

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.943+547.281.1

МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

И. А. ВАРДАНЯН, Г. А. САЧЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

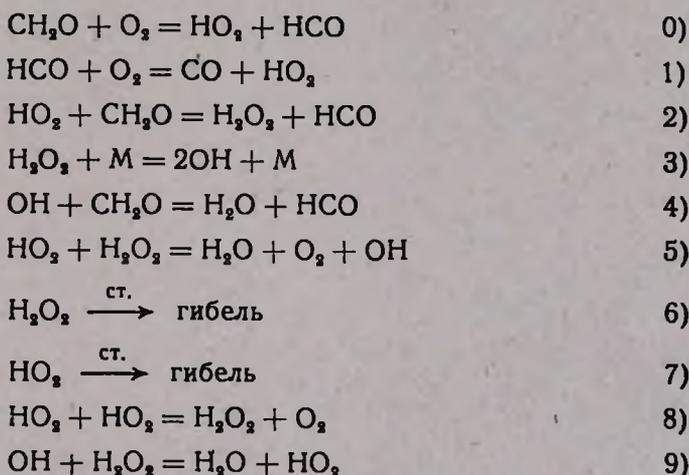
Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 2 VI 1971

На основании полученных экспериментальных результатов и данных литературы предложен механизм высокотемпературного окисления формальдегида, рассчитанный с помощью метода квазистационарных концентраций. Предложенная схема окисления CH_2O согласуется с полученными результатами.

Табл. 1, библ. ссылок 11.

Для объяснения результатов экспериментов, описанных в работах [1—5], предлагается следующая схема окисления формальдегида при высоких температурах.



Элементарные реакции 0), 4) и 7) ранее обсуждались [6]. Реакции 5), 6), 8) и 9) введены в схему потому, что концентрации радикалов HO_2 и перекиси водорода вблизи их максимальных значений очень велики и их реакциями между собой и на стенке пренебрегать нельзя. Для первого приближения в схему не включены реакции $\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{HCO}_2$ и $\text{HCO}_2 + \text{CH}_2\text{O} = \text{HCOOOH} + \text{HCO}$, так как в условиях высоких температур концентрация надмуравьиной кислоты примерно на порядок ниже концен-

трации перекиси водорода и максимальная концентрация первой с температурой падает, в то время как последней—растет. Эти факты говорят о том, что радикал HCO_2 скорее распадается на HO_2 и CO , чем успевает вступить в дальнейшие реакции. Очевидно роль радикала HCO_2 будет существенной при более низких температурах.

В согласии с [7] для зарождения цепи принята реакция $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{HCO}$. Ее константа скорости равна по [8]

$$K_0 = 5 \cdot 10^{-13} \cdot \exp\left(-\frac{32000}{RT}\right) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек.}$$

Константу скорости реакции $\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CO}$ можно принять равной константе скорости реакции алкильных радикалов с кислородом:

$$K_1 \approx 10^{-13} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек.}$$

Согласно данным, полученным нами [4], константа скорости реакции 2)

$$K_2 = 1,9 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(-\frac{10400}{RT}\right) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек.}$$
 Реакция 3) является

реакцией вырожденного разветвления. Благодаря ей и реакции 4), в кварцевом реакторе, обработанном борной кислотой или самой реакцией [2], наблюдается автоускорение. Для 576° константы скорости реакции 3), 4) и 8) взяты равными соответственно: $K_3 = 1,6 \cdot 10^{-18,67}$, $K_4 = 1,6 \cdot 10^{-10}$ и $K_8 = 3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}$ [9]. Реакцией 9) радикала OH с H_2O_2 по сравнению с реакцией 2) можно пренебречь, так как константа скорости этой реакции [9] более чем на порядок меньше константы скорости реакции 4); кроме того, концентрация формальдегида примерно на порядок больше, чем концентрация перекиси водорода. Для константы скорости реакции 5) нами принято значение

$$K_5 = 10^{-11} \cdot \exp\left(-\frac{8000}{RT}\right) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек.}$$
 Реакция $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} +$

