

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ЗАРОЖДЕНИЯ ЦЕПИ ПРИ  
 ОКИСЛЕНИИ АЦЕТАЛЬДЕГИДА

К. Г. ГАЗАРЯН, Т. А. ГАРИБЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 III 1975

Кинетическим методом вымораживания радикалов изучена стадия зарождения цепей в реакции окисления ацетальдегида. Исследования проводились при низких давлениях (0,07—0,5 тор) в интервале температур 280—570°C. Показано, что зарождение цепей в этом случае происходит гетерогенно. Увеличение  $S/V$  в 3 раза привело к увеличению скорости реакции в 3 раза. Измеренная энергия активации при этом равна 19 ккал/моль. В условиях высоких давлений и низких концентраций альдегида (0,5%) выявлен гомогенный механизм зарождения с энергией активации 40 ккал/моль.

Рис. 3, библиографические ссылки 9.

Для установления детального механизма цепных газофазных реакций существенно изучение стадии зарождения цепей. Кинетический метод вымораживания радикалов в сочетании с ЭПР [1] позволил подойти к решению этой задачи. С помощью указанного метода были изучены реакции зарождения в процессе окисления водорода, насыщенных углеводородов, а также в ходе распада некоторых галонидных алкилов [2]. Были выявлены две области протекания реакции: высокотемпературная—гомогенная и низкотемпературная—гетерогенная.

Альдегиды являются одним из главных промежуточных продуктов окисления углеводородов. Предполагается, что ацетальдегид и надуксусная кислота, образующаяся при его дальнейшем окислении, ответственны за вырожденное разветвление в процессе цепного окисления многих углеводородов, в частности пропана.

В настоящее время мало работ по изучению стадии зарождения цепей при окислении альдегидов. При изучении окисления пропионового альдегида в статистических условиях Болдуином с сотр. [3] была оценена константа инициирования при 440°C. Вычисленная энергия активации близка к эндотермике процесса  $C_2H_5CHO + O_2 \rightarrow C_2H_5CO + HO_2$ . Этими же авторами [4] по изменению концентрации  $CO$  со временем были измерены константы инициирования при окислении формальдегида при 542, 500, 471, 440°C. Исследования проводились при низких концентрациях формальдегида в воздушной смеси в статических условиях.

Измеренная энергия активации 38,9 ккал/моль практически соответствовала эндотермике реакции  $\text{НСНО} + \text{O}_2 \rightarrow \text{НСО} + \text{НО}_2$ .

В работе [5] была измерена энергия активации при окислении ацетальдегида, оказавшаяся равной 29 ккал/моль. В отличие от результатов работ [3—5] авторами [6,7] была получена константа инициирования при 123°C и оцененная энергия активации процесса при этом составила около 16 ккал/моль. Эта величина намного ниже эндотермики реакции, что свидетельствует, по-видимому, о гетерогенном протекании процесса на поверхности реакционного сосуда.

В настоящей работе изучалась реакция зарождения цепи при окислении ацетальдегида с помощью кинетического метода вымораживания и накопления радикалов в сочетании с ЭПР спектрометром.

### Методика эксперимента

Исследования проводились в пирексовом реакторе диаметром 0,9 см и длиной 8 см при малых давлениях (0,4 тор) и больших скоростях струи, исключающих возможность развития цепи. Реактор предварительно промывался HF для уменьшения гетерогенной рекомбинации радикалов.

Особые требования предъявлялись к чистоте ацетальдегида и подводящих коммуникаций, т. к. нами было обнаружено, что малейшие примеси в ацетальдегиде приводят к резкому росту концентрации перекисных радикалов. Последние в этом случае удавалось фиксировать в больших количествах уже при 100°C, что можно было связать с наличием перекисей, распадающихся по гетерогенно-радикальному механизму [8]. Помимо этого, нами было замечено, что при хранении ацетальдегида при комнатной температуре наличие следов кислорода приводит к реакции между  $\text{O}_2$  и  $\text{СН}_3\text{СНО}$  с образованием продуктов (о чем свидетельствовало падение давления в колбе), распад которых также сопровождается резким ростом концентрации радикалов. Поэтому непосредственно перед серией опытов ацетальдегид очищался от примесей путем перегонки и хранился при низкой температуре в атмосфере азота. С целью очистки коммуникаций от следов ацетальдегида система после окончания работы тщательно откачивалась. Чистота ацетальдегида и его концентрация контролировались хроматографически.

