

близькими до промислових флюсів. Установлено, що із зміною температури від 1400 до 1800 °С внаслідок взаємодії флюсу АНФ-1 з парою води за реакцією пірогідролізу парціальний тиск HF підвищується з 0,2 до 0,8 атм. За аналогічних умов над флюсами АНФ-29, АН-291 і «Бисра» парціальний тиск P_{HF} зростає лише з 0,05 до 0,3...0,35 атм.

Висновки. Визначено активності бінарної хімічної сполуки $CaO \cdot Al_2O_3$ у розплавах трикомпонентної системи $CaO - CaF_2 - Al_2O_3$ (для 1600 °С) графічним інтегруванням рівняння Гіббса-Дюгема, який виконаний окремо для двох часткових трикутників складу $CaO - CaF_2 - CaO \cdot Al_2O_3$ і $Al_2O_3 - CaF_2 - CaO \cdot Al_2O_3$.

На підставі даних з активності хімічної сполуки $CaO \cdot Al_2O_3$ і термодинаміки процесу пірогідролізу виявлені залежності складу рівноважної газової фази ($H_2O + HF$) від температури над фторидно-оксидними розплавами, які близькі за складом до промислових флюсів ЕШП. Встановлено, що для температурного інтервалу 1400...1800 °С зростає парціальний тиск HF з причини взаємодії пари води з розплавами флюсів, тобто зростає швидкість пірогідролізу фторидів. Парціальний тиск корелюється зі складом флюсів.

1. Брем В.В. Розчинність водню у фторидно-оксидних розплавах / В.В. Брем, В.Я. Кожухар. – Одеса: Екологія, 2005. – 108 с. 2. Новохатский И.А. Водород в процессах электрошлакового переплава сталей /И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь, О.Н. Романов, В.В. Брем. – Одесса: Астропринт, 1997.– 212 с. 3. Термохимические свойства неорганических веществ: Справочник.– М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.

УДК 547.71.07

М.О. Черній, М.В. Никипанчук, **Ю.Б. Трач**, З.М. Комаренська
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра загальної хімії

ЗАКОНОМІРНОСТІ КАТАЛІТИЧНОГО РОЗКЛАДУ ГІДРОПЕРОКСИДУ ТРЕТБУТИЛУ У ПРИСУТНОСТІ БОРИДУ ВАНАДІЮ

© Черній М.О., Никипанчук М.В., **Трач Ю.Б.**, Комаренська З.М., 2010

Досліджено закономірності розкладу гідропероксиду третбутилу у присутності бориду ванадію VB_2 . Показано, що наявність періоду індукції на кінетичних кривих витрати гідропероксиду третбутилу (ГПТБ) в часі пов'язана з утворенням розчинної форми каталізатора. Визначено вплив початкових концентрацій реактантів на початкову швидкість витрати ГПТБ у присутності бориду ванадію.

The regularities of tert-butyl hydroperoxide decomposition in the presence of VB_2 were investigated. It was shown that the investigated catalysts is soluted in reaction system. The influence of reagent's concentration on the reaction rate was studied.

Постановка проблеми. Реакції гідропероксидного окиснення олефінів в присутності каталізаторів на основі сполук d-елементів мають важливе значення для промислового синтезу цінних кисневмісних продуктів – епоксидів, які застосовують в галузі тонкого органічного синтезу для одержання полімерних і композиційних матеріалів різного призначення. Поряд з витратою гідропероксиду на епоксидування олефінів можливий каталізований розклад гідропероксиду, що призводить до зменшення селективності та виходу цільового продукту – епоксиду. Вивчення

закономірностей і механізму реакції розкладу гідропероксиду може дати інформацію щодо зменшення впливу цієї реакції на процес окиснення олефінів.

