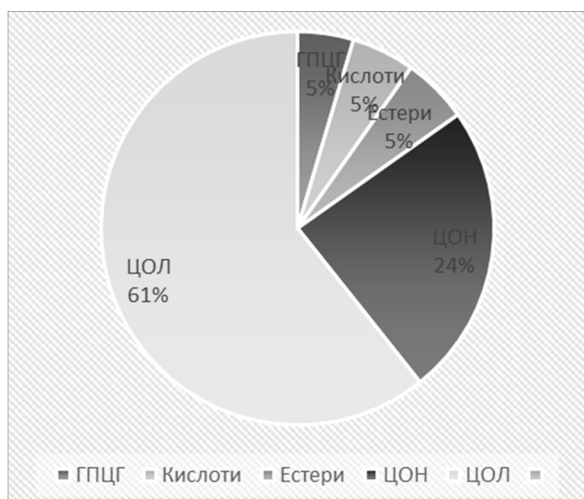


Рис. 6. Розподілення продуктів процесу окиснення ЦГ у присутності бінарної каталітичної системи: НК-АмО при конверсії сировини – 8,5 % мол.

Отже, бінарні системи: НК – АмО можуть бути ефективними каталізаторами у процесах окиснення ЦГ, які належать до структури промислових виробництв адипінової кислоти, гексаметилдіаміну та поліамідного синтетичного волокна – найлону.

Як показали результати дослідів, бінарна система: НК – амінатоксан є ефективним каталізатором окиснення ЦГ, у присутності якого селективність за цільовими продуктами складає 79–90 %, причому значення 79,0 % мол. підтримується навіть при конверсії 16 % мол. (на 50-й хв дослідження). Наведені дані свідчать про те, що для показників процесу окиснення ЦГ у присутності бінарного каталізатора: нафтенат кобальту – амі-

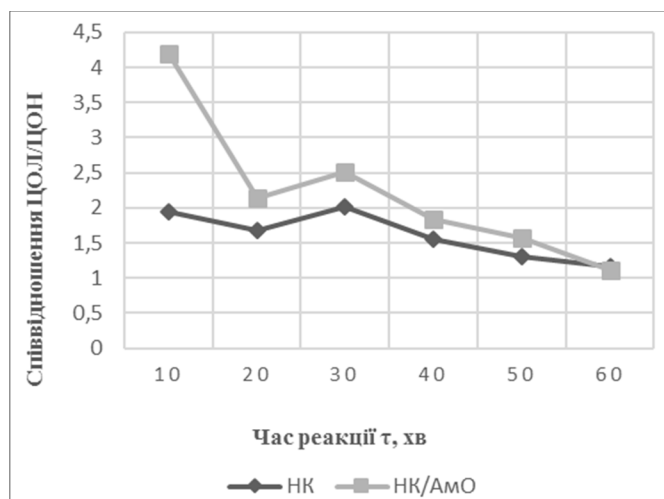


Рис. 7. Залежність співвідношення цільових продуктів ЦОЛ/ЦОН від часу окиснення ЦГ у присутності НК та бінарної каталітичної системи: НК-АмО

натоксан є характерними збільшення швидкості окиснення, зменшення селективності утворення небажаних естерів та кислот у 3 рази, збільшення селективності утворення цільового циклогексанолу в 2 рази. Для порівняння можна навести такі цифри: конверсія сировини при окисненні ЦГ у присутності нафтенату кобальту на 60-й хв проходження дослідження ледь досягає 5,6 %, селективність за цільовими продуктами при цьому спадає до 49,0 %.

Висновки

Амінатоксан (N-тетраетил-перфтор-4-метил-3,6-диоксагексансульфонамід) як представник класу перфторованих сульфамідів може бути ви-

користаний у процесі окиснення циклогексану в складі бінарної каталітичної системи з промисловим каталізатором – нафтенатом кобальту.

Встановлено, що активна каталітична дія індивідуального амінатоксану при проведенні процесу окиснення циклогексану проявляється тільки після накопичення в реакційній суміші певної кількості кисневмісних сполук.

Використання амінатоксану дозволяє значно зсунути частку цільових продуктів процесу окиснення циклогексану в бік збільшення утворення спирту, що відрізняє дану каталітичну систему від каталізаторів із добавками краун-етерів і полігліколей та свідчить про механізм впливу перфторованих сульфамідів на проміжні стадії радикально-ланцюгового окиснення.

Досліджено, що для процесу окиснення циклогексану в присутності бінарного каталізатора: нафтенат кобальту – амінатоксан є характерними збільшення швидкості окиснення, зменшення селективності утворення естерів та кислот у 3 рази, збільшення селективності утворення циклогексанолу в 2 рази, в порівнянні з окисненням на нафтенаті кобальту. Оптимальними умовами проведення окиснення циклогексану в присутності бінарної каталітичної системи: нафтенат кобальту – амінатоксан є концентрація каталізатора в реакційній суміші – 0,0005 моль/л, температура проведення процесу – 413 К, співвідношення компонентів – $[HK]/[AmO] = 10/1$.

