

β – кут нахилу експериментальної прямої до вісі $1/T$.

Таким чином, було отримано значення енергії активації, яке склало ≈ 30 кДж/моль. Це значення відповідає умовам першого порядку реакції та вказує на дифузійну область перебігу даного процесу.

Продовження отриманої графічної залежності (рис. 3) до перетину з оссю у при $1/T = 0$ дало можливість графічно визначити предекспонійний множник. В даному випадку воно склало $k_0 = 1,701 \text{ с}^{-1}$.

Висновки

Наявність кутової точки на графіку функції $\Delta G = f(T)$ (рис. 1) відповідає тій температурі (при атмосферному тиску), при якій реакція відновлення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ гексаметилентетраміном в результаті сублімації останнього переходить з твердої фази в газову. Встановлені кінетичні параметри даного процесу: $E_{\text{акт}} = 30$ кДж/моль, k за температури 583 К дорівнює $k = 0,002762 \text{ с}^{-1}$, а предекспоненційний множник $k_0 = 1,701 \text{ с}^{-1}$. Даний процес має перший порядок та перебігає у дифузійній області.

Список літератури: 1. Булгаков Н. Н. О природе каталитического действия продукта при восстановлении окислов металлов / Булгаков Н. Н., Болдырев В. В. // Кинетика и катализ, 1973. – Т.14. – № 6. С 1402-1405. 2. Байбов В. В. Закономерности восстановления никеля водородом / В. В. Байбов, М. Г. Крашенинников, С. И. Филиппов // Известия ВУЗов. Черная металлургия, 1964. № 1. С. 13-19. 3. Катаяма Хидэси Восстановление окислов никеля в жидком шлаке с помощью водорода / Катаяма Хидэси, Тагути Сэйси, Цутія Нобуи, Окабэ Кедзи // Tetsu to hagane, J. Iron and Steel Inst. Jap., 1978. V. 64. № 11. P. 12. 4. Байков А. А. Восстановление окислов твердым углеродом / Байков А.А., Тумарев А. С. // Известия АН СССР. ОТН, 1967. № 1. С. 25-45. 5. Герасимов Я. И. Химическая термодинамика в цветной металлургии / Я.И. Герасимов, А.Н. Крестовников, А.С. Шахов. – М.: Металлургиздат, 1961. Т 2. 6. Ванюков А. В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья / А.В. Ванюков, Н.И. Уткин. – Челябинск: Металлургия, 1988.–432 с. 7. Merzhanov A.G. // Ceram. Intern. 1995. V. 21. P. 371/ 8. Куликов И. С. Термодинамика оксидов: справ. изд. / И.С. Куликов. – М.: Металлургия, 1986. – 137 с. 9. Продан Е. А. Неорганическая топохимия / Е. А. Продан. – Минск : Наука и техника, 1986. – 134 с.

Надійшла до редколегії 20.11.2012

УДК 666.29.022:546.74

Визначення кінетичних параметрів процесу термохімічного відновлення сполук нікелю (II) / В. О. Лобойко А. М. Бутенко, Г. О. Юрченко // Вісник НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХП», – 2012. - № 66 (972). – С. 91-93. – Бібліогр.: 9 назв.

Проведены исследования кинетики процесса термохимического восстановления никель (II) гидроксида твердым комплексным восстановителем.

Ключевые слова: никель, порошок, кинетика, гексамаэтилентетрамин.

The investigations of the kinetics of thermochemical reduction nickel (II) hydroxide complex solid reductant.

Keywords: nickel, a powder, kinetics, Methenamine (INN).

УДК 541.127: 542.943

А. Г. ГАЛСТЯН, канд. хім. наук, доц., декан, Східноукраїнський національний університет ім. В.Дала Інститут хімічних технологій, Рубіжне

КІНЕТИКА ТА ПРОДУКТИ ОКИСНЕННЯ 3-АМІНОТОЛУЕНУ ОЗОНОМ У РІДКІЙ ФАЗІ

Вивчено рідиннофазне окиснення 3-амінотолуену озоном в оцтовому ангідриді в присутності

