

УДК 547.282-39:541.135.86:541.124.12

С.С. Левуш, Ю.В. Кіт

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра охорони праці

КІНЕТИКА ТЕРМІЧНОГО РОЗПАДУ АЦЕТАЛЬДЕГІД- МОНОПЕРАЦЕТАТУ ДО ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ В ГАЗОВІЙ ФАЗІ

© Левуш С.С., Кіт Ю.В., 2013

В інтервалі температур 90–140 °С вивчена реакція утворення оцтової кислоти при термічному розпаді ацетальдегідмоноперацетату в газовій фазі. Розраховані кінетичні параметри реакції, встановлений аналітичний вираз для розрахунку константи швидкості.

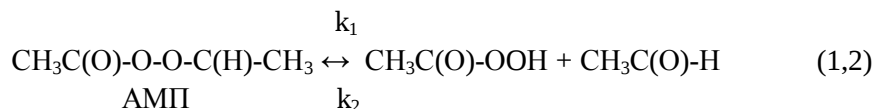
Ключові слова: альдегідмоноперацетат, оцтова кислота.

In this article the reaction of acetic acid by thermal decomposition aldehydmonoperacetic in the gas phase in the temperature range 90–140 °C was studied. The kinetic parameters of the reaction, an analytical expression for the calculation of rate constants.

Key words: aldehydmonoperacetic, acetic acid.

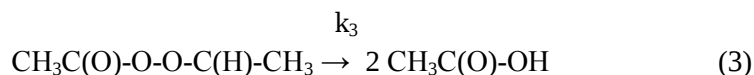
Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. У попередній роботі [1] було встановлено, що розклад альдегідмоноперацетату (АМП) – аддукта ацетальдегіду з пероцтовою кислотою – в газовій фазі відбувається з утворенням пероцтової кислоти і

ацетальдегіду зі встановленням за час 1–2 с в інтервалі температур 80–120°C термодинамічної рівноваги:



Показано, що в масштабі застосованого часу реакції, розпад АМП з утворенням помітних кількостей оцтової кислоти не відбувається. Під час вивчення окиснення ацетальдегіду пероцтовою кислотою в газовій фазі при температурах 150 °C і вище, часу реакції 2–15 с було встановлено [2], що основним продуктом реакції є оцтова кислота. Аналізуючи дані цих двох робіт, можемо передбачити, що утворення оцтової кислоти при реагуванні пероцтової кислоти з ацетальдегідом відбувається через стадію утворення АМП, рівноважна концентрація якого за температур вище 150 °C доволі незначна (за розрахунками, згідно з даними [1], менше 3 відн. % від початкової концентрації пероцтової кислоти за концентрації ацетальдегіду 69 об. %).

Для рідкої фази встановлено [3], що оцтова кислота при окисненні ацетальдегіду пероцтовою кислотою утворюється лише під час розпаду АМП:



Мета роботи. Дослідити кінетичні закономірності реакції (3) в газовій фазі. У літературі такі дані відсутні.

Експеримент, результати та обговорення. Методика експерименту детально описана в [2]. Реакцію проводили в тефлонових трубках діаметром 2,8–28 мм, які обігріваються за допомогою термостата. Склад вихідних сумішей наведений в таблиці.

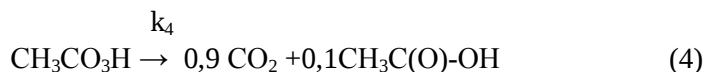
Склад вихідних сумішей

Компоненти, об.%	Номери сумішей					
	I	II	III	IV	V	VI
Пероцтова кислота	1,80	1,80	0,095	0,076	0,076	0,095
Ацетальдегід	32,1	69,1	32,10	69,1	0,080	0,10
Проміжний пероксид (АМП)	-	-	0,215	0,090	0,090	0,215
Газ для розбавлення і розчинник (до 100%)						