Аналіз останніх досліджень. У [1, 2] показано, що бориди металів змінної валентності є каталізаторами процесів гідропероксидного епоксидування олефінів та розкладу ГПТБ. Зокрема показано, що швидкість витрати ГПТБ у процесі каталізованого розкладу ГПТБ робить вагомий внесок у загальну швидкість витрати ГПТБ в реакції епоксидування олефінів. Однак закономірності реакції розкладу ГПТБ у присутності бориду ванадію вивчені недостатньо.

Мета роботи – вивчити закономірності реакції розкладу гідропероксиду третбутилу у присутності бориду ванадію.

Реакцію проводили у скляному термостатованому реакторі, обладнаному зворотним холодильником та магнітною мішалкою. Під час перебігу реакції через певні проміжки часу відбирали проби реакційної суміші для аналізу. Вміст ГПТБ визначали йодометричним титруванням. Інші компоненти реакційної суміші аналізували методом газорідинної хроматографії. Для хроматографічного розділення компонентів реакційної суміші використовували колонку завдовжки 3 м, діаметром 4 мм, заповнену 10 % апіезону L на хроматоні N-AW. Температура колонки – 440 К. Витрата газу-носія водню – 1,6 л/год.

VB_2 – реактивний препарат марки “ч”.

Типова кінетична крива витрати ГПТБ в присутності бориду ванадію має S-подібний вигляд. Дослідження показали, що після видалення гетерогенної форми каталізатора з реакційного середовища в момент досягнення максимальної швидкості гідропероксид витрачається зі швидкістю, яка є співрозмірною зі швидкістю його витрати у присутності вихідного каталізатора (рис. 1). А при відділенні після закінчення реакції гомогенної фази з додаванням свіжого гідропероксиду реакція розкладу ГПТБ проходить без індукційного періоду. З цього можна зробити висновок, що борид ванадію є нестійким в реакційному середовищі і переходить у розчинену форму, а каталіз реакції розкладу ГПТБ здійснюється переважно гомогенною формою, утвореною внаслідок розчинення бориду ванадію у реакційному середовищі. Зважаючи на це, дослідження закономірностей розкладу ГПТБ, каталізованого боридом ванадію, проводили у присутності розчиненої форми каталізатора.

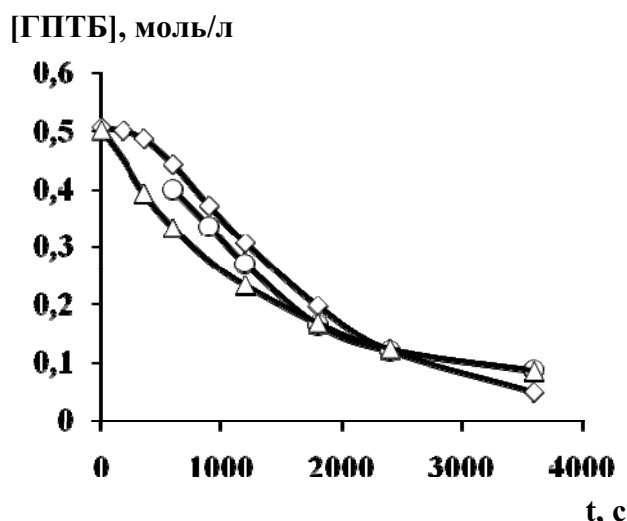


Рис. 1. Кінетичні криві витрати ГПТБ в процесі розпаду ГПТБ у присутності:
(◇) – вихідного гетерогенного бориду ванадію; (○) – гомогенної форми каталізатора, відділеної після досягнення максимальної швидкості реакції; (Δ) – гомогенної форми, відділеної в кінці реакції. $[\text{ГПТБ}]_0 = 0,5$ моль/л, $[\text{Кт}]_0 = 1$ г/л, $T = 360$ К

Досліджено вплив зміни початкових концентрацій ГПТБ, гомогенної форми каталізатора, а також продукту реакції розкладу ГПТБ – третбутилового спирту – на початкову швидкість витрати ГПТБ за температури 375 К (рис.2).