© А. Г. ГАЛСТЯН, 2012

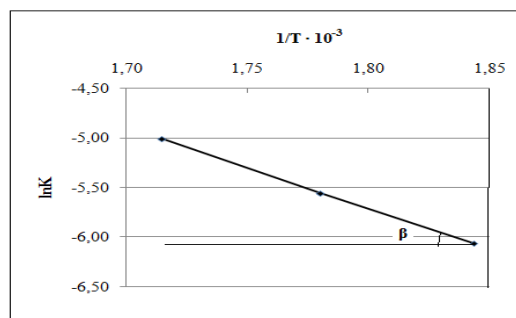


Рис. 3 – Залежність $\ln k$ від $1/T$

сульфатної кислоти. Показано, що в цих умовах окиснення перебігає переважно за ароматичним кільцем субстрату з утворенням аліфатичних пероксидів (72.0%). Серед продуктів окиснення за метильною групою ідентифіковано 3-ацетиламінобензилацетат (6.5%) та 3-ацетиламінобензилідендіацетат (19.5%)

Ключові слова: окиснення, 3-амінотолуен, озон, сульфатна кислота.

Вступ

У роботах [1,2] було показано, що в оцтовій кислоті озонування амінотолуенів перебігає, в основному, за аміногрупою з утворенням смолоподібних сполук, толухінону та нітросполук. Попереднє ацилювання субстрату дозволяє захистити аміногрупу від дії озону і спрямувати процес окиснення в присутності певних каталізаторів переважно за метильною групою з утворення відповідних ацетиламінобензойних кислот. Виділити в цих умовах в якості кінцевих продуктів окиснення ацетиламінобензилові спирти і ацетиламінобензальдегіди неможливо за їх високу реакційну здатність. На нашу думку, це може статися в присутності у системі стоп-реагенту, наприклад, оцтового ангідриду, який є сильним ацилюючим агентом [3], спроможним перетворювати проміжні продукти – відповідні ароматичний спирт і альдегід, в момент їх появи в системі, у стійкі до дії озону сполуки.

Мета роботи

Метою даної роботи є дослідження кінетики і продуктів окиснення 3-амінотолуену озонотропною сумішшю у розчині стоп-реагенту - оцтового ангідриду, в присутності мінеральної кислоти.

Методика експериментів

Кінетику окиснення 3-амінотолуену в оцтовому ангідриді досліджували за методикою, описаною у [2]. Концентрацію 3-ацетиламінотолуену і продуктів його подальшого перетворення у розчині визначали методом газорідної хроматографії на хроматографі з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 3м і діаметром 4мм, заповненою носієм „Інертон AW-DMCS”, обробленим 10% розчином NaOH та нанесеною нерухомою фазою “Апіезон L” у кількості 10% від маси носія, за наступних умов: температура термостату – за програмою 100-240 °С за 15 хв; швидкість газу носія (азот) – 1.8; водню – 1.8; повітря – 18 л/год. В якості внутрішнього стандарту використовували нітробензен. Продукти пероксидного характеру визначали йодометричним методом. Константи швидкості реакції озону з 3-ацетиламінотолуеном і продуктами його окиснення розраховували за методикою, приведеною у [4].

Обговорення результатів

3-Амінотолуен в оцтовому ангідриді швидко ацилюється вже в процесі приготування розчину для окиснення і тому реагує з озоном як 3-ацетиламінотолуен (рис.1) [3].

При температурі 20°C молекулярний кисень окиснює 3-ацетиламінотолуен в оцтовому ангідриді надзвичайно повільно: після 6 год. реакції концентрація субстрату зменшується лише на 6%, продукти окиснення в системі з'являються у слідових кількостях. Проте в умовах дослідів 3-ацетиламінотолуен швидко окиснюється озонотропною сумішшю: при 20°C переважно утворюються стійкі до дії озону пероксидні сполуки (72.0%) і, в значно менших кількостях, продукти окиснення за метильною групою, склад яких змінюється в залежності від наявності сульфатної кислоти – каталізатора ацилювання [3]. У відсутності мінеральної кислоти метильна група переважно перетворюється у 3-ацетиламінобензилацетат (3.2%), 3-ацетиламінобензилідендіацетат (8.9%) та 3-ацетиламінобензойну кислоту (15.0%), причому продукти утворюються послідовно (табл.1). В присутності каталітичних добавок сульфатної кислоти у системі накопичується 3-ацетиламінобензилацетат (6.5%)