References

- Hoff, P. T., Scheirs, J., Van de Vijver, K., Van Dongen, W., Esmans, E. L., Blust, R., De Coen, W. (2004). Biochemical Effect Evaluation of Perfluorooctane Sulfonic Acid-Contaminated Wood Mice. *Environmental Health Perspectives*, 112 (6), 681 – 686. doi: 10.1289/ehp.6479.
- Olsen, G. W., Church, T. R., Larson, E. B., van Belle G., Lundberg, J. K., Hansen, K. J., Burriss, J. M., Mandel, J. H., Zobel, L. R. (2004). Serum concentrations of perfluorooctanesulfonate and other fluorochemicals in an elderly population from Seattle, Washington. *Chemosphere*, 54 (11), 1599–611. doi:10.1016/j.chemosphere.2003.09.025.
- Lehmle, H. J. (2005). Synthesis of environmentally relevant fluorinated surfactants: a review. *Chemosphere*, 58 (11), 1471–96. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.11.078. PMID 15694468".
- Olsen, G. W., Church, T. R., Miller, J. P., et al. (2003). Perfluorooctanesulfonate and other fluorochemicals in the serum of American Red Cross adult blood donors. *Environ. Health Perspect*, 111 (16), 1892–901. doi:10.1289/ehp.6316].
- Grossman, M. R., Mispagel, M. E., Bowen, J. M. (1992). Distribution and tissue elimination in rats during and

after prolonged dietary exposure to a highly fluorinated sulfonamide pesticide. *J. Agric. Food Chem*, 40 (12). 2505. doi:10.1021/jf00024a033.

6. Ankley, G. T., Kuehl, D. W., Kahl, M. D., Jensen, K. M., Linnum, A., Leino, R. L., Villeneuve, D. A. (2005). Reproductive and developmental toxicity and bioconcentration of perfluorooctanesulfonate in a partial life-cycle test with the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Environ Toxicol Chem*, 24 (9), 231–624. DOI: 10.1897/04-634r.1.

7. Boulanger, B., Vargo, J., Schnoor, J. L., Hornbuckle, K. C. (2004). Detection of perfluorooctane surfactants in Great Lakes water. *Environ Sci Technol*, 38 (15), 4064–4070. https://doi.org/10.1021/es0496975.

8. Ying, Chang, Yeong-Beom, Lee, Chulsung, Bae. (2011). Partially Fluorinated Sulfonated Poly(ether amide) Fuel Cell Membranes: Influence of Chemical Structure on Membrane Properties. *Polymers*, 3(1), 222–235. https://doi.org/10.3390/polym301.

9. Takehiko, Yamato, Jian-yong, Hu, Naoki, Shinoda. (2007). Perfluorinated sulfonic acid resin (Nafion-H) catalysed Ritter reaction of benzyl alcohols. *Journal of Chemical Research*, 38, 641–643. https://doi.org/10.3184/030823407X262436.

10. Saferstein, Lowell, Looney, Dwayne, L. (2002). US 20070054880. Johnson and Johnson.Ethicon Inc.

11. Debaprasad, Mandal, John, A. Gladysz. (2010). Syntheses of fluorous quaternary ammonium salts and their application as phase transfer catalysts for halide substitution reactions in extremely nonpolar fluorous solvents. *Journals & Books-Tetrahedron*, Vol. 66, Issue 5, 1070–1077. https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.11.012.

12. Iwona, B., Szymańska, K., Madajska, A., Butrymowicz, M., B. (2021). *Materials*, 14(23), 7451. https://doi.org/10.3390/ma14237451.

13. Ludyn, A., Reutsky, V., Reutsky, V., Hrynchuk, Y. (2021). Influence Of Amino Acids And Alcohols On Catalytic Oxidation Of Cyclohexane. *Chemistry & Chemical Technology*, Vol. 15, 3, 352–358. https://doi.org/10.23939/chcht15.03.352.

14. Ludyn, A., Reutsky, V., Reutsky, V. (2019). Creating The Basis Of Non-exhaustive Technology Of Cyclohexane Oxidation. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, Vol. 2, 2, 91–96.

15. Mudryy, S., Reutsky, V., Ivashchuk, O., Suprun, O., Ivasiv, V. (2015). Influence of Organic Additives on Catalysts of Liquid-Phase Cyclohexane Oxidation. *Chemistry & Chemical Technology*, Vol. 9, 1, 37–42. https://doi.org/10.23939/chcht09.01.037.

16. Melnyk, Y., Melnyk, S., Starchevskyy, V., Reutsky, V., Reutskiy, V. (2011). Catalytic oxidation of organic compounds in the presence crown-ethers. *Chemical Engineering Transactions*, Vol. 24, 163–168. DOI: 10.3303/CET1124028.

17. Ludyn, A. M. (1994). *Udoskonalenja promyslovykh katalizatoriv procesu oksylenya cyclohexany* (Kandydatska dissertacija). 0495U002663. Lviv: Dergavnyj universytet "Lvivska politechnika".

B. B. Реутський, А. М. Лудин

V. V. Reutsky, A. M. Ludyn
Lviv Polytechnic National University,
Department of Organic Products Technology

USING PERFLUORINATED SULFAMIDES IN THE OXIDATION PROCESS OF CYCLOHEXANE

Ways of using perfluorinated sulfonamides in various technological processes are considered. The possibility of using aminotoxane as a catalyst in the process of cyclohexane oxidation was studied. Various technological parameters of the use of the binary catalytic system: cobalt naphthenate – aminotoxane in the process of cyclohexane oxidation and their influence on the main indicators of this process were studied. The positive influence of perfluorinated sulfamides in binary systems with cobalt naphthenate on their catalytic activity in the process of cyclohexane oxidation was determined.

Key words: perfluorinated sulfamides; aminotoxane; cyclohexane; oxidation; raw material conversion; selectivity for target products; catalyst; cobalt naphthenate.