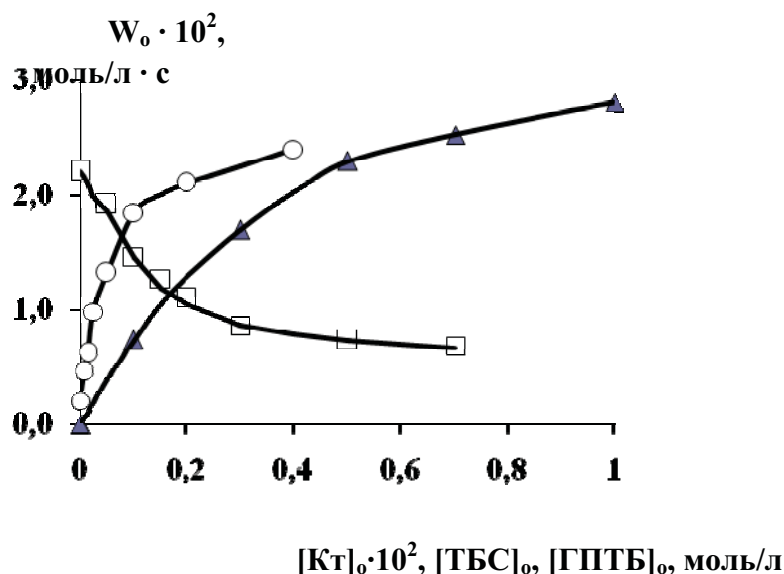
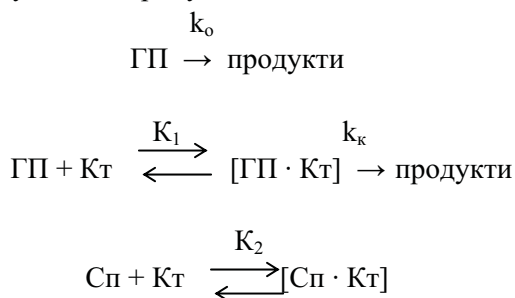


Рис. 2. Залежність початкової швидкості витрати ГПТБ в процесі розкладу ГПТБ у присутності розчинної форми каталізатора на основі бориду ванадію від початкової концентрації: (○) – каталізатора; (Δ) – ГПТБ; (□) – ТБС. $[ГПТБ]_0 = 0,5$ моль/л, $[Kt]_0 = 0,002$ моль/л, $T = 360$ К

З рис. 2 зрозуміло, щодо концентрації гідропероксиду $\sim 0,5$ моль/л спостерігається нелінійна залежність W_0 від початкової концентрації ГПТБ. Функція $W_0 = f[ГПТБ]_0$ за вищих концентрацій гідропероксиду переходить у лінійну. За невисоких концентрацій каталізатора спостерігається лінійна залежність початкової швидкості реакції від його вмісту, але потім крива переходить в область “насичення”, що характерно для процесів з проміжним комплексуванням. В області залежності швидкості реакції від концентрації каталізатора дійсний порядок реакції для каталізатора дорівнює 1. Основний продукт каталітичного розкладу ГПТБ – третбутиловий спирт – сповільнює реакцію. На наш погляд, такий вплив можна пояснити конкуренцією спирту з гідропероксидом за каталізатор з утворенням неактивного комплексу [спирт-каталізатор]. Отже, процес каталізованого розкладу ГПТБ у присутності сполук на основі бориду ванадію включає утворення проміжного активного комплексу [каталізатор-гідропероксид] і неактивного комплексу [спирт-каталізатор]. Оскільки функція $W_0 = f [кат]_0$ не виходить з початку координат, потрібно враховувати і некаталітичний розклад гідропероксиду.

Отже, розклад ГПТБ у присутності бориду ванадію можна описати схемою:



Тоді швидкість витрати ГПТБ можна описати рівнянням:

$$-\frac{d \text{ГП}}{dt} = k_0 \cdot [\text{ГП}]_0 + k_k \cdot [\text{ГП} \cdot \text{Кт}]_0.$$

Діючу концентрацію не зв'язаного в комплекси вільного каталізатора можна знайти з врахуванням матеріального балансу за каталізатором: $K_{T_0} = K_T + [ГП \cdot K_T] + [СП \cdot K_T]$.