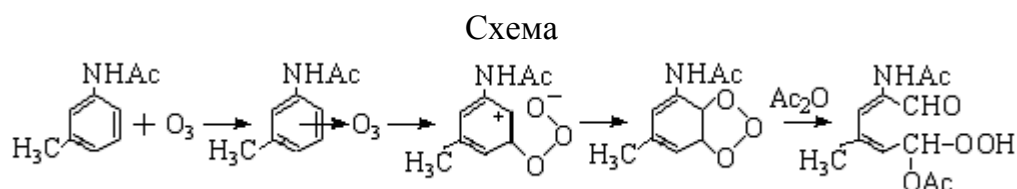
та 4-ацетиламінобензилідендіацетат (19.5%) (табл.1). 3-Ацетиламінобензойна кислота з'являється у системі лише після вичерпного окиснення субстрату.

Таблиця 1 – Вплив сульфатної кислоти на склад продуктів окиснення 3-ацетиламінотолуолу при температурі 20⁰С; [ArCH₃]₀ = 0.4; [O₃]₀ = 4 · 10⁻⁴ моль/л; об'єм розчина 0.03 л.

[H ₂ SO ₄], моль/л	Продукти окиснення 3-ацетиламінотолуолу, %				
	Пероксиди	3-ацетил-амінобензил-ацетат	3-ацетил-амінобензилідендіацетат	3-ацетиламіно-бензойна кислота	Неідентифіковані продукти
-	72.0	3.2	8.9	15.0	0.9
0.8	72.0	6.5	19.5	-	2.0

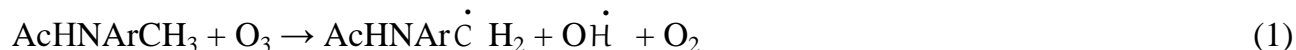
Щодо пероксидів, утворених у системі, необхідно зауважити їх досить високу стійкість до дії озону, що сприяє їх накопиченню з високим виходом (табл.1). Вони добре розчиняються в оцтовій кислоті і оцтовому ангідриді, з високою швидкістю реагують з йодидом калію, при цьому на протязі 1 години і 24 годин утворюється одна і та ж кількість молекулярного йоду, яка відповідає одній гідропероксидній групі. Цей факт, а також стехіометричний коефіцієнт за озоном (при 20⁰С $n = \Delta O_3 / \Delta ArCH_3 \approx 1$) дозволяють припустити, що кінцевий продукт окиснення 3-ацетиламінотолуолу за ароматичним кільцем містить одну гідропероксидну групу.

Відповідно до [5,6], при таких витратах озону їх утворення може перебігати за схемою:



Отримані пероксиди при кімнатній температурі досить стійкі, термічний розклад їх стає помітним лише при температурах вище 30⁰С. З підвищенням температури швидкість термічної деструкції зростає, в системі з'являються аліфатичні спирти, альдегіди та кислоти [7].

Таким чином, отримані експериментальні дані свідчать про окиснення 3-ацетиламінотолуолу озоном в оцтовому ангідриді за двома напрямками:



При цьому, переважною є реакція (2).

Швидкість, селективність і склад продуктів озонування 3-ацетиламінотолуолу в оцтовому ангідриді залежать від температури (рис.2). З її ростом вміст пероксидів стає меншим (рис.2б), це можна пояснити їхньою термічною нестабільністю. Вихід 3-ацетиламінобензилідендіацетату теж знижується (рис.2в), але зростає вміст відповідної бензойної кислоти (рис.2г), що підтверджує послідовне утворення продуктів реакції і зростання реакційної здатності ацильованого альдегіду з ростом температури.

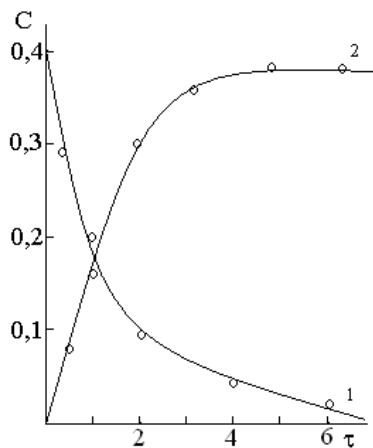


Рис.1 – Залежність концентрації ароматичних сполук (С, моль/л) від часу (τ, час) при ацилюванні 3-амінотолуолу оцтовим ангідридом при 20⁰С: 1 - витрата 3-амінотолуолу, 2 - нагромадження 3-ацетиламінотолуолу

