

9. Houston P. L., Nowak A. V., Steinfeld J. I. Infrared double resonance in boron trichloride.— J. Chem. Phys., 1973, 58, N 8, p. 3373—3380.
10. Кинетика пороговой люминесценции и просветления в газах SF₆ и BCl₃, возбуждаемых резонансным излучением CO₂-лазера / А. Н. Ораевский, А. В. Панкратов, А. Н. Скачков, Г. В. Шмерлинг.— Квантовая электроника, 1975, 2, № 8, с. 1725—1730
11. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В. И. Кондратьева.— М.: Наука, 1974.—351 с.
12. Молекулярные постоянные неорганических веществ / Под ред. К. С. Краснова.— Л.: Химия, 1979.—444 с.
13. Кондратьев В. И. Константы скорости газофазных реакций.— М.: Наука, 1970.—351 с.
14. Исследование колебательных уровней молекулы N¹⁴H₃ излучением CO₂-лазера / Р. В. Амбарцумян, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров и др.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1973, 64, № 3, с. 771—784.
15. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей.— Л.: Химия, 1971.—702 с.
16. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей.— М.: Наука, 1972.—720 с.
17. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. И. К. Кикоина.— М.: Атомиздат, 1976.—1006 с.
18. Chou P., Raw C. J. G. Thermal conductivities of some polyatomic gases at moderately high temperatures.— J. Chem. Phys., 1966, 45, N 5, p. 1413—1417.
19. Курс физической химии / Под ред. Я. И. Герасимова.— М.: Химия, 1973.—Т. 2. 623 с.
20. Häger J., Krieger W., Rüegg T. Vibrational relaxation of ethylene excited with a parametric oscillator.— In: Laser induced processes in molecules / Ed. K. L. Kompa and S. D. Smith. Springer—Verlag, 1979, p. 333—335.
21. Волоков С. В. Перспективы развития высокотемпературной неорганической и координационной химии.— Теорет. и эксперим. химия, 1982, 18, № 1, с. 3—7.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

Поступила
8 апреля 1982 г.

УДК [547.281.3:542.943]:541.127

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИОНОВОГО АЛЬДЕГИДА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

С. С. Левуш, Б. М. Голова, В. А. Брюховецкий

Надпропионовая кислота применяется как специфический окислитель при получении оксидов олефинов, в частности оксида пропилена [1, 2]. Для получения надпропионовой кислоты может быть использован процесс окисления пропионowego альдегида [3—6].

В настоящей работе изучена реакция окисления пропионowego альдегида в газовой фазе. Исследования проводили по струевой методике в интервале 160—190° при атмосферном давлении в условиях, близких к изотермическим. Реактор представлял собой тефлоновую трубку диаметром 6 мм и длиной 14 м, помещенную в металлический кожух, по которому прокачивали теплоноситель из термостата. Точность регулировки температуры составляла $\pm 0,5^\circ$. Пропионовый альдегид дозировали, продувая азот через колбу с кипящим альдегидом, снабженную обратным холодильником, термостатированным с точностью $\pm 0,1^\circ$. Концентрацию альдегида рассчитывали по упругости насыщенных паров.

Надпропионовую и пропионовую кислоты абсорбировали из реакционного газа водным раствором KI и определяли по методике, описанной в работе [7]. Содержание CO₂, CO, CH₄, C₂H₆, O₂ в реакционном газе определяли хроматографически. Для окисления использовали смеси, содержащие 30, 60 и 80 об.% пропионowego альдегида и 4 или 8 об.% кислорода. Основные опыты были проведены с использованием смеси, содержащей 60 об.% пропионowego альдегида и 8 об.% кислорода. Применение более высоких концентраций кислорода в богатых альдегидом смесях было затруднено вследствие их самовоспламенения. В предварительных опытах было установлено, что скорость процесса окисления и селективность реакции образования надкислоты

существенно зависят от природы поверхности реактора и ее чистоты. Лучшие результаты по селективности были получены в тефлоновом реакторе после тщательной его подготовки (промывка горячей серной кислотой или хромовой смесью, ацетоном, пропарка водяным паром). Отдельные опыты были проведены в тефлоновой трубке диаметром 12,8 мм. Заметной разницы в кинетике процесса окисления и селективности образования надкислоты в реакторах различных диаметров не наблюдалось.