Ацетальдегід дозували подаванням заданої кількості аргону через колбу з киплячим ацетальдегідом і зворотний холодильник, який термостатується з точністю $\pm 0,1$ °C. Концентрацію ацетальдегіду в суміші з аргонном розраховували за пружністю насичених парів. Ацетоновий розчин пероцтової кислоти (~25 мас. %) дозували у випарник шприцом-дозатором. Реакційні гази аналізували на загальний пероксид (сума пероцтової кислоти і АМП), за допомогою поглинання 50 %-ною H₂SO₄ з KJ; пероцтову кислоту - поглинанням сумішшю 0,25н HJ з KJ. Окислений J₂ відтитровували 0,1н розчином тіосульфату натрію. Оцтову кислоту визначали за [4]. АМП синтезували згідно з методикою, яка описана в [5].

Досліди проводили в інтервалі температур 90–140 °C. На рис. 1 наведені дані, які отримані при окисненні ацетальдегіду пероцтовою кислотою за температури 100 °C. Аналогічні результати були отримані при інших температурах. Вихідні суміші містили 69 об.% ацетальдегіду і 1,8 об. % пероцтової кислоти. Як видно, швидкість перетворення пероцтової кислоти після встановлення рівноважної концентрації АМП різко сповільнюється. Вміст активного кисню в реакційному газі (сума перкислоти і АМП) зменшується при тривалості реакції, яка значно перевищує час встановлення рівноваги реакції (1) і (2). Оцтова кислота накопичується в реакційному газі в міру зниження вмісту активного кисню. Однак вміст оцтової кислоти в газі нижчий, ніж це відповідає

стехіометрії реакції (3), через перебіг термічного розкладу пероцтової кислоти (4), котра відбувається лише з незначним утворенням кислоти (~10 відн.%):



Система диференціальних рівнянь, що описують кінетику перетворення вихідних компонентів і накопичення продуктів у відповідності до рівнянь (1)–(4), буде мати вигляд:

$$-d[\text{АМП}]/d\tau = k_1 [\text{АМП}] - k_2 [\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}] * [\text{CH}_3\text{COH}] + k_3 [\text{АМП}] \quad /1/$$

$$d[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]/d\tau = k_1 [\text{АМП}] - k_2 [\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}] * [\text{CH}_3\text{COH}] - k_4 [\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}] \quad /2/$$

$$d[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]/d\tau = 2k_2 [\text{АМП}] + 0,1 * k_4 [\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}] \quad /3/$$

Значення k_1 і k_2 визначені в [1], k_4 - в [2] (k_4 є сумарною константою гомогенної і гетерогенної реакції термічного розкладу пероцтової кислоти). Розв'язуючи систему рівнянь (1) – (4) з використанням ПК, обчислювали значення k_3 . Критерієм вибору слугувало мінімальне значення середньоквадратичного відхилення розрахункових даних від експериментальних. Розраховані значення для k_3 за різних температур такі:

T, °C	90	100	120	140
k_3, c^{-1}	0,027	0,047	0,160	0,450

На рис. 1 криві – розрахункові, точки – експериментальні дані. Як бачимо, спостерігається хороша відповідність розрахунку і експерименту.