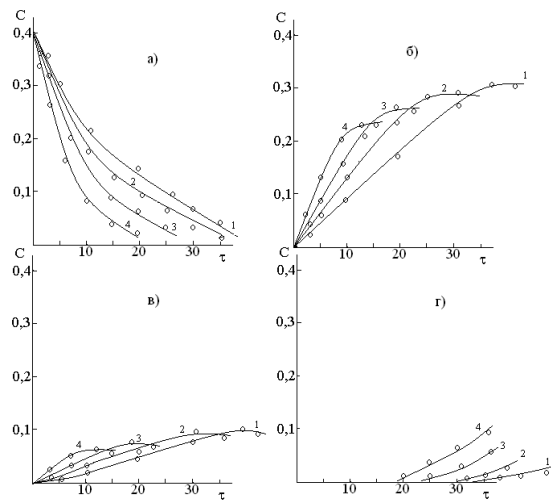


Рис.2 – Залежність концентрації ароматичних сполук (С, моль/л) від часу (τ, час) при окисненні 3-ацетиламінотолуену озonom в оцтовому ангідриді при різних температурах: 1- 10⁰С; 2- 20⁰С; 3- 30⁰С; 4 – 40⁰С [ArCH₃]₀ = 0.4; [O₃]₀ = 4 · 10⁻⁴ моль/л; [H₂SO₄]₀ = 0.8 моль/л; а) – витрата 3-ацетиламінотолуену; б) – нагромадження пероксидів; в) - нагромадження 3-ацетиламінобензилідендіацетату; г) - нагромадження 3-ацетиламінобензойної кислоти.

Роль сульфатної кислоти, як каталізатора ацилювання показана на рис.3. Зміна її концентрації не впливає на швидкість та селективність окиснення 3-ацетиламінотолуолу, проте впливає на склад продуктів реакції. По мірі збільшення в системі концентрації сульфатної кислоти зростає вміст 3-ацетиламінобензилідендіацетату, а вихід 3-ацетиламінобензойної кислоти є максимальним у відсутності мінеральної кислоти (рис.3), оскільки ацилювання 3-ацетиламінобензальдегіду в цих умовах сповільнюється і він досить швидко перетворюється у 3-ацетиламінобензойну кислоту. Реакція озону з 3-амінотолуеном оцтовому ангідриді при температурах до 30⁰С має перший порядок по реагентах:

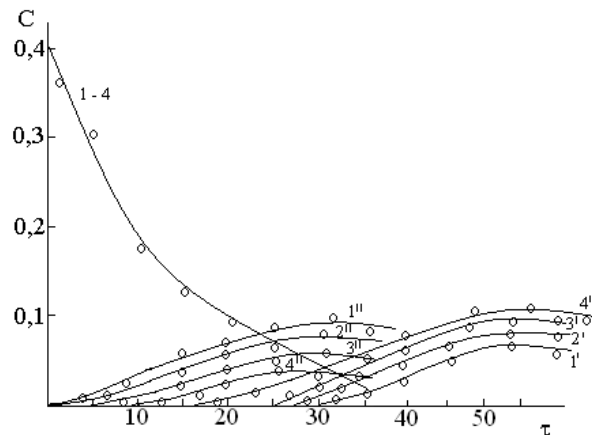


Рис. 3 – Залежність концентрації ароматичних сполук (С, моль/л) від часу (τ, час)) при окисненні 3-ацетиламінотолуену озonom в оцтовому ангідриді при різній концентрації сульфатної кислоти: 1 - 0.8 ; 2 – 0.6; 3 – 0.4; 4 – 0.2 моль/л . Позначки без штриху – витрачання 3-ацетиламінотолуену, позначки зі штрихом – нагромадження 3-ацетиламінобензойної кислоти; позначки з подвійним штрихом – нагромадження 3-ацетиламінобензилідендіацетату

$$r_{\text{еф}} = k_{\text{еф}} [\text{ArCH}_3]_0 [\text{O}_3]_0 \quad (3)$$

Стехіометричний коефіцієнт за озonom не залежить від концентрації реагуючих речовин і близький до 1 (табл.2). Стехіометричний коефіцієнт визначався за співвідношенням $n = \Delta\text{O}_3 / \Delta\text{ArCH}_3$, де ΔO_3 і ΔArCH_3 витрати озону та 3-амінотолуену за 60 хв. у молях.