Основными продуктами окисления пропионового альдегида в газовой фазе в интервале температур 160—190° были надпропионовая и пропионовая кислоты, CO_2 , CO . В незначительных количествах образовывались этан и метан. Баланс по углероду с учетом анализируемых продуктов сводился до 80—90 %. Расхождение баланса увеличивалось с ростом времени реакции и практически не зависело в исследованном интервале от температуры.

На рис. 1 приведены кинетические кривые превращения кислорода и накопления надпропионовой и пропионовой кислот при 160°. Кинетика расходования кислорода имеет явно выраженный автокаталитический характер. После выхода из индукционного периода, который при 160° составлял несколько секунд, скорость расходования кислорода до высоких глубин превращения практически не менялась. По-видимому, на этом участке протекания процесса падение скорости реакции окисления вследствие расходования кислорода (альдегид в смеси находился в большом избытке и изменением его концентрации можно было пренебречь) компенсировалось увеличением иницирующего влияния на процесс надкислоты, концентрация которой в реакционной смеси по мере расходования кислорода возрастала.

Кинетика накопления надкислоты характерна для промежуточного продукта окисления. Пропионовая кислота образовывалась в количестве 20—30 % от надкислоты. Мольное соотношение кислоты и надкислоты по ходу процесса в исследованном интервале температур и времени реакции росло от 0,2 до 0,3. Пропионовая кислота присутствовала в продуктах реакции в самом начальном периоде окисления. В связи с этим можно предположить, что образование пропионовой кислоты в значительной степени происходило непосредственно из пропионового альдегида, параллельно с надкислотой. Окислы углерода (в основном CO_2), этан и метан образовывались в заметных количествах лишь при большой глубине реакции, когда в реакционном газе устанавливалась значительная концентрация надкислоты, что свидетельствует о преимущественном образовании этих продуктов в результате протекания вторичных реакций распада надпропионовой кислоты.

Селективность процесса по надкислоте при 160° составляла 60—70 % и уменьшалась по ходу процесса (см. рис. 1). В исследуемом интервале температур она заметно не менялась.

Влияние концентрации пропионового альдегида на скорость реакции окисления исследовали с использованием смесей, содержащих 8 об.% кислорода и 30, 60 и 80 об.% альдегида. Кинетические кривые расходования кислорода при 190° для этих смесей приведены на рис. 2. Скорость расходования кислорода возрастала с увеличением концентрации пропионового альдегида в смеси. Порядок реакции по альдегиду в развившемся процессе, рассчитанный из зависимости максимальной скорости расходования кислорода от концентрации альдегида в смеси в логарифмических координатах, близок к 1,5 (рис. 3).

Порядок реакции по кислороду определяли из кинетических данных, полученных при окислении смесей с одинаковой концентрацией альдегида (60 об.%) и различной концентрацией кислорода (см. рис. 2, кривые 2, 4). Видно, что скорость реакции различна при разных концентрациях кислорода. Характер кинетических кривых расходования кислорода при этом не меняется. Величины скорости реакции определяли из наклона участка кинетических кривых, где наблюдалось примерное постоянство скорости процесса окисления. Для смеси с ис-

ходной концентрацией кислорода 4 об.% скорость процесса расходования кислорода при 190° равнялась $3,2 \cdot 10^{-8}$ моль/см³·с, для смеси с исходным кислородом 8 об.% — $6,3 \cdot 10^{-8}$ моль/см³·с. Полученные результаты показывают, что порядок реакции по кислороду близок к 1.