$+\text{O}_2 + \text{OH}$ экзотермична на 12 ккал/моль [8]. Ее энергия активации оценена по правилу Семенова—Польяни. Константы скорости гетерогенной гибели K_6 перекиси водорода и K_7 радикалов HO_2 являются функциями природы и состояния поверхности реактора. В реакторе, обработанном борной кислотой, вероятность их гибели на стенках согласно [11] равна $\epsilon_{\text{HO}_2} \approx 7 \cdot 10^{-5}$ и $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} \approx 7 \cdot 10^{-6}$. При 576° $K_6 \approx 11 \text{ сек}^{-1}$ и $K_7 \approx 110 \text{ сек}^{-1}$. Эти значения весьма приближены. Как отмечалось в экспериментальной части [1—5], чтобы иметь возможность исследовать кинетику окисления формальдегида при высоких температурах, реакторы были заполнены насадкой. В расчетах взято $d_{\text{сред.}} \approx 0,075 \text{ см}$. Предполагается, что активные частицы проходят через ряд сфер указанного диаметра. Исходя из приведенной схемы и значений констант скорости элементарных реакций, входящих в нее, можно установить закономерности расходования формальдегида и накопления

перекиси водорода на начальной стадии развития реакции, когда выгорание исходных веществ незначительно, а также оценить абсолютные значения скорости расходования формальдегида, концентраций перекиси водорода и радикалов HO_2 в точке их максимального значения.

1. Установление закономерностей расходования формальдегида и накопления перекиси водорода на начальной стадии окисления формальдегида в реакторе, обработанном борной кислотой. В этих условиях реакциями 5) и 8) можно пренебречь, так как концентрации (H_2O_2) и (HO_2) малы. Поскольку времена развития цепи с участием радикалов OH , HCO и HO_2 равны соответственно:

$$t_{\text{OH}} = \frac{1}{K_4(\text{CH}_2\text{O})} \approx 10^{-7} \text{ сек}, \quad t_{\text{HCO}} = \frac{1}{K_1(\text{O}_2)} \approx 10^{-5} \text{ сек}$$

и

$$t_{\text{HO}_2} = \frac{1}{K_2(\text{CH}_2\text{O})} \approx 10^{-4} \text{ сек.}$$

и много меньше времени разветвления цепи через H_2O_2 : $t_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{1}{K_3(M)} \approx 0,2 \text{ сек}$, можно принять в согласии с методом квазистационарных концентраций Семенова

$$\frac{d(\text{OH})}{dt} = \frac{d(\text{HCO})}{dt} = \frac{d(\text{HO}_2)}{dt} = 0.$$

Скорости накопления перекиси водорода и расходования формальдегида равны соответственно:

$$\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = K_2(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O}) - K_3(\text{H}_2\text{O}_2)(M) - K_6(\text{H}_2\text{O}_2) \quad (1)$$

$$-\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt} = K_0(\text{CH}_2\text{O})(\text{O}_2) + K_2(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O}) + K_4(\text{OH})(\text{CH}_2\text{O}) \quad (2)$$

Из решения системы алгебраических уравнений (3), (4) и (5):

$$\frac{d(\text{OH})}{dt} = 2K_3(\text{H}_2\text{O}_2)(M) - K_4(\text{OH})(\text{CH}_2\text{O}) = 0 \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{HO}_2)}{dt} = K_0(\text{CH}_2\text{O})(\text{O}_2) + K_1(\text{HCO})(\text{O}_2) - K_2(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O}) - \\ - K_7(\text{HO}_2) = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{HCO})}{dt} = K_0(\text{CH}_2\text{O})(\text{O}_2) - K_1(\text{HCO})(\text{O}_2) + K_2(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O}) + \\ + K_4(\text{OH})(\text{CH}_2\text{O}) = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

имеем

$$(\text{OH}) = \frac{2K_2(\text{H}_2\text{O}_2)(M)}{K_4(\text{CH}_2\text{O})} \quad (6)$$

и

$$(\text{HO}_2) = \frac{2K_2(\text{H}_2\text{O}_2)(M) + (2W_0)}{K_7}, \quad (7)$$

где

$$W_0 = K_0(\text{CH}_2\text{O})(\text{O}_2).$$

Подставляя значения (HO_2) в уравнение (1), имеем:

$$\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = \frac{2W_0K_2(\text{CH}_2\text{O})}{K_7} + \varphi(\text{H}_2\text{O}_2), \quad (8)$$

