

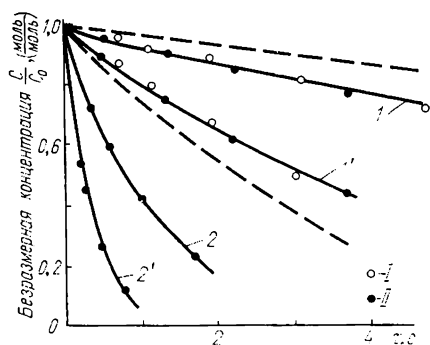
# КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ В АЛЮМИНИЕВОМ И СТАЛЬНОМ РЕАКТОРАХ

С. С. Левуш, З. П. Присяжнюк, А. М. Ковальская

Надуксусная кислота в условиях ее получения газофазным окислением ацетальдегида нестабильна. Скорость распада надкислоты в сильной степени зависит от природы и состояния поверхности реакционного сосуда [1, 2]. Выбор материала для изготовления реактора весьма важен для обеспечения высокой селективности окисления ацетальдегида до надуксусной кислоты.

Цель настоящей работы — установить кинетические зависимости ре-

Рис. 1. Кинетические кривые степени превращения надуксусной кислоты при 170 и 240° в реакторах из алюминия АД-1 (1, 2) и стали X18H10T (1', 2'). Пунктир — кинетические кривые распада в тефлоновом реакторе. Диаметр реактора 3 мм. Содержание  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  в смесл. об. %: 0,12—(I); 0,91—(II).



акции термического распада надуксусной кислоты в реакторах из металлических материалов: алюминия марки АД-1 и стали X18H10T. Эти материалы представляют интерес для аппаратного оформления промышленного процесса получения надуксусной кислоты газофазным окислением ацетальдегида [3, 4].

Методики эксперимента и анализов исходных веществ и продуктов реакции описаны ранее [5]. Эксперименты проводили в трубках диаметром 3 мм из алюминия и стали при атмосферном давлении и температуре 140—280°. Реакционные трубки перед опытами промывали органическими растворителями, пропаривали и сушили в токе инертного газа. Реактор из алюминия с целью насаживания поверхности предварительно обрабатывали при комнатной температуре 50 %-ной азотной кислотой. Газом-разбавителем паров надуксусной кислоты служил аргон. Для опытов использовали растворы ~25 % (по весу) надуксусной кислоты в ацетоне и уксусной кислоте.

Кинетические кривые расходования надкислоты при температурах 170 и 240° в реакторах из алюминия и стали представлены на рис. 1. Для сравнения приведены также данные по кинетике реакции в тефлоновом реакторе [5]. Видно, что скорость превращения надкислоты существенно зависит от природы материала реактора. Увеличение скорости реакции в реакторах из различных материалов происходит в такой последовательности: тефлон, алюминий, сталь X18H10T. Степень превращения надкислоты не зависит от ее исходной концентрации, то есть скорость реакции описывается уравнением реакции первого порядка.

Константы скоростей распада надуксусной кислоты в реакторах из алюминия и стали приведены на рис. 2 в аррениусовых координатах. Величины констант скорости для каждого реактора укладываются на две прямые линии, что характерно для реакций, протекающих по гомогенному и гетерогенному механизмам [6].

Константы скоростей гомогенной и гетерогенной стадий распада надуксусной кислоты вычисляли по методике, предложенной в [6]. Путем экстраполяции зависимости  $\lg k - \frac{1}{T}$  в низкотемпературной области в область высоких температур в первом приближении определяли

константы скорости гетерогенной составляющей, которые вычитали из суммарных значений константы в высокотемпературной области. Аналогично определяли константы скорости гетерогенной стадии реакции. Вычисленные константы использовали для повторного более точного расчета. Полученные значения констант скоростей гомогенной и гетерогенной стадии распада надуксусной кислоты в реакторах из алюминия и стали приведены на рис. 3 в аррениусовых координатах. Видно, что константы скорости гомогенной стадии реакции для реакторов из алюминия и стали в пределах ошибки эксперимента совпадают. Вычис-

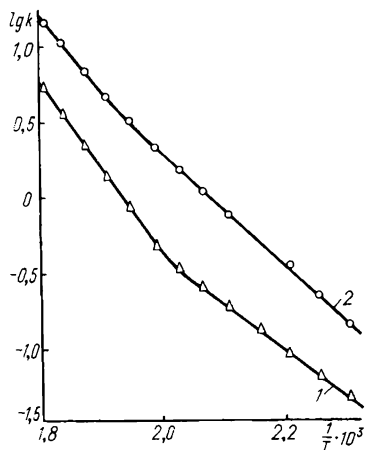


Рис. 2. Зависимость  $\lg k - 1/T$  в интервале температур 140—280°: 1 — алюминий АД-1; 2 — сталь IX18Н10Т.

