

**КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ВЗАЄМОДІЇ ПЕРОЦТОВОЇ
КИСЛОТИ З АЦЕТАЛЬДЕГІДОМ У ГАЗОВІЙ ФАЗІ**

© Левуш С.С., Кіт Ю.В., 2012

В інтервалі температур 80–120⁰С у газовій фазі вивчена реакція пероцтової кислоти з ацетальдегідом з утворенням проміжного пероксиду – (альдегідмоноперацетату), та зворотна реакція його розпаду. Розраховано кінетичні параметри реакцій, встановлено аналітичні вирази для розрахунку констант швидкостей та константи рівноваги.

Ключові слова: ацетальдегід, пероцтова кислота, альдегідмоноперацетат.

The reaction of peracetic acid by the acetaldehyde of temperature 80 – 120 °C in gas phase circulating reaction of decomposition are studied. Peroxide is intermediate product that formation in this process. The kinetic parameters of reaction are calculated. Analytical formulas for the calculation.

Key words: peracetic acid, acetaldehyde, aldehydmonoperacetic.

Постановка проблеми та її зв'язок із важливими науковими завданнями

В умовах отримання аліфатичних перкислот С₂-С₄ окисненням відповідних альдегідів перкислоти нестабільні: паралельно із термічним розпадом перкислоти розходяться в реакції з непрореагованими альдегідами.

Чітко встановлено [1,2], що в рідкій фазі окиснення ацетальдегіду пероцтовою кислотою проходить за схемою:



де АМП – альдегідмоноперацетат.

На можливість взаємодії пероцтової кислоти з ацетальдегідом у газовій фазі вперше вказано в роботі [3]. За аналогією з рідкою фазою взаємодія пероцтової кислоти з ацетальдегідом у газовій фазі розглядається як складний процес, який передбачає утворення АМП та його розпад. Встановлено, що основним продуктом розпаду АМП у газовій фазі є оцтова кислота, СО₂, СО, С₂Н₆, СН₄, Н₂О, оцтовий ангідрид та метанол [4].

Реакцію: $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow$ **продукти** розглядають як процес другого порядку з частковими порядками за альдегідом і перкислотою, що дорівнюють одиниці [1]. Однак є роботи [5], в яких при температурах до 200⁰С одержано кінетичний порядок за перкислотою 0,5, за альдегідом 1,5. При температурах вищих за 200⁰С порядок за альдегідом знижується до одиниці.

У літературі наводять різні значення енергії активації сумарної реакції окиснення ацетальдегіду пероцтовою кислотою: 67 кДж/моль [6]; у [4] зазначено, що енергія активації залежить від температури. В інтервалі від 45 до 120⁰С одержано значення для енергії активації від 0 до 67 кДж/моль. Збільшення енергії активації із зростанням температури спостерігається також у роботі [5].

Отже, літературні дані подають лише загальні уявлення про реакцію взаємодії пероцтової кислоти з ацетальдегідом у газовій фазі. Результати незначної кількості кінетичних досліджень часто мають суперечливий характер. Ці обставини утруднюють розрахунок швидкостей вторинних реакцій пероцтової кислоти в умовах її отримання газофазним окисненням ацетальдегіду.

Мета роботи. На прикладі ацетальдегіду та пероцтової кислоти дослідити кінетику реакції утворення АМП та зворотню реакцію його розпаду в газовій фазі.

Експеримент, результати та обговорення

Методику експерименту детально описано в [7]. Peroцтову кислоту одержували окисненням ацетальдегіду в газовій фазі з подальшим її виділенням із реакційних газів абсорбцією ацетоном та ректифікацією (розчин містив 35–40 мас.% peroцтової кислоти і 7–10 мас. % оцтової кислоти).

АМП у розчині ацетону або іншого розчинника синтезували з peroцтової кислоти і ацетальдегіду [8]. Оскільки реакція peroцтової кислоти з ацетальдегідом у рідкій фазі рівноважна, розчини АМП, які застосовувались, містили непроореагований ацетальдегід та peroцтову кислоту.