где

$$\varphi = \frac{2K_2K_3(M)(\text{CH}_2\text{O})}{K_7} - K_3(M) - K_5.$$

Полагая, что изменение концентрации формальдегида на начальных стадиях незначительно, интегрирование уравнения (8) при условии $t = 0$, $(\text{H}_2\text{O}_2) = 0$ дает

$$(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{2W_0K_2(\text{CH}_2\text{O})}{K_7} \cdot \frac{(e^{\varphi t} - 1)}{\varphi}. \quad (9)$$

Нетрудно видеть, что в реакторе, обработанном борной кислотой, φ — существенно положительная величина. Так, при $T = 576^\circ$

$$\varphi = \frac{2K_2K_3(M)(\text{CH}_2\text{O})}{K_7} - K_3(M) - K_5 = 368 - 2,7 - 10,5 \approx 355 \text{ сек}^{-1}.$$

Отсюда практически можно принять $\varphi \approx \frac{2K_2K_3(M)(\text{CH}_2\text{O})}{K_7}$.

Из уравнения (9) следует, что на начальных стадиях окисления формальдегида накопление перекиси водорода должно происходить по экспоненциальному закону, что полностью согласуется с опытом.

Подставляя значения (OH) и (HO_2) в уравнение (2), для скорости окисления формальдегида имеем:

$$-\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt} = 2 \frac{K_2}{K_7} W_0(\text{CH}_2\text{O}) \cdot e^{\varphi t}. \quad (10)$$

Пренебрегая на начальных стадиях изменением (CH_2O) , интегрированием уравнения (10) получаем

$$\Delta(\text{CH}_2\text{O}) = (\text{CH}_2\text{O})_0 - (\text{CH}_2\text{O})_t = 2W_0 \frac{K_2}{K_7} \cdot \frac{1}{\varphi} (\text{CH}_2\text{O}) (e^{\varphi t} - 1) \approx Ce^{\varphi t}, \quad (11)$$

где $(\text{CH}_2\text{O})_0$ — концентрация формальдегида при $t = 0$, а $(\text{CH}_2\text{O})_t$ — в момент t после начала реакции. Это означает, что в начальных

стадиях реакции расходование формальдегида также протекает по экспоненциальному закону.

Таким образом, рассматриваемая схема в полном согласии с опытом описывает наблюдаемое на опыте автоускорение в реакторе, обработанном борной кислотой.

2. Вычисление скорости расходования формальдегида и концентраций перекиси водорода и перекисных радикалов HO_2 в точке, соответствующей их максимальным значениям. В этом случае реакциями 5) и 8) пренебрегать нельзя. Из полной схемы вытекает, что

$$\frac{d(\text{OH})}{dt} = 2K_3(\text{H}_2\text{O}_2)(M) - K_4(\text{OH})(\text{CH}_2\text{O}) + K_5(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O}_2) = 0 \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{HO}_2)}{dt} = W_0 + K_1(\text{HCO})(\text{O}_2) - K_2(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O}) - K_7(\text{HO}_2) - \\ - K_5(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O}_2) - 2K_8(\text{HO}_2)^2 = 0 \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{HCO})}{dt} = W_0 - K_1(\text{HCO})(\text{O}_2) + K_2(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O}) + \\ + K_4(\text{OH})(\text{CH}_2\text{O}) = 0 \end{aligned} \quad (14)$$

и

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = K_2(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O}) - K_3(\text{H}_2\text{O}_2)(M) - K_6(\text{H}_2\text{O}_2) - \\ - K_5(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O}_2) + K_8(\text{HO}_2)^2 = 0, \end{aligned} \quad (15)$$

а скорость расходования формальдегида

$$-\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt} = W_0 + K_2(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O}) + K_4(\text{OH})(\text{CH}_2\text{O}). \quad (16)$$

Для нахождения значений (OH) и (HO_2) воспользуемся алгебраическими уравнениями (12)–(14). Из уравнения (12)

$$(\text{OH}) = \frac{2K_3(\text{H}_2\text{O}_2)(M) + K_5(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O}_2)}{K_4(\text{CH}_2\text{O})}. \quad (17)$$