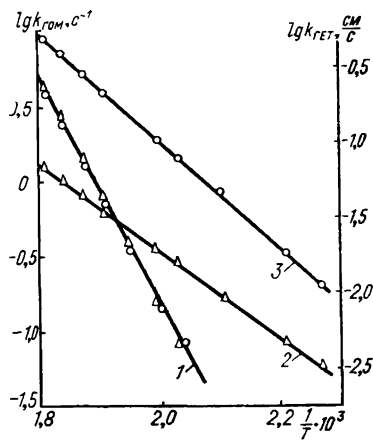


Рис. 3. Температурные зависимости константы скорости гомогенного (1) и гетерогенного (2, 3) распада надуксусной кислоты.

ленные из температурного хода констант аналитические выражения для расчета констант скоростей гомогенной стадии реакции в реакторах из алюминия и стали имеют вид (энергия активации в кДж/моль):

$$k_{Al} = 10^{14,23 \pm 1,26} \exp(-143,7 \pm 13,0/RT) (c^{-1});$$

$$k_{ст} = 10^{13,84 \pm 1,19} \exp(-139,9 \pm 12,5/RT) (c^{-1}).$$

Ранее независимым путем с использованием реакторов различных диаметров было получено аналогичное выражение для константы скорости гомогенной стадии реакции превращения надуксусной кислоты в тefлоновом реакторе [5]. Аналитические выражения для расчета константы скорости гетерогенного распада надкислоты на алюминиевых и стальных поверхностях описываются выражениями:

$$k_{Al} = 10^{4,18 \pm 0,18} \frac{S}{V} \exp(-56,5 \pm 5,0/RT) (c^{-1});$$

$$k_{ст} = 10^{5,98 \pm 0,54} \frac{S}{V} \exp(-68,5 \pm 5,4/RT) (c^{-1}).$$

Полученные результаты свидетельствуют, что разница в скоростях реакции термического превращения надуксусной кислоты в реакторах из различных материалов обуславливается различной величиной скорости гетерогенной реакции. Скорость гомогенной реакции превращения надкислоты в реакторах из различных материалов практически одинакова. Значение энергии активации гомогенной реакции распада надуксусной кислоты совпадает с величиной разрыва связи  $-O-O-$  в перекисных соединениях [7, 8], величина предэкспоненциального множителя соответствует частоте колебаний по разрываемой связи [9, 10].

1. Багдасарян Г. О., Варданян Н. А., Налбандян А. Б. Исследование кинетики гетерогенного радикального распада надуксусной кислоты в газовой фазе.— Докл. АН СССР, 1975, 224, № 2, с. 359—363.
2. Распад надуксусной кислоты на металлических катализаторах / Г. О. Багдасарян, Е. Г. Гарибян, Н. А. Варданян, А. Б. Налбандян.— Арм. хим. журн., 1977, 30, № 6, с. 447—451.
3. Хуго Ф. Получение надуксусной кислоты парофазным окислением ацетальдегида.— Кагаку когё, 1970, 21, № 8, с. 1059—1063.
4. Пат. 3192256 (США). Process for making peracids by the oxidation of aldehydes / Л. Т. Mc Lean, А. L. Stenzenberger, S. P. Cooly, W. E. Taylor.— Оpubл. 3.06.65.
5. Кинетика термического распада надуксусной кислоты в газовой фазе / С. С. Левуш, З. П. Присяжнюк, В. У. Шевчук, И. А. Гарбузюк.— Кинетика и катализ, 1975, 16, № 1, с. 26.
6. Налбандян А. Б., Манташян А. А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях.— Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1975.— 50 с.
7. Потемская А. П., Кругляк Ю. А. Электронная структура и реакционная способность пероксомоноугольной и пероксомоноуксусной кислот.— Укр. хим. журн., 1971, 37, № 4, с. 303—308.
8. Kirk A. D., Knox J. H. The pyrolysis of alkyl hydroperoxides in the gas-phase.— Trans Faraday Soc., 1960, N 11, p. 1296—1303.
9. Шамб У., Сеттерфилд У., Вентворс Р. Перекись водорода.— М.: Изд-во иностр. лит., 1958.— 304 с.
10. Hoare D. E., Protheroc J. B., Walsh A. D. The thermal decomposition of hydrogen peroxide vapor.— Trans. Faraday Soc., 1959, 55, N 4, p. 548—557.

Поступила  
04.01.83

В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «НАУКОВА ДУМКА» В 1983 г. ВЫЙДЕТ КНИГА:

### **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ И ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ:**

**Сб. науч. тр.—12 л.—1 р. 80 к.**

Освещены некоторые особенности электролиза ионных расплавов, их строения, кинетики и механизма электродных реакций в расплавленных гидроокисях, нитратах, серосодержащих расплавах, системах полупроводник—ионный расплав. Рассматриваются вопросы выделения некоторых металлов (германий, медь) из расплавленных солей, физико-химические свойства ионных расплавов и диаграммы состояния многокомпонентных систем.

Для научных работников, инженеров, аспирантов и студентов, интересующихся вопросами физической химии ионных расплавов.

Предварительные заказы на издание принимает книжный магазин издательства «Наукова думка» (252001 Киев 1, ул. Кирова, 4), который высылает книги иногородним заказчикам наложенным платежом.