На рис. 1 приведена схема установки. Струя воздуха под атмосферным давлением барботировала ацетальдегид, находящийся в бане 1 с  $t = -19^\circ\text{C}$ , затем через капилляр 2 с пропускной способностью 0,15 см<sup>3</sup>/мин вытягивалась в зону реакции 3. Смесь содержала 20% альдегида в воздухе. Давление реагентов в зоне реакции варьировалось от 0,07 до 0,5 тор. Исследования проводились в температурном интервале 280—570°C. Продукты реакции направлялись на узел вымораживания 4, помещенный в резонатор ЭПР спектрометра. После 15—30 мин. накопления продуктов реакции в узле вымораживания были зафиксированы перекисные радикалы.

Для получения количественной информации вначале при данной температуре и давлении подбиралось время экспериментов, при котором накопление радикалов на холодной поверхности происходило с постоянной скоростью.

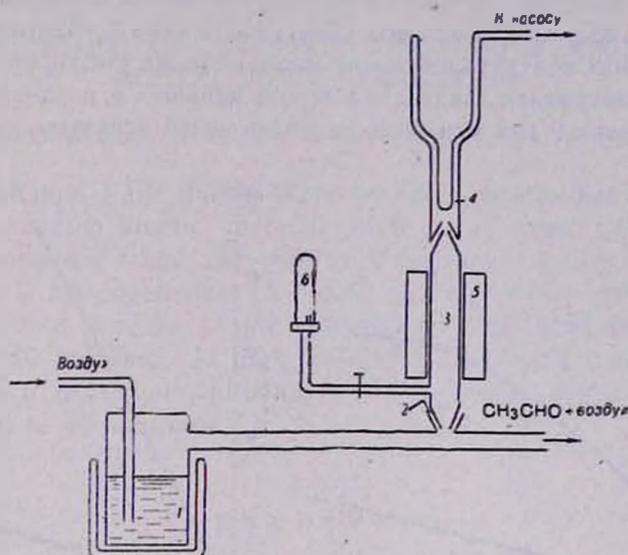


Рис. 1. Схема установки: 1 — ацетальдегид в бане из смеси спирта с сухим льдом, 2 — капилляр, 3 — зона реакции, 4 — узел вымораживания при  $77^{\circ}\text{C}$ , 5 — печь, 6 — вакуумная лампа ЛТ-2 для измерения давления в зоне реакции.

Для всех давлений ( $0,07\text{--}0,5$  тор) и температур ( $280\text{--}570^{\circ}\text{C}$ ) нами изучалась кинетика накопления радикалов в ходе реакции. Было показано, что накопление радикалов протекает прямо пропорционально времени контакта в реакторе до  $0,15$  сек. Вычисленная из температурной зависимости скорости реакции в координатах Аррениуса энергия активации равна  $19$  ккал/моль. Столь низкое значение энергии активации позволяет предположить гетерогенный механизм зарождения цепей по реакции  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{HO}_2$ . Для проверки этого предположения реактор и заполняющая его насадка, предварительно промывались HF и дистиллированной водой. При переходе от пустого реактора к заполненному насадкой  $S/V$  возрастало в 3 раза. Следует указать, что в заполненном насадкой реакторе воспроизводимые результаты получались скорее, чем в пустом. Заполнение реактора привело к увеличению скорости реакции в 3 раза. На рис. 2 приведена кинетика накопления радикалов в пустом (II) и заполненном насадкой (I) реакторах при  $470^{\circ}\text{C}$ .

Была сделана также попытка изучения реакции зарождения цепи при атмосферном давлении, но при низком содержании ацетальдегида в воздушной смеси ( $0,5\%$ ). Опыты проводились в пиррежсовом реакторе диаметром  $0,9$  см и длиной  $13,5$  см, обработанном борной кислотой. Исследо-

вания проводились в сравнительно узком интервале температур (310—360°C) при малых временах контакта (0,1—0,4 сек). Продукты реакции через капилляр с пропускной способностью 1 см<sup>3</sup>/мин направлялись на узел вымораживания, как описано в работе [8], из которой видно, что накопление продуктов при окислении ацетальдегида в струевых условиях в интервале 325—375°C при его 1,5% содержании в воздушной смеси и таких временах контакта ничтожно мало. Если же учесть, что мы работали при концентрациях альдегида в 3 раза меньших и, следовательно, скорости реакции в 9 раз меньшей, развитие цепей исключалось. На рис. 3

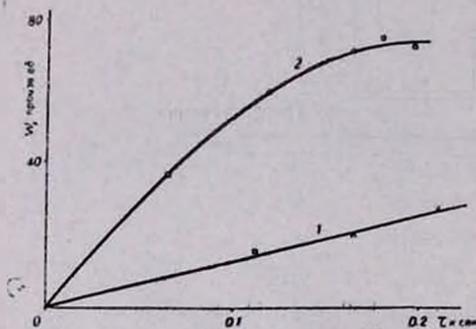


Рис. 2. Кинетика накопления радикалов при 470°C: 1 — в пустом, 2 — заполненном насадкой реакторе.