Таким образом, кинетика реакции расходования кислорода в развившемся процессе окисления пропионового альдегида в богатых го-

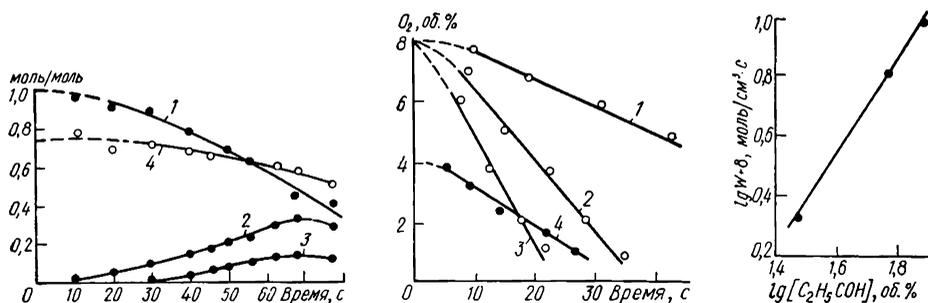


Рис. 1. Степень превращения кислорода (1), выход надпропионовой (2) и пропионовой кислоты (3) по отношению к исходному кислороду и выход надпропионовой кислоты по отношению к прореагировавшему кислороду (4) при 160° (исходная смесь: 60 об. % альдегида, 8 об. % O₂, остальное — N₂).

Рис. 2. Кинетика превращения кислорода при 190° для смесей, содержащих 30 (1), 60 (2, 4), 80 об. % пропионового альдегида (3) и кислорода 8 (1—3) и 4 об. % (4).

Рис. 3. Зависимость скорости расходования кислорода от концентрации альдегида в логарифмических координатах ($t=190^\circ$, начальная концентрация O₂—8 об. %, альдегида—60).

рючим смесях описывается выражением $W = k[O_2]_0[C_2H_5COH]^{1,5}$. Энергию активации для брутто-процесса окисления и предэкспоненциальный множитель для эффективной константы скорости определяли из зависимости скорости расходования кислорода от температуры в аррениусовских координатах. Аналитическое выражение для брутто-константы скорости процесса окисления в смесях, богатых альдегидом:

$$k = 10^{11,575 \pm 0,5} \exp(-57000 \pm 3800/RT) \text{ (см}^3/\text{моль)}^{1,5} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Используя уравнения для скорости реакции и эффективной константы скорости, можно рассчитать степень превращения пропионового альдегида в практически важном диапазоне исходных реагентов.

Полученные результаты свидетельствуют, что общая картина скорости реакции окисления пропионового альдегида такая же, как и для уксусного [8]. Однако величина скорости реакции окисления пропионового альдегида в сравнимых условиях в 3,0—3,5 раза ниже. Существенно ниже и селективность реакции образования надкислоты — всего 65—70 % (при окислении уксусного альдегида 90—95 % [8]).

1. Пат. 2519298 (ФРГ). Способ получения окиси пропилена / Güntz Prescher et al.— Оpubл. 11.11.76.
2. Пат. 2519297 (ФРГ). Способ получения пропиленоксида / Güntz Prescher et al.— Оpubл. 15.05.1981.
3. Пат. 3502715 (США). Method for producing and stabilizing percarboxylic acid / Ihoue Goro, Tanaka Kusego, Kobayashi Tokashi.— Оpubл. 24.03.70.
4. Пат. 3192256 (США). Praccs for making peracids by the oxidation of aldehydes / MacLean Alexander F., Stautzenberger Adin L.— Оpubл. 29.06.65.
5. Пат. 4835051 (Япония). Способ получения низших надкислот алифатического ряда / Имамура Дзюити, Ота Тёдзин.— Оpubл. 25.10.73.
6. Пат. 4840332 (Япония). Получение низших алифатических надкислот / Имамура Дзюити, Андо Мориясу, Ота Тёдзин и др.— Оpubл. 30.11.73.
7. Havel S. Příprava kyseliny peroctové oxidací acetaldehydu kyslíkem.— Chemický PRUMYSL., 1965, 15(40) s. 68—73.
8. Кинетика газофазного окисления ацетальдегида до надуксусной кислоты / В. А. Брюховецкий, С. С. Левуш, Ф. Б. Моин, В. У. Шевчук.— Кинетика и катализ, 1976, 17, вып. 5, с. 1130—1133.

Поступила
29 марта 1982 г.