

ВПЛИВ O_2 НА ТЕРМІЧНИЙ РОЗПАД ПЕРОЦТОВОЇ КИСЛОТИ В ГАЗОВІЙ ФАЗІ

© Левуш С.С., Кіт Ю.В., 2011

Досліджено вплив кисню на термічний розпад пероцтової кислоти в газовій фазі в тефлоновому реакторі. Встановлено, що оброблення поверхні реактора реакцією розпаду перкислоти сумісно з O_2 спричиняє істотне зниження швидкості реакції, міняється кінетичний порядок реакції з першого до 1,3. Отримані аналітичні вирази, які описують кінетику розпаду перкислоти в реакторі, обробленому реакцією її розпаду в присутності O_2 .

Ключові слова: кисень, термічний розпад пероцтової кислоти в газовій фазі в тефлоновому реакторі.

The effect of oxygen on the thermal decay Lane acetic acid in the gas phase in the Teflon reactor. Established that the surface dissolution reaction perkysloty reactor causes significant reduction in speed of reaction, kinetic reaction order changes from first to 1,3. The analytical expressions that describe the kinetics of dissolution perkysloty in the reactor, the reaction processed its collapse in the presence of acid.

Key words: oxygen, thermal disintegration of peroctovoy acid in a gas phase in a teflon reactor.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Промислове виробництва пероцтової кислоти прямим окисненням ацетальдегіду киснем в газовій фазі здійснюють в інтервалі температур 120–220 °С [1]. В таких умовах пероцтова кислота нестабільна і вихід перкислоти визначається кінетикою реакції її утворення і розпаду.

У попередньо виконаній роботі [2] досліджено термічний розпад перкислоти в тефлоновому реакторі в струмині інерту (аргону з вмістом O_2 не вище 0,01 об. %). Отримані результати показали, що тефлонова поверхня є найбільше інертна щодо розпаду перкислоти. Було також якісно встановлено, що O_2 інгібує процес розпаду перкислоти. Оскільки під час окиснення ацетальдегіду в реакційній суміші завжди присутній кисень, детальне вивчення цього питання з отриманням кількісних результатів становить важливий інтерес для оптимізації процесу.

Мета роботи. Вивчення кінетики термічного розпаду пероцтової кислоти в газовій фазі в присутності O_2 в широких межах його концентрації в тефлонових реакторах різного діаметра. Отримати аналітичні залежності щодо впливу O_2 та співвідношення S/V реактора на кінетику розпаду пероцтової кислоти.

Експеримент, результати та обговорення. Методика проведення дослідів і аналізів вихідних реагентів та продуктів реакції детально описана в [2]. Пероцтову кислоту отримували окисненням ацетальдегіду в газовій фазі з подальшим виділенням її із реакційних газів абсорбцією ацетоном або етилацетатом. Непрореагований ацетальдегід відганяли ректифікацією. Робочі розчини містили 3,0–3,2 моль/л пероцтової та 1,0–1,2 моль/л оцтової кислот.

У контрольних дослідах застосовували пероцтову кислоту в різних розчинниках (ацетоні, етилацетаті, оцтовій кислоті, воді). Присутність парів розчинників в реакційній системі однаковою мірою впливало на кінетичні залежності перетворення перкислоти, що, очевидно, засвідчує про інертність цих речовин щодо розпаду пероцтової кислоти в умовах дослідження.

Основним продуктом розпаду пероцтової кислоти в середовищі інерта були CO_2 і оцтова кислота. При розпаді перкислоти в присутності кисню склад продуктів практично не змінювався.

На рис. 1 наведені значення швидкості реакції розпаду пероцтової кислоти в тефлоновому реакторі діаметром 24,5 мм при температурі 210 °С і концентрації O₂ в реакційній системі 20,2 об. % на різних етапах обробки реактора реакцією розпаду пероцтової кислоти в присутності O₂. Швидкість реакції в атмосфері інертного газу становила 1,48*10⁻¹¹ моль/см³*с (точка А). Після продування реактора протягом двох годин повітрям без подачі пероцтової кислоти величина швидкості реакції не змінювалась (точка Б).

При наступній обробці реактора реакцією розпаду пероцтової кислоти в присутності O₂ протягом однієї години швидкість реакції зменшувалась до величини 10⁻¹¹ моль/(см³*с) (точка В). Це значення швидкості реакції зберігалось постійним при проведенні реакції в інерті і після продування реактора повітрям.