Складывая уравнения (13) и (14) и пренебрегая скоростью реакции зарождения цепи W_0 в максимуме скорости окисления формальдегида, получим

$$-K_7(\text{HO}_2) - K_5(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O}_2) - 2K_8(\text{HO}_2)^2 + K_4(\text{OH})(\text{CH}_2\text{O}) = 0.$$

Подставив в это уравнение значение (OH) , получим

$$2K_8(\text{HO}_2)^2 + K_7(\text{HO}_2) - 2K_3(\text{H}_2\text{O}_2)(M) = 0.$$

Решим это квадратное уравнение относительно (HO_2) :

$$(\text{HO}_2) = \frac{-K_7 \pm \sqrt{K_7^2 + 16K_2K_8(\text{H}_2\text{O}_2)(M)}}{4K_8} \approx \frac{K_7 \sqrt{\frac{K_2K_8(\text{H}_2\text{O}_2)(M)}{K_7}}}{K_8} \quad (18)$$

Подставим значение (HO_2) в уравнение (15). Пренебрегая единицей по сравнению со вторым слагаемым под корнем, получим

$$\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = \left[\frac{K_2}{K_8} (\text{CH}_2\text{O}) [K_2K_8(M)]^{1/2} - K_6(\text{H}_2\text{O}_2)_{\max}^{1/2} - \frac{K_5}{K_8} (\text{H}_2\text{O}_2)_{\max} [K_2K_8(M)]^{1/2} \right] \cdot (\text{H}_2\text{O}_2)_{\max}^{1/2} = 0.$$

Отсюда

$$\frac{K_2}{K_8} (\text{CH}_2\text{O}) [K_2K_8(M)]^{1/2} - K_6(\text{H}_2\text{O}_2)_{\max}^{1/2} - \frac{K_5}{K_8} (\text{H}_2\text{O}_2)_{\max} [K_2K_8(M)]^{1/2} = 0.$$

Решением этого квадратного уравнения относительно $(\text{H}_2\text{O}_2)_{\max}$ является

$$(\text{H}_2\text{O}_2)_{\max}^{1/2} = \frac{K_2K_8 \left[\sqrt{1 + \frac{4K_2K_5K_2(M)(\text{CH}_2\text{O})}{K_6^2 \cdot K_8}} - 1 \right]}{2K_5 \sqrt{K_2K_8(M)}} \quad (19)$$

Вычислим с помощью уравнения (19) максимальные значения (H_2O_2) при 576° , учитывая, что в точке, соответствующей максимальной концентрации перекиси водорода $(\text{CH}_2\text{O}) \approx 0,7 \cdot 10^{27}$ моль/см³. Подставляя значения констант, входящих в выражение (19), получим расчетное значение (H_2O_2) , которое оказалось равным $\approx 2 \cdot 10^{16}$ моль/см³.

Для той же температуры на опыте было получено $(\text{H}_2\text{O}_2) = 10^{16}$ моль/см³. Как видно, расчетные и опытные значения близки друг к другу. Вычислим теперь $(\text{HO}_2)_{\max}$. Подставляя в уравнение (17) значения соответствующих констант, а также расчетную величину $(\text{H}_2\text{O}_2)_p$, имеем

$$(\text{HO}_2)_{\max} = \sqrt{\frac{K_2(\text{H}_2\text{O}_2)(M)}{K_8}} \approx 1,7 \cdot 10^{14} \text{ частиц/см}^3. \quad (19a)$$

Концентрация $(\text{HO}_2)_{\max}$, измеренная на опыте, составляла примерно $(\text{HO}_2)_o = 2,5 \cdot 10^{14}$ частиц/см³. И в данном случае вычисленные на опыте значения (HO_2) отличаются не сильно.

На основании уравнений (19) и (19a) можно вычислить зависимость максимальной концентрации радикалов HO_2 от содержания формальдегида в реагирующем газе. Приняв значение $(\text{HO}_2)_{\max}$ для смесей, содержащей 0,5% формальдегида, равным единице, и предполагая, что в максимуме достигается одна и та же глубина превращения исходного

альдегида ($\sim 30\%$), в таблице приводятся расчетные и опытные данные зависимости относительной концентрации $(\text{HO}_2)_{\text{max}}$ от (CH_2O) при увеличении концентрации последнего в реагирующем газе от 0,5 до 3%.

