

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 642.043.43:541.135.86:541.127

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ РЕАКЦИОННОГО СОСУДА НА
КИНЕТИКУ ГЕТЕРОГЕННОГО РАДИКАЛЬНОГО РАСПАДА
НАДПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Г. О. БАГДАСАРЯН, Эм. А. ОГАНЕСЯН, И. А. ВАРДАНЯН, Г. А. САЧЯН
и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 IV 1976

Исследовано влияние поверхности реакционного сосуда на кинетику гетерогенного распада надпропионовой кислоты. Показано, что ее распад происходит по радикальному механизму.

Рис. 4, библиографические ссылки 4.

Ранее [1, 2] методом вымораживания радикалов в сочетании с ЭПР [3] было показано, что наджусная кислота при низких температурах распадается на поверхности реактора по радикальному механизму с переходом радикалов в объем. Из полученных данных следовало, что разветвление цепей в реакции окисления ацетальдегида обусловлено гетерогенным радикальным распадом наджусной кислоты.

Представляло интерес выяснить, присуще ли обнаруженное явление и другим органическим перекисям. В качестве объекта исследования нами была выбрана надпропионовая кислота—продукт, ответственный, согласно принятым представлениям, за вырожденное разветвление в реакции окисления пропионового альдегида.

Методика опытов подробно описана в [2]. Надпропионовая кислота синтезировалась по методу [4]. Содержание надкислоты в струе азота в основном составляло 0,08%.

Кинетика гетерогенного распада была изучена в реакторах ($l=6$ см, $d=1,4$ см) с насадкой в виде шариков ($d=0,7$ см) и без нее. В реакторах с насадкой отношение поверхности к объему было в 2,5 раза выше, чем в пустых. Реакторы и насадка обрабатывались борной кислотой или KCl. Часть опытов была проведена в тefлоновом реакторе.

На рис. 1 приведены кинетические кривые распада надкислоты при 150, 175 и 200° в реакторе с насадкой, обработанном KCl.

Процесс оказался очень чувствительным к состоянию поверхности реактора. Для получения воспроизводимых результатов потребовалась длительная (в течение недели) обработка поверхности реактора идущей реакцией. Как видно из рисунка, с повышением температуры увеличивается количество разложившейся перекиси. Так, например, при $\tau=2$ сек. и $T=200^\circ\text{C}$ оно составляет $\sim 35\%$ от исходной надкислоты. По начальным скоростям расходования надпропионовой кислоты оценена энергия активации $E=12\pm 3$ ккал/моль, что свидетельствует о гетерогенном характере распада надкислоты. При этом были обнаружены радикалы, спектр ЭПР которых был идентичен спектру перекисных радикалов, полученному при окислении пропионовоу альдегида [5]. По всей видимости, распад происходит следующим образом:

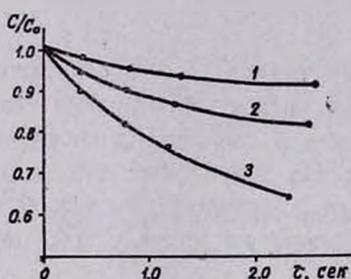


Рис. 1. Кинетика расходования надпропионовой кислоты в реакторе, обработанном КСl, при: 1—150, 2—175, 3—200°C.

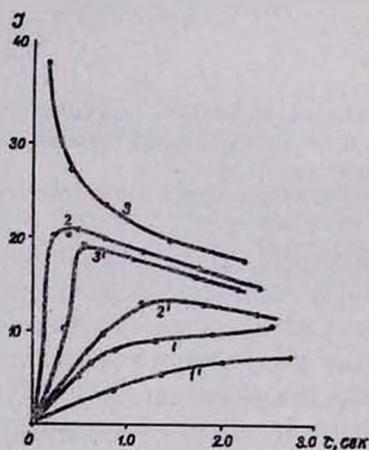


Рис. 2. Кинетика накопления радикалов в реакторе, обработанном КСl, с насадкой (1, 2, 3) и без нее (1', 2', 3') при 150, 175, 200°, соответственно. На всех рисунках концентрация радикалов в произвольных единицах.