При температурах вище 30⁰С ефективна константа швидкості витрати озону в умовах дослідів лінійно залежить від $([O_3]_0 / [ArCH_3]_0)^{0,5}$. Відповідно до даних рис.4

$$k_{\text{еф}} = k' + k''([O_3]_0 / [ArCH_3]_0)^{0,5} \quad (5)$$

$$a \quad r_{\text{еф}} = k' [ArCH_3]_0 [O_3]_0 + k'' [ArCH_3]_0^{1,5} [O_3]_0^{0,5} \quad (6)$$

де k' і k'' - експериментальні параметри, залежні від температури.

Таблиця 2 – Залежність стехіометричного коефіцієнта озону від концентрації реагуючих речовин при різних температурах

t, ⁰ С	$([O_3]_0 / [ArCH_3]_0)^{0,5} \cdot 10^2$	$n = \Delta[O_3] / \Delta[ArCH_3]$
30	0.5	1.12
	1.8	1.22
	2.7	1.21
	3.6	1.22
40	0.5	1.98
	1.8	2.15
	2.7	2.70
	3.6	3.37
50	0.4	3.67
	1.0	4.10
	1.5	4.78
	2.3	5.80

Складові виразу (5) для швидкості витрати озону свідчать про те, що в умовах дослідів озон витрачається одночасно за неланцюговим іонно-радикальним (реакції 1 і 2) і ланцюговим радикальним механізмом [8]:

$$r''_{\text{оз}} = k'' [ArCH_3]_0^{1,5} [O_3]_0^{0,5} \quad (7)$$

Вираз (6) є типовим для швидкості витрати реагенту, у даному випадку озону, який приймає участь у лімітуючій стадії продовження ланцюгу і стадії його квадратичного обриву [8] ($r_{\text{оз}} = k'' [O_3]_0 r_1^{0,5}$, де $r_1 \sim [ArCH_3]_0 [O_3]_0$ – швидкість ініціювання процесу). На наявність ланцюгового механізму при температурі вище 30⁰С також вказує залежність величини стехіометричного коефіцієнта озону від концентрації реагуючих речовин (табл.2).

Неланцюгове окиснення 3-ацетиламінотолуену вказує на те, що озон витрачається за ланцюговим механізмом в реакції не з субстратом, а з іншими сполуками, вірогідніше за все, з продуктами термічного розкладу пероксидів. У зв'язку з цим, звертає на себе увагу той факт, що температура, з якої починається ланцюгове витрачання озону співпадає з початком термічної деструкції пероксидів. Це може свідчити про те, що ланцюгове витрачання озону є результатом його реакції з низькомолекулярними

кисневмісними сполуками - продуктами термічного розкладу пероксидів, наприклад, аліфатичними альдегідами, які, як правило, окиснюються за ланцюговим механізмом [8].

Висновки

Таким чином, показано, що у розчині оцтового ангідриду 3-амінотолуен реагує з озоном як 3-ацетиламінотолуен. Цей факт пояснюється високою швидкістю ацилювання

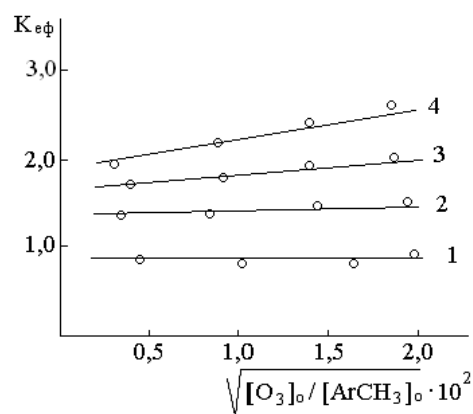


Рис. 4 – Залежність ефективної константи швидкості від початкової концентрації озону і 3-ацетиламінотолуену при температурах 20 (1), 30 (2), 40 (3), 50⁰С (4)

оцтовим ангідридом. В присутності сульфатної кислоти реакція з озоном переважно перебігає за ароматичним кільцем з утворенням аліфатичних пероксидів. Окиснення за метильною групою призупиняється на стадії утворення 3-ацетиламінобензилового спирту (6.5%) і 3-ацетиламінобензальдегіду (19.5%). Окиснення 3-амінотолуену озоном в оцтовому ангідриді перебігає за іонно-радикальним механізмом, відповідно до якого 3-ацетиламінотолуен окиснюється за неланцюговим механізмом, а озон витрачається за двома механізмами: при температурі до 30⁰С переважним є неланцюгове витрачання його в реакції з субстратом, а при підвищених температурах стає помітним ланцюгове витрачання озону в реакції з продуктами термічної деструкції пероксидів.