Реакційні гази систематично аналізували на вміст peroцтової кислоти, АМП і загальну кислотність. Вміст peroцтової кислоти визначали, пропускаючи реакційні гази через суміш 0,25н розчину HJ (30 мл) і насиченого розчину KJ (1 мл) і відтитровували J_2 , який виділився, 0,1н розчином тіосульфату натрію. Спеціальними дослідями з контрольними сумішами peroцтової кислоти, АМП і ацетальдегіду було встановлено, що АМП в цих умовах $\text{KJ} + \text{HJ}$ не окиснює. Сумарний активний кисень (АМП + peroцтова кислота) визначали, пропускаючи реакційні гази через суміш 50 % водного розчину H_2SO_4 і насиченого водного розчину KJ (30 і 1 мл відповідно).

У попередніх дослідях, проведених при температурах понад 150°C , було встановлено, що утворення проміжного пероксиду АМП в аналітично помітних кількостях не спостерігалось. Через це кінетику реакції (1) вивчали за нижчих температур ($80\text{--}120^\circ\text{C}$). Як реактори використовували, в основному, тефлонові трубки $\varnothing 2,8\text{--}5$ мм, а також трубки $\varnothing 2\text{--}5$ мм з алюмінію марки АДО та титану марки ВТО-0. Концентрацію peroцтової кислоти в газовому потоці змінювали від 0,076 до 1,80 об.%, ацетальдегіду – від 0,08 до 69,1 об.%, АМП – від 0,090 до 0,215 об.% (таблиця).

Склад вихідних сумішей, об. %

Компоненти, об.%	Номера сумішей					
	I	II	III	IV	V	VI
Peroцтова кислота	1,80	1,80	0,095	0,076	0,076	0,095
Ацетальдегід	32,1	69,1	32,1	69,1	0,08	0,10
Проміжний пероксид (АМП)	-	-	0,215	0,090	0,090	0,215
Газ – розбавлення і розчинник (до 100%)						

Суміші розбавляли переважно аргоном, в окремих дослідях – азотом. В сумішах були присутні також розчинники peroцтової кислоти та АМП (ацетон, оцтова кислота).

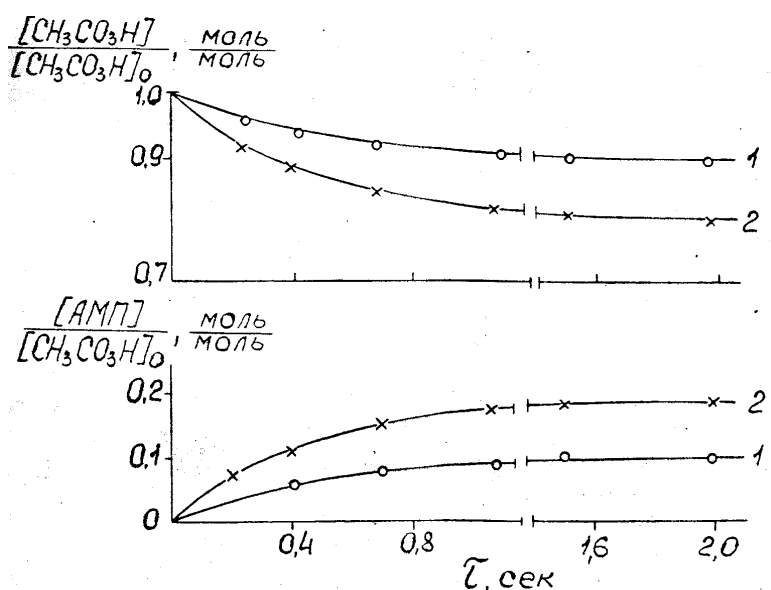


Рис.1. Кінетичні криві ступеня перетворення peroцтової кислоти (1,2) і утворення АМП (1', 2') при 80°C (1, 1' - 32 об.% CH_3CHO у вихідній суміші; 2, 2' - 69 об.% CH_3CHO)

На рис. 1 наведено кінетичні криві витрати пероцтової кислоти і накопичення АМП за великого надлишку ацетальдегіду в сумішах (суміші I, II). Як видно, за порівняно короткий час ($< 2\text{с}$) встановлюється рівноважна концентрація АМП, і швидкість витрати пероцтової кислоти істотно знижується. Практично єдиним продуктом реакції в масштабі прийнятого часу є АМП. Вміст активного кисню (сума пероксидів) за час дослідів залишалась без змін.