Під час продовження обробки реактора реакцією розпаду пероцтовою кислотою в присутності O₂ відбувалось подальше зниження швидкості реакції (точка Д). Обробляли реактор до тієї пори, коли величина швидкості розпаду пероцтової кислоти практично не мінялась (в сумі ~ 15 год). Горизонтальні ділянки кривої, нанесені пунктирною лінією, одержані під час продування реактора повітрям без подачі розчину пероцтової кислоти і однозначно засвідчують, що швидкість розпаду пероцтової кислоти на всіх етапах в інерті після оброблення поверхні реакцією в присутності O₂ не міняється.

Отже, ні сама реакція розпаду пероцтової кислоти, ні сам кисень окремо не впливали на пасивацію поверхні. Тільки при сумісній дії реакції і O₂ активність поверхні зменшувалась. Час оброблення поверхні, після якого активність поверхні вже не мінялась, перебував у межах 5–15 год і залежав від концентрацій перекислоти і O₂ в системі та діаметра реактора.

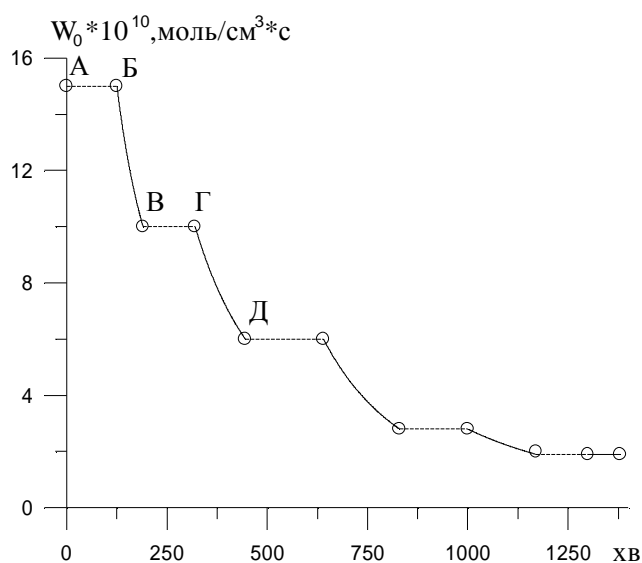


Рис. 1. Залежність початкової швидкості розпаду пероцтової кислоти W_0 від часу обробки реактора при t -рі 210 °С. (Горизонтальні ділянки – залежність швидкості розпаду від часу продування тільки повітрям) Початкова концентрація перекислоти і кисню 0,19 та 20,2 об. % відповідно, діаметр реактора 24,5 мм

Оброблення стінки реактора реакцією в присутності різних кількостей кисню у вихідних сумішах спричиняє різний ступінь пасивації поверхні (рис. 2). Найстрімкіше падіння швидкості реакції розпаду пероцтової кислоти спостерігалось при низьких концентраціях O₂ в системі, приблизно 2 об. %. Швидкість реакції розпаду перекислоти після пасивації поверхні реактора реакцією в присутності O₂ в кількості 2,07 об. % та 20,2 об. % практично збігаються (криві 4 та 5 відповідно, рис. 2).

З метою визначення кінетичного порядку реакції за пероцтовою кислотою в реакторах, які були оброблені реакцією в присутності різних кількостей кисню, була здійснена серія дослідів із різними $[CH_3CO_3H]_0$ (рис. 3). В інертному газі (аргоні) ступінь витрати перекислоти не залежала від

її початкової концентрації. Після пасивації поверхні реактора спостерігалось зростання ступеня витрати перекислоти зі зростанням $[CH_3 CO_3 H]_0$. Розраховані порядки реакції на основі експериментальних результатів, отриманих в реакторах з пасивованою поверхнею при концентраціях кисню у вихідній суміші (об. %): 0,57; 1,51; 2,07; 6,65; 20,2, мають відповідні значення: 1,09; 1,20; 1,25; 1,3; 1,3.