Таблица

Содержание CH_2O , %	$(\text{HO}_2)_{\text{max}}$	
	расчетн.	опытн.
0,5	1,00	1,00
1	1,64	1,47
2	2,60	2,00
3	3,30	2,34

Как видим, совпадение между расчетными и опытными значениями вполне удовлетворительное. С целью вычисления максимальной скорости расходования формальдегида при 576° подставим найденное выше значение $(\text{HO}_2)_{\text{max}}$ и (OH) из уравнения (17) в уравнение (16). Подстановка соответствующих величин приводит к

$$\left(-\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt}\right)_p \simeq 10^{18} \text{ моль/см}^3 \cdot \text{сек.}$$

При той же температуре на опыте в реакторе, обработанном борной кислотой, мы имели

$$\left(-\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt}\right) = 0,6 \cdot 10^{18} \text{ моль/см}^3 \cdot \text{сек.}$$

Таким образом, при помощи вышеприведенной схемы окисления формальдегида и известных констант элементарных реакций удастся не только описать процесс на его начальных стадиях, но и вычислить в первом приближении максимальную скорость окисления формальдегида и максимальные концентрации перекиси водорода и радикалов HO_2 . При дальнейшей проверке и уточнении схемы будет учтено выгорание исходных веществ во времени.

3. Оценка скорости окисления формальдегида в реакторе, поверхность которого обработана тетраборатом калия. В этом случае вероятность гибели радикалов сравнительно велика. Как было показано ранее [2], в реакторе, обработанном тетраборатом калия, скорость окисления формальдегида практически с самого начала и до значительных глубин выгорания протекает с постоянной скоростью и перекись водорода обнаруживается в следах. Сигнал ЭПР радикалов HO_2 , несмотря на большое время их накопления, был на уровне шумов. Как было показано, энергия активации гибели радикалов HO_2 на поверхности, обработанной тетраборатом калия, составляет 7,1, а борной кислотой, больше 8,9 ккал/моль. Если принять ее равной 10,4 ккал/моль, то можно оце-

нить во сколько раз радикалы HO_2 эффективнее (при одинаковых условиях) погибают на поверхности, обработанной тетраборатом калия, чем борной кислотой. Это отношение при 625° и в предположении равенства предэкспонентов равно

$$A = \frac{e^{\frac{-7100}{RT}}}{e^{\frac{-10400}{RT}}} = 8,7.$$

Если попрежнему считать, что $E_{\text{HO}_2}/E_{\text{H}_2\text{O}_2} \approx 10$, то для констант гибели K_6 и K_7 при 625° получим следующие значения:

$$K_6 \approx 91 \quad \text{и} \quad K_7 \approx 910 \text{ сек}^{-1}.$$

Для фактора разветвления $\varphi = \frac{2K_2K_3(M)(\text{CH}_2\text{O})}{K_7} - K_3(M) - K_6$

получим $\varphi \approx -36 \text{ сек}^{-1}$, т. е. отрицательную величину. Таким образом, при переходе от реактора, обработанного борной кислотой, к реактору, обработанному тетраборатом калия, фактор разветвления φ меняет свой знак. В связи с этим выражение (9), полученное для накопления перекиси водорода, переписывается в виде

$$(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{2W_0K_2(\text{CH}_2\text{O})}{K_7} \cdot \frac{(1 - e^{-|\varphi|t})}{|\varphi|}, \quad (20)$$

где $|\varphi|$ — абсолютное значение фактора разветвления.

Подставляя выражения (6), (7) и (20) в уравнение (16) и пренебрегая W_0 , для скорости окисления формальдегида получим

$$-\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt} = \frac{2W_0K_2(\text{CH}_2\text{O})}{K_7} \left[1 + \frac{2K_2K_3(\text{CH}_2\text{O})(M)(1 - e^{-|\varphi|t})}{K_7 \left[K_3(M) + K_6 - \frac{2K_2K_3(\text{CH}_2\text{O})(M)}{K_7} \right]} \right]. \quad (21)$$

Из уравнения (21) видно, что при $\varphi|t| > 1$ экспоненциальным членом по сравнению с единицей можно пренебречь. Тогда через время $t > 0,03 \text{ сек}$ после установления процесса, реакция будет идти с постоянной скоростью, что и наблюдалось на опыте в реакторах, обработанных тетраборатом калия, хлористым калием и некоторыми другими веществами [2].