Зворотна реакція розпаду АМП до пероцтової кислоти та ацетальдегіду вивчалась з використанням сумішей III–VI (табл. 1). Для цього використовували АМП, спеціально синтезовану в рідкій фазі за методикою, яка описана в [8]. Виділену у вигляді кристалів АМП ретельно відмивали від ацетальдегіду і пероцтової кислоти і розчиняли в охолодженому до мінус $\sim 20^{\circ}\text{C}$ розчиннику (ацетон). Попередньо було встановлено, що заміна розчинника ацетону на етилацетат або оцтову кислоту дає подібні результати, що побічно свідчить про інертність розчинника до реакції розпаду АМП. Виявлено також, що зміна S/V реактора не впливає на швидкість і напрям реакції.

Як видно із рис. 2, із збільшенням глибини реакції швидкість перетворення АМП знижувалась (за часу реакції понад 1,0–1,2 с швидкість реакції знижувалась \sim на 2 порядки порівняно з W_0). У початковий період пероцтова кислота утворювалась із селективністю, близькою до 100 %.

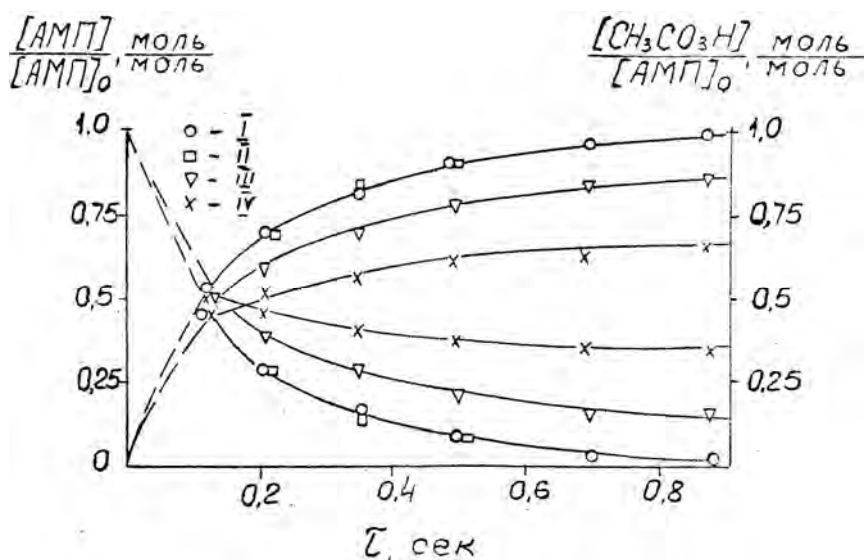


Рис. 2. Кінетичні криві ступеня перетворення АМП з утворенням пероцтової кислоти для сумішей I–IV при 80°C

Отже, одержані експериментально дані однозначно показують, що в газовій фазі термічний розпад АМП і зворотна реакція перекисоти з ацетальдегідом проходять з встановленням рівноваги за реакцією (1). Розраховували константи рівноваги K_p за виразом:

$$K_p = \frac{[\text{АМП}]_p}{[\text{CH}_3\text{COH}]_p * [\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]_p}, \quad (3)$$

де $[\text{CH}_3\text{CHO}]_p$, $[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]_p$, $[\text{АМП}]_p$ – рівноважні концентрації ацетальдегіду, пероцтової кислоти і АМП відповідно.

Одержано такі значення константи рівноваги в інтервалі температур $80\text{--}120^{\circ}\text{C}$ (в л/моль): 14,8 (80°C); 11,3 (90°C); 8,7 (100°C); 6,0 (120°C). В ареніусових координатах значення K_p вкладаються на пряму лінію (рис. 2). Аналітичний вираз для константи рівноваги, знайдений із залежності $\lg K_p - 1/T$, має вигляд:

$$K_p = 10^{-2,89 \pm 0,31} \exp(27,60 \pm 2,20 / RT), \text{ л/моль}. \quad (4)$$