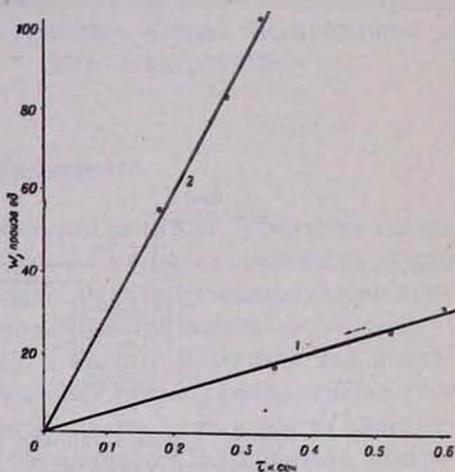


Рис. 3. Кинетика накопления перекисных радикалов при атмосферном давлении при: 1 — 310, 2 — 350°C.

представлена кинетика накопления перекисных радикалов при 310 и 355°C. На основании данных рис. 3 вычисленная истинная энергия активации оказалась равной 40 ккал/моль. Это значение близко к эндотермике процесса  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{HO}_2$ . Из полученных нами данных можно заключить, что зарождение цепей при окислении ацетальдегида протекает по двум механизмам: при низких давлениях — гетерогенному, при высоких — гомогенному.

#### ՇՂԹԱՅԻ ՀԱՐՈՒՑՄԱՆ ԱԿՏԻ ՌԵՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ԱՅՆՏԱԿԵՇԻԴԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Կ. Գ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Բ. Ա. ՂԱՐԻՐՅԱՆ Լ Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ռադիկալների ստացման, կինետիկական եղանակով ուսումնասիրված է ացետալդեհիդի օքսիդացման ռեակցիայի շղթայի հարուցման ակտը: Ուսումնասիրությունները կատարված են ցածր ճնշումների տակ (0,07—05 տոր և 280—570° ջերմաստիճանային ինտերվալում): Ցույց է տրված, որ շղթայի հարուցումն այս դեպքում կատարվում է հետերոգեն: S/V մեծացումը 3 անգամ

բերում է արագության մեծացման 3 անգամ: Ակտիվացման էներգիան կազմում է 19 կկալ/մոլ: Ացետալդեհիդի մեծ ճնշումների և փոքր կոնցենտրացիաների (0,5%) պայմաններում իշխում է հարուցման հոմոգեն մեխանիզմը 40 կկալ/մոլ ակտիվացման էներգիայով:

## THE STUDY OF THE INITIATION STAGE DURING ACETALDEHYDE OXIDATION

K. G. GAZARIAN, T. A. GHARIBIAN and A. B. NALBANDIAN

The initiation stage during acetaldehyde oxidation has been studied by radical freezing kinetic method, at low pressures (0,07—0,5 torr) and the temperature range 280—570°C. It has been shown, that the initiation stage is heterogeneous. A 3 fold increase of the S/V ratio leads to about a 3 fold increase of the reaction rate. The activation energy is found to be 19 kcal/mol. At high pressures very low concentration of acetaldehyde (0,5%) chain initiation is homogeneous with an activation energy equal to 40 kcal/mol.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 178, 866 (1967).
2. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм хим. ж., 25, 95 (1967).
3. R. R. Baldwin, R. W. Walker, D. H. Langford, Trans. Far. Soc., 1969, 65, 792.
4. R. R. Baldwin, A. Fuller, D. Laugford, R. W. Walker, Trans. Far. Soc., 1974, 7, 1257.
5. Н. Соколова, А. М. Маркевич, А. Б. Налбандян, ЖФХ. 35, 75 (1961).
6. J. B. Farmer, C. A. McDowell, Trans. Far. Soc., 1952, 48, 624.
7. A. Caube, M. Ni clause, M. Letort, Rev. Inst. Franc. Petr. Ann. Coub. Liq., 10 (1955) 786, 929.
8. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 212, 154 (1973).
9. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 212, 406 (1973).