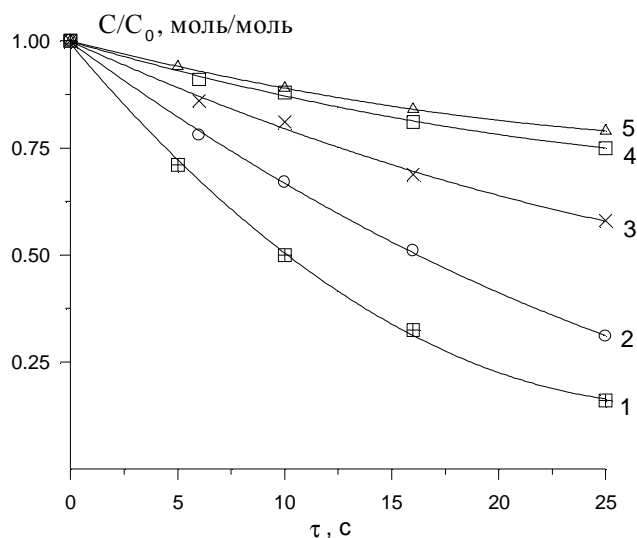


Рис. 2. Кінетичні криві ступеня перетворення пероцтової кислоти в тefлоновому реакторі Ø3,5 мм після обробки поверхні реакцією розпаду перекислоти в присутності різних концентрацій O_2 в суміші об. %: 1 – 0, 2 – 0,57; 3 – 1,52; 4 – 2,07; 5 – 20,2. $[CH_3 CO_3 H]_0 = 0,19$ об. %, $t = 210^\circ C$

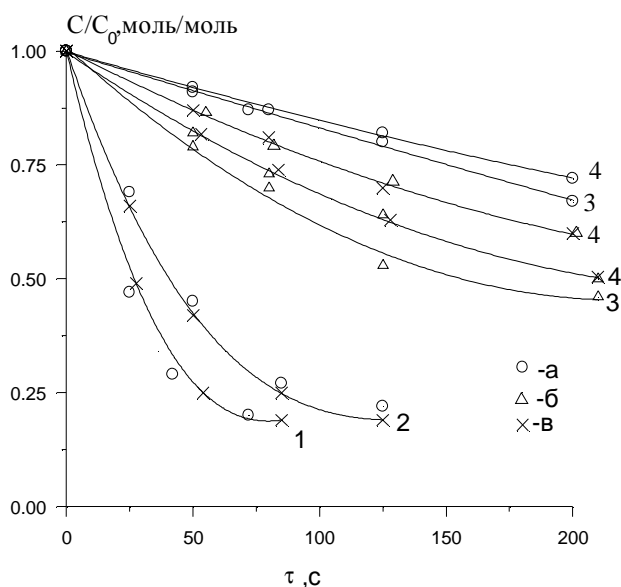


Рис. 3. Залежність ступеня перетворення пероцтової кислоти від її початкової концентрації в суміші, об. %: 0,19(а); 0,85 (б); 1,57 (в). Концентрація O_2 в сумішах, об. %: 0,57 (2); 2,07 (3); 20,2 (4); 0 (1). $t = 210^\circ C$. Діаметр тefлонового реактора: 24,5 мм

Отже, збільшення кінетичного порядку реакції розпаду пероцтової кислоти від 1 до 1,3 в міру збільшення концентрації кисню в системі відбувається практично в межах росту $[O_2]$ від 0 до 3,0 об. %.

В умовах, коли поверхня реактора оброблена реакцією розпаду перекислоти в присутності $[O_2]$ більше 3,0 об. %, швидкість суммарного перетворення пероцтової кислоти описується рівнянням:

$$\frac{d[CH_3CO_3H]}{dt} = K_T [CH_3CO_3H]^{1,3}$$

Обробка одержаних результатів за методом найменших квадратів дала змогу одержати такий вираз для розрахунку константи швидкості:

$$K_T = 10^{4,635 \pm 0,42} * \frac{S}{V} * \exp(10400 \pm 1000 / RT) \text{ см}^3/(\text{моль} * \text{с}).$$

Одержані кінетичні залежності дають можливість описати термічне перетворення пероцтової кислоти в умовах її утворення під час газофазного окиснення ацетальдегіду, що є важливим у вирішенні питань з оптимізації процесу за селективністю утворення пероцтової кислоти.