Якщо $[ГП \cdot K_T] = K_1[ГП][K_T]$ і $[СП \cdot K_T] = K_2[СП][K_T]$, то

$$K_{T_0} = K_T + K_1[ГП][K_T] + K_2[СП][K_T], \text{ звідки } K_T = \frac{K_{T_0}}{1 + K_1[ГП] + K_2[СП]},$$

і початкова швидкість реакції розкладу ГПТБ повинна описуватися загальним рівнянням:

$$W_0 = k_0[ГП]_0 + \frac{k_k K_1 [ГП]_0 [K_T]_0}{1 + K_1 [ГП]_0 + K_2 [СП]_0}. \quad (1)$$

Нелінійна залежність W_0 від початкової концентрації гідропероксиду в області малих його концентрацій та перехід в лінійну залежність за вищих концентрацій може свідчити, що величина $k_1[ГП]_0$ за низьких концентрацій гідропероксиду співмірна з одиницею і зі збільшенням концентрації гідропероксиду стає значно більшою за цю величину. Тоді залежність початкової швидкості реакції від початкової концентрації гідропероксиду в області його вищих концентрацій повинна описуватись лінійною залежністю:

$$W_0 = k_0[ГП]_0 + k_k [K_T]_0. \quad (2)$$

Спорідненість каталізатора до спирту є очевидно значно вищою, ніж до гідропероксиду, оскільки навіть малі його концентрації призводять до істотного зниження швидкості реакції розкладу гідропероксиду. Тому можна прийняти, що $K_2СП \gg K_1ГП_0 + 1$. Тоді початкова швидкість реакції повинна лінійно зростати в координатах $W_0 = f(1/[СП]_0)$ згідно з рівнянням:

$$W_0 = k_0[ГП]_0 + \frac{k_k K_1 [ГП]_0}{K_2} \cdot [K_T]_0 \cdot \frac{1}{[СП]_0}, \quad (3)$$

що підтверджується експериментально (рис. 3).

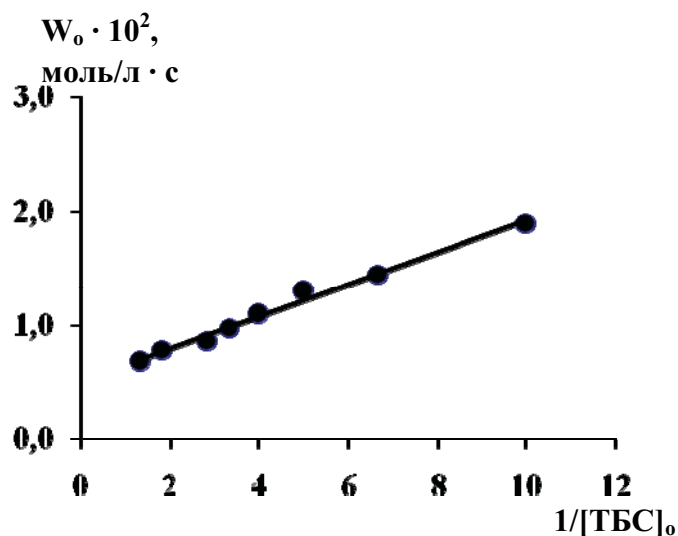


Рис. 3. Залежність початкової швидкості витрати ГПТБ в процесі розкладу ГПТБ у присутності розчинної форми каталізатора на основі бориду ванадію від оберненої початкової концентрації ТБС. $[ГПТБ]_0 = 0,5$ моль/л, $[Кт]_0 = 0,002$ моль/л, $T = 360$ К