Основними продуктами розпаду АМП в інтервалі температур $80\text{--}120^{\circ}\text{C}$ у масштабі прийнятого часу реакції (до $\sim 2\text{с}$) є пероцтова кислота. В цих умовах розпад АМП до оцтової кислоти практично не відбувався. Ступінь перетворення АМП не залежав від її концентрації у

вихідній газовій суміші (рис.2, крива 3). Отже, можна стверджувати, що розпад АМП до вихідних реагентів проходить за реакцією першого порядку. Значення констант k_1 і k_{-1} визначали в умовах, далеких від стану рівноваги (малий час реакції і високе розбавлення газом-носієм). Крім того, уточнювали значення k_1 і k_{-1} , розв'язуючи на ПК схеми з двох диференціальних рівнянь, нехтуючи за малого часу реакцією розпаду АМП до оцтової кислоти:

$$d[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]/d\tau = k_1[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}] * [\text{CH}_3\text{COH}] - k_{-1}[\text{АМП}] \quad (5)$$

$$d[\text{АМП}]/d\tau = k_1[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}] * [\text{CH}_3\text{COH}] - k_{-1}[\text{АМП}] \quad (6)$$

Для різних сумішей обчислені значення k_1 і k_{-1} задовільно узгоджуються між собою. Аналітичні вирази для констант швидкостей в інтервалі температур 80–120⁰С мають вигляд:

$$k_1 = 10^{5.1 \pm 0.3} \exp(-23,40 \pm 2,10 / RT), \text{ л / моль} * \text{ с} \quad (7)$$

$$k_{-1} = 10^{8.14 \pm 0.88} \exp(-51,10 \pm 4,60 / RT), \text{ с}^{-1} \quad (8)$$

З використанням реакторів із трубок з алюмінію АДО, титану ВТІ-0 і тефлону результати експериментів фактично збіглися, що підтверджує вищенаведений висновок про гомогенний характер реакцій у системі **пероцтова кислота – ацетальдегід**.

Висновок

Реакція пероцтової кислоти з ацетальдегідом у газовій фазі, як і в рідкій фазі, проходить з утворенням проміжного пероксиду альдегідмоноперацетату (АМП) за схемою:



Встановлені кінетичні закономірності реакцій дають можливість коректніше оптимізувати процес одержання пероцтової кислоти газозфазним окисненням ацетальдегіду.

1. Любарский Г. Д., Кагец М. Я. Промежуточные стадии окисления альдегидов // *Кинетика взаимодействия перуксусной кислоты с альдегидом* // *Ж. физ. хим.* – 1935. – Т. 1. – Вып. 5. – С. 536–550. 2. Havel S. *Priprava kyseliny peroctove oxidaci acetaldehyde*. 3. – *Sv. ved. pr. Vysoke Skoly chem.* – *Techn. Pardubice*, 1966, № 1, S. 31–59. 3. Айвазов Б. В., Кейер Н. П., Нейман Н. Б. *Исследование условий воспламенения газовых смесей. XVI. Влияние гидроперекиси ацетила на холоднопламенное окисление ацетальдегида* // *Ж. физ. хим.* – 1940. – Т. 14. – Вып. 12. – 1535–1549. 4. Dixon D. J., Skirrow G., Tipper C. F. H. *Low-Temperature gas-phase oxidation of aldehydes. Part 1. The Reaction below 120°*, - *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1974, v. 6, № 11. – P. 1078–1098. 5. Combe A., Nicolavse M., Letort M. *Contribution á l'étude cinétique du mécanisme d'oxydation lente des aldéhydes acétique et propionique gazeus.* - *Rev. Inst. Frans Petrole*, 1955, v. 10, №7, s. 786-807. 6. Combe A., Niclaude M., Letort M. *Oxidation lente de l'acetaldehyde gazeux a bass temperature (interieure a 150° environ)*, - *Rev. Inst. Frans. Petrole*, 1955, v. 10, №9, s. 929–965. 7. 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. 8. Левуш С.С., Присяжнюк З. П., Шевчук В. У., Гарбузюк И. А. *Кинетика термического распада надуксусной кислоты в газовой фазе* *Кинетика и катализ.* – 1975. – Т. 16. – Вып. 1. – С.26–30.