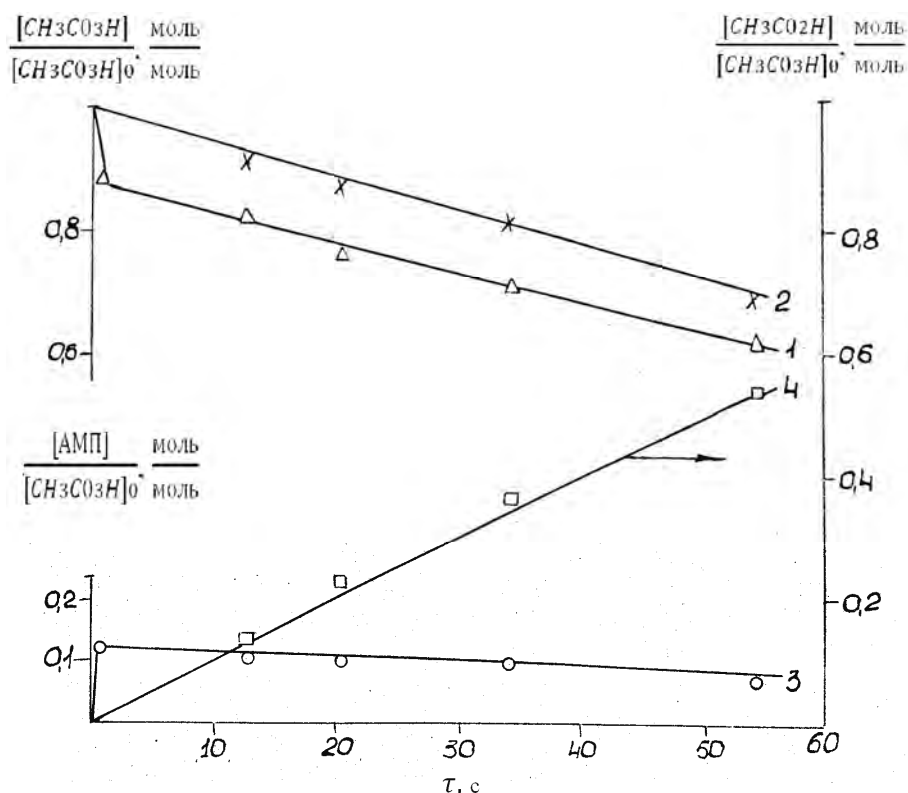


Рис. 1. Кінетичні криві ступені перетворення пероцтової кислоти (1) і загального пероксиду (2), утворення АМП (3) і оцтової кислоти (4) при 100 °С.

Температурна залежність константи швидкості розпаду АМП до оцтової кислоти (рис. 2) в Арреніусових координатах приводить до виразу

$$k_3 = 10^{8,63 \pm 0,74} \exp(-71,10 \pm 5,45/RT), \text{c}^{-1}$$

Значення k_3 не залежить від відношення поверхні реактора до його об'єму (діаметр реакційної трубки змінювали від 2,8 до 22 мм). Не змінюються також кінетичні залежності розпаду АМП до оцтової кислоти у разі додавання у вихідну реакційну систему парів ацетону, етилацетату і оцтової кислоти (додавалися $\sim 10\%$ об'ємн. % розчинника).

Для рідкої фази були визначені значення констант швидкостей розпаду АМП до оцтової кислоти у різних розчинниках [6–9]. Значення кінетичних параметрів реакції залежали від природи розчинника. Величини енергії активації, які обчислили різні автори, лежать в інтервалі 62,8–79,9 кДж/моль. По абсолютній величині значення константи k_3 , отримані екстраполяцією наших даних у бік низьких температур, використаних при дослідженні реакції у рідкій фазі, незначно відрізняються від значень k_3 для рідкої фази (рис. 2)