Висновки. На основі одержаних результатів можна зробити висновок, що наявність періоду індукції на кінетичних кривих витрати гідропероксиду третбутилу (ГПТБ) в часі пов'язана з розчиненням каталізатора у реакційному середовищі і процес розкладу ГПТБ у присутності сполук на основі бориду ванадію включає утворення проміжного активного комплексу [каталізатор-гідропероксид] і неактивного комплексу [спирт-каталізатор]. Якщо комплекс [спирт-каталізатор], який є неактивним в реакції розкладу гідропероксиду виявиться активним в реакції епоксидування,

як це спостерігалось при епоксидуванні октену-1 у присутності молібденборидного каталізатора [3], то проведення реакції епоксидування у середовищі спирту може істотно підвищити селективність процесу. На це будуть спрямовані подальші наші дослідження.

1. *Макота О.І. Розклад гідропероксиду третбутилу в присутності боридів металів / О.І. Макота, М.В. Никитанчук, Ю.Б. Трач, І.Ю. Пириг // Вісник Національного університету "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2000. – № 414. – С. 44–49.* 2. *Трач Ю.Б. Каталітичний розклад гідропероксиду третбутилу в присутності боридів металів / Трач Ю.Б., Макота О.І., Никитанчук М.В. // Український хімічний журнал. – 2003. – Т. 69, № 10. – С. 99–103.* 3. *Трач Ю.Б., Никитанчук М.В., Комаренская З.М. // Кинетика и катализ. – 2004. – Т.45, №4. – С.536–539.*

УДК 546.22 + 678.028

В.Т. Яворський, З.О. Знак, Р.Р. Оленич
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

СТРУКТУРА, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНОЇ СІРКИ, ОДЕРЖАНОЇ ПІД ЧАС ПЛАЗМОХІМІЧНОГО РОЗКЛАДУ СІРКОВОДНЮ

© Яворський В.Т., Знак З.О., Оленич Р.Р. 2010

Досліджено будову, структуру та властивості полімерної сірки, одержаної конденсацією продуктів плазмохімічного розкладу сірководню в конденсаторі змішування.

Are investigated structure, structure and properties of polymeric sulphur, obtained during the condensation of the products of the plasma-chemical decomposition of hydrogen sulphide, in the condenser of the mixing

Огляд джерел літератури та постановка завдання. Одним із багатотоннажних відходів нафтопереробної, коксохімічної та газовидобувної галузей промисловості є сірководень. Його перероблення плазмохімічною дисоціацією в надвисокочастотній нерівноважній плазмі дає змогу одержати два цінні продукти: водень та полімерну сірку [1–5]. Крім того, внаслідок перероблення високотоксичного сірководню зменшується техногенне навантаження на довкілля. Водень становить основу для розвитку найсучаснішої галузі енергетики – водневої. Він є одним з найбільш високо енергетичних і водночас найчистішим в екологічному аспекті паливом.

Полімерна сірка, яка не розчиняється в жодному з відомих розчинників, утворюється за певних режимів загартування і охолодження продуктів плазмолізу сірководню [5, 6]. Вона є одним з найпоширеніших вулканізаторів каучукових композицій, без якого неможливий випуск високоякісних гумовотехнічних виробів, зокрема таких відповідальних, як авіаційні та автомобільні шини [7]. У зв'язку з цим потреби шинної галузі в ній постійно зростають [8]. Цій модифікації сірки притаманна добра радіаційна стійкість, що зумовлює можливість її використання для створення радіаційно-захисних матеріалів.

На відміну від полімерної сірки, одержаної за традиційними технологіями (із розплаву чи парів) [9, 10], структура та властивості полімерної сірки, одержаної під час охолодження продуктів плазмолізу сірководню, до теперішнього часу не вивчалися. Тому встановити функціональні властивості, а відтак встановити області застосування цієї полімерної сірки доволі складно.

Мета роботи – дослідити структуру та властивості полімерної сірки, одержаної під час охолодження продуктів плазмохімічного розкладу сірководневого газу різного складу.