Список літератури: 1. Галстян А. Г. Окисление 4-аминотолуола озоном в растворе уксусной кислоты [Текст] / А. Г. Галстян, А. С. Бушуев, Р. Н. Соломянный // Журн. прикл. хим. - 2008. – Т. 81. – Вып. 7. – С. 1120 – 1123. 2. Галстян А. Г. Кінетика окиснення 4-амінотолуолу озоном у рідкій фазі [Текст] / А. Г. Галстян, А. С. Бушуев, Р. М. Соломяний, Г. А. Галстян // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74. – № 7. – С. 57-61. 3. Ингольд К. Теоретические основы органической химии [Текст] / К. Ингольд. - М.: Мир, 1973. – 1054с. 4. Седых А. А. Окисление п-крезола озоном в уксусном ангидриде [Текст] / А. А. Седых, А. Г. Галстян // Журн. прикл. хим. - 2006. - Т. 79 - № 1. - С. 125-128. 5. Разумовський С. Д. Озон та його реакції з аліфатичними сполуками [Текст] / С. Д. Разумовський, Г. А. Галстян, М. Ф. Тюпало. – Луганськ: СУДУ, 2000. - 318с. 6. Bailey P. S. Ozonation in organic chemistry. Nonolefinic Compounds [Text] / P. S. Bailey. - New-York; London: Academic Press, 1982. – Vol. 2. – 497p. 7. Эмануэль Н.М. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления [Текст] / Н.М. Эмануэль. - М.: Химия, 1969. – 496с. 8. Комиссаров В. Д., Комиссарова И. Н., Фаррахова Г. К., Денисов Е. Т. Цепное разложение озона в системе CH₃CHO-O₃-O₂ [Текст] / В. Д. Комиссаров, И. Н. Комиссарова, Г. К. Фаррахова, Е. Т. Денисов // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1979. - № 6. - С. 1205-1212.

Надійшла до редколегії 20.11.2012

УДК 541.127: 542.943

Кінетика та продукти окиснення 3-амінотолуену озоном у рідкій фазі/ А. Г. Галстян // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПІ», – 2012. - № 66 (972). – С. 93-98. – Бібліогр.: назв.

Изучено жидкофазное окисление 3-аминотолуола озоном в уксусном ангидриде в присутствии серной кислоты. Показано, что в этих условиях окисление протекает преимущественно по ароматическому кольцу субстрата с образованием алифатических пероксидов (72.0%). Среди продуктов окисления по метильной группе идентифицированы 3-ацетиламинобензилацетат (6.5%) и 3-ацетиламинобензилидендиацетат (19.5%).

Ключевые слова: окисление, 3-аминотолуол, озон, серная кислота.

Studied the liquid phase oxidation of 3-aminotoluene with ozone in acetic anhydride in the presence of sulfuric acid. It is shown that in these conditions the oxidation takes place mainly on the aromatic ring of the substrate to form aliphatic peroxides (72.0%). The products of oxidation of the methyl group identified 3-aceticaminobenzylacetat (6.5%) and 3-aceticaminobenzylidiacetat (19.5%).

Keywords: oxidation, 3-aminotoluene, ozone, sulfuric acid.

УДК 656.11

О. В. ДЕНИСЕНКО, канд. техн. наук, доц., ХНАДУ, Харків;

Н. С. БУБИНІНА, магістр, ХНАДУ, Харків

АНАЛІЗ ОСНОВНИХ ПІДХОДІВ ДО ОЦІНКИ ПРОПУСКНОЇ ЗДАТНОСТІ ВУЛИЧНО-ДОРОЖНЬОЇ МЕРЕЖІ

Визначено основні методи та підходи до оцінки пропускної здатності вулично-дорожньої мережі. Проведено аналіз цільових функцій, обмежень існуючих моделей оцінки пропускної здатності вулично-дорожньої мережі та особливостей їх використання для різних умов та підходів.

© О. В. ДЕНИСЕНКО, Н. С. БУБИНІНА, 2012