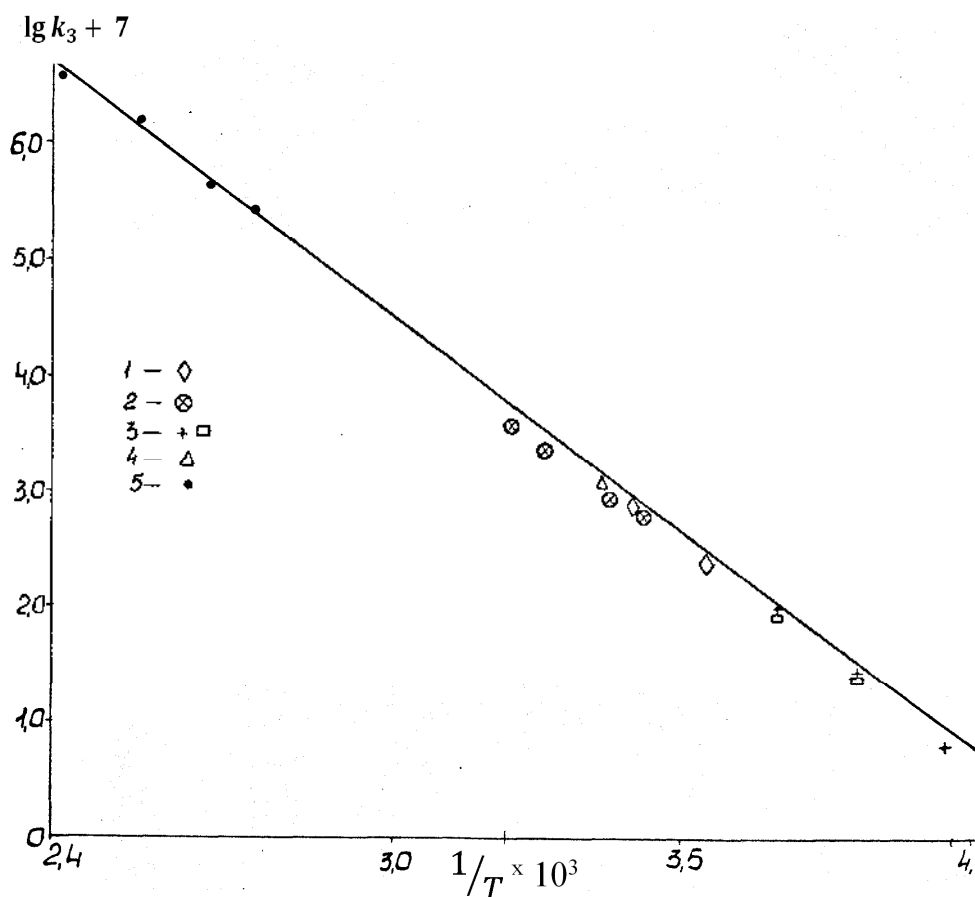


Рис. 2. Залежність $\lg k_3$ від $1/T$:

1–4 – дані для рідкої фази із робіт відповідно [6–9]; 5 – наші дані для газової фази

Висновки. Утворення оцтової кислоти при газофазному окисленні ацетальдегіду відбувається аналогічно до рідкофазного процесу: за зворотною реакцією утворюється проміжний пероксид, який розпадається на дві молекули оцтової кислоти. Екстраполяція отриманих величин констант швидкості цієї реакції в газовій фазі в бік низьких температур (-20 – -22°C), при яких вивчалась кінетика цієї реакції в рідкій фазі, не значно (на 20–30 відн.%) відрізняється від величини констант для рідкої фази, де фактор впливу розчинника на кінетику, зазвичай, є істотним.

1. Левуш С.С., Кім Ю.В., Кінетичні закономірності взаємодії пероцтової кислоти з ацетальдегідом в газовій фазі // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка" Хімія, технологія речовин та їх застосування №416, – 2012. – С. 412–416. 2. Присяжнюк З.П., Левуш С.С., Шевчук В.У., Кінетика взаємодії надуксусної кислоти з ацетальдегідом в газовій фазі. // Кінетика и катализ, 16, 1613, 1975. 3. Маслов С.А., Блумберг Э.А. Жидкофазное окисление альдегидов. // Успехи

химии, 1976, т.45, вып. 2 –С. 303–328. 4. Присяжнюк З.П., Левуш С.С., Шевчук В.У., Кинетика термического распада перуксусной кислоты в газовой фазе. // Кинетика и катализ, 17, 533, 1976. 5. Phillips B.F., Frostick C.F., Starcher P.S. New synthesis of peracetic acid // J. Amer.Chem.Soc., 1957. – v.79. – № 22. – P. 5982–5986. 6. Каган М.Я., Любарский Г.Д., // Ж. физ. химии, 6, 536, 1935. 7. Васильев Р.Ф., Эмануэль П.М. Изв. АН СССР, отд. хим. н., 387, 1956. 8. S. Havel, Chem. prumysl, 15,68,1965. 8. S. Havel, Sb. vedeckych pracy VSCHT Pardubice, 13, 44, 1966. 9. Виноградов М.Г., Кереселидзе Р.В., Никишин Г.П. // Изв. АН СССР, сер. хим., 1056, 1970.