Оценим скорость окисления формальдегида по уравнению (21) в реакторе, обработанном тетраборатом калия, при 625° и сравним ее с измеренной на опыте. Скорость зарождения цепи, входящая в уравнение (21), согласно [8] равна $W_0 = 510^{-3} \cdot 10^{-10} \cdot e^{\frac{-32900}{RT}} \cdot (\text{CH}_2\text{O}) \cdot (\text{O}_2) \approx 10^{-15} \text{ моль/см}^3 \cdot \text{сек}$. Отсюда, после подстановки W_0 и соответствующих кон-

стант скорости элементарных реакций для скорости расходования формальдегида получим

$$-\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt} \approx 0,4 \cdot 10^{17} \text{ моль/см}^3 \cdot \text{сек}$$

Из опыта для скорости окисления мы имели

$$W = 1,25 \cdot 10^{17} \text{ моль/см}^3 \cdot \text{сек}$$

Рассчитаем для той же температуры концентрации (H_2O_2) и (HO_2) . С момента постоянной скорости

$$(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{2W_0K_2(\text{CH}_2\text{O})}{K_4 \cdot f} = \frac{2 \cdot 10^{15} \cdot 6,3 \cdot 10^{-14} \cdot 10^{17}}{910 \cdot 36} \approx 4 \cdot 10 \text{ моль/см}^3$$

и

$$(\text{HO}_2) = \frac{2K_3(\text{H}_2\text{O}_2)(M) + 2W_0}{K_5} = \frac{2 \cdot 4,3 \cdot 4 \cdot 10^{14} + 2 \cdot 10^{15}}{910} \approx 6 \cdot 10^{12} \text{ частиц/см}^3$$

Действительно, в продуктах реакции найдены следы перекиси водорода. Обнаруженное количество радикалов также было незначительным. Однако, следует отметить, что значение 32 ккал/моль для энергии активации реакции зарождения цепи, взятое равным экзотермике процесса $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{HCO}$, возможно ошибочно. По последним работам энергия разрыва C—H связи в формальдегиде оценивается в 85 ккал/моль, а не 79, как считалось раньше. В этом случае, если стерический множитель f попрежнему принять равным $5 \cdot 10^{-3}$, то расхождение между вычисленным и опытным значениями скорости будет очень большим. Для получения сходимых результатов следует принять $f = 0,15$, т. е. примерно в 30 раз больше.

ՄՐՋՆԱԼԻԵԶԻԴԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Գ. Ա. ՍԱԶՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԹԱՆԻՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Առաջարկված է բարձր ջերմաստիճաններում մրջնալրեհիդի օքսիդացման մեխանիզմը: Հաշվարկը կվազիստացիոնար կոնցենտրացիաների մեթոդի օգնությամբ ցույց տվեց, որ առաջարկված մեխանիզմը լավ է նկարագրում փորձնական փաստերը:

MECHANISM OF FORMALDEHYDE OXIDATION

I. A. VARDANIAN, G. A. SACHIAN and A. B. NALBANDIAN

Laboratory of Chemical Physics, Armenian Academy of Sciences (Yerevan)

By the method of quasistationary concentration calculations the mechanism of formaldehyde oxidation at high temperature is proposed which is in agreement with experimental results.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 22, 549 (1969).
2. И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 11, 1115, (1970).
3. И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 191, № 1, 130, (1970).
4. И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН, СССР, 193, № 1, 123 (1970).
5. И. А. Варданян, Р. В. Паронян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим., ж., 23, 947 (1970).
6. G. J. Minkoff, C. F. H. Tipper, Chemistry of Combustion Reactions, Butterworth, 1962.
7. Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 186, 1115 (1969).
8. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
9. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, Справочник, Изд. «Наука», М., 1970.
10. J. F. Griffiths, G. Skirrow, Oxidation and Combustion Reviews, Amsterdam, 3, 47, 1968.
11. D. E. Hoare, G. B. Peacock, G. R. D. Ruxton, Trans. Farad. Soc., 63, 2498 (1967).