Досліди з вивчення впливу відношення поверхні реактора до його об'єму (S/V) на розпад пероцтової кислоти проводили при постійній початковій концентрації перкислоти і при різних концентраціях кисню в системі. Залежність швидкості реакції в початковий момент часу W_0 від співвідношення S/V у всіх випадках була практично лінійною (рис. 4). При розпаді перкислоти в інертні швидкість реакції гомогенної стадії (відрізок, який відсікається на осі ординат) і гетерогенної стадії (нахил прямих) максимальна. Збільшення в системі концентрації кисню приводить до зменшення як гомогенної, так і гетерогенної стадії реакції.

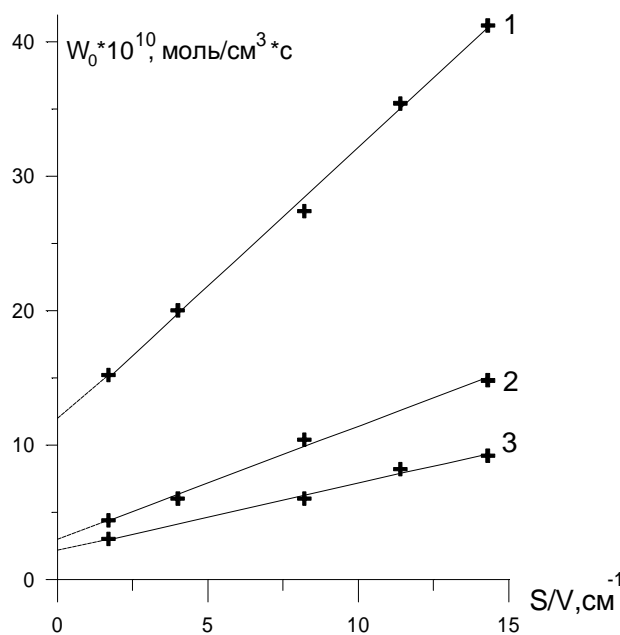


Рис. 4. Залежність початкової швидкості розпаду пероцтової кислоти W_0 від S/V тефлонового реактора, обробленого реакцією розпаду пероцтової при різних концентраціях $[O_2]$ в суміші, об. %: 0 (1); 1,52 (2); 10,7 (3). $[CH_3CO_3H]_0 = 0,19$ об. %, $t = 210^\circ C$

Одержані результати свідчать про складний характер процесу термічного розпаду пероцтової кислоти в газовій фазі. Після оброблення стінки реактора реакція розпаду пероцтової кислоти в присутності O_2 зменшується гетерогенна і, що особливо цікаво, гомогенна складові реакції (рис. 4). Ці результати якісно узгоджуються з роботами інших дослідників[3–4], в яких під час застосування кінетичного методу виморожування радикалів у поєднанні з ЕПР було встановлено, що розпад органічних перкислот відбувається гетерогенно з викидом в об'єм радикалів, які можуть започаткувати ланцюг перетворень. Обробляючи стінки реакцією розпаду кислоти в присутності кисню, очевидно, відбувається істотне блокування активних центрів на поверхні реактора, на яких розпадаються перкислоти, і радикальний процес їх розпаду знижується в результаті зменшення концентрації радикалів в об'ємі.

даються перкислоти, і радикальний процес їх розпаду знижується в результаті зменшення концентрації радикалів в об'ємі.

Висновки. Оброблення поверхні реактора реакцією розпаду перкислоти в газовій фазі в присутності кисню істотно впливає на кінетику розпаду перкислоти. Кінетичний порядок реакції з першого зростає до 1,3. Швидкість розпаду перкислоти зменшується у 6–8 разів, причому відбувається зменшення як гомогенної, так і гетерогенної стадії реакції.

1. Левуш С.С., Брюховецький В.А. Промышленные методы получения надуксусной кислоты // Хим. пром. – 1983. – № 9. – С. 513–526. 2. Левуш С.С., Присяжнюк З.П., Шевчук В.У., Газбузюк И.А. Кинетика термического распада надуксусной кислоты в газовой фазе // Кинетика и катализ. 2000. – Т. 16, вып. 1. – С. 26–30. 3. Багдасарян Г.О. и др. Исследование кинетики гетерогенного радикального распада надуксусной кислоты в газовой фазе // Докл. АН СССР. – 1975. – Т. 224, № 2. – С. 359–363. 4. Багдасарян Г.О. и др. Особенности распада надмуравьиной кислоты на платине // Докл. АН СССР. – 1977. – Т. 234, № 2. – С. 351–355.