На рис. 2 представлена кинетика накопления радикалов в реакторе с насадкой, обработанном КСl, при 150, 175 и 200°. Как видим (рис. 2, кр. 1), при 150° с увеличением времени контакта концентрация радикалов растет, стремясь к максимальному значению. При высоких температурах (175, 200°) после достижения максимума она падает. Чем выше температура и, следовательно, концентрация свободных радикалов, тем резче выражено падение. При этом максимум кинетических кривых накопления смещается в сторону меньших времен контакта. При 200° не удалось измерить время контакта, соответствующее макси-

мальной концентрации радикалов. При 175° и $\tau=0,3$ сек. концентрация радикалов близка к $2,8 \cdot 10^{13}$ *част/см³*, что составляет $\sim 6-7\%$ от количества распавшейся перекиси.

Для изучения влияния S/V на гетерогенный распад надкислоты опыты были проведены в пустом реакторе. При уменьшении S/V в 2,5 раза количество распавшейся перекиси уменьшилось и оказалось ниже чувствительности применяемых методов анализа.

На том же рис. 2 (кр. 1', 2', 3') описывается кинетика накопления радикалов в пустом реакторе, обработанном KCl , при $150, 175, 200^\circ$. Особенно сильно изменение S/V сказывается при малых временах контакта. Так, например, при 200° и $\tau=0,3$ сек. выход радикалов в ~ 5 раз меньше, чем в реакторе с насадкой. Уменьшение S/V приводит к возрастанию времени диффузии молекул перекиси к стенкам реактора, очевидно, поэтому максимальные концентрации радикалов достигаются при больших временах контакта, чем в реакторе с насадкой.

С целью изучения влияния природы и состояния поверхности реакционного сосуда на кинетику распада надкислоты серия опытов была проведена в реакторе, обработанном борной кислотой, и в тефлоновом реакторе. В реакторе с насадкой, обработанном борной кислотой, в изученном интервале температур и времен контакта количество распавшейся перекиси оказалось ниже чувствительности применяемых методов анализа.

Однако и в этом случае распад сопровождается образованием радикалов. На рис. 3 представлены кинетические кривые накопления радикалов в реакторе с насадкой, обработанном борной кислотой, при $150, 175, 200^\circ$. Кинетические закономерности накопления радикалов подобны полученным в реакторе, обработанном KCl . Однако выход радикалов меньше, что, очевидно, связано с резким уменьшением скорости гетерогенного разложения надпропионовой кислоты на поверхности реактора, обработанного борной кислотой.

Кривыми 1', 2', 3', 4' представлена кинетика накопления радикалов в пустом реакторе, обработанном борной кислотой, при $150, 175, 200, 225^\circ$, соответственно. Из сравнения с данными, полученными в реакторе с насадкой (кр. 1, 2, 3), видно, что концентрация радикалов, по-видимому, в нем выше. Из полученных данных следует, что количество распавшейся перекиси сильнее зависит от S/V в случае реактора, обработанного KCl , по сравнению с реактором, обработанным борной кислотой.

Действительно, количество радикалов, накопленных при данном времени контакта в узле вымораживания, является результатом конкуренции в основном процессов гетерогенного радикального распада надкислоты и гетерогенной и гомогенной рекомбинации радикалов. На поверхности, обработанной KCl , хотя и больше скорость гибели радикалов, но и больше скорость распада надкислоты. В реакторе, обработанном борной кислотой, хотя и меньше скорость рекомбинации

радикалов, но и перекиси распадается меньше. В результате в реакторе, обработанном KCl, при низких температурах выход радикалов выше, чем в реакторе, обработанном борной кислотой.

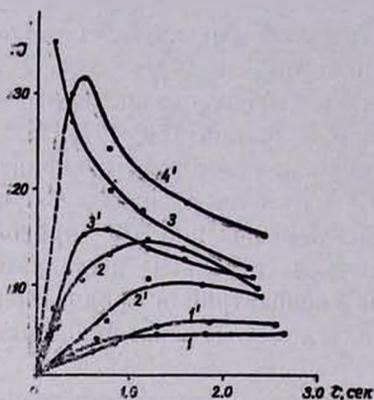


Рис. 3. Кинетика накопления радикалов в реакторе, обработанном борной кислотой, с насадкой (1, 2, 3) и без нее (1', 2', 3', 4') при 150, 175, 200 и 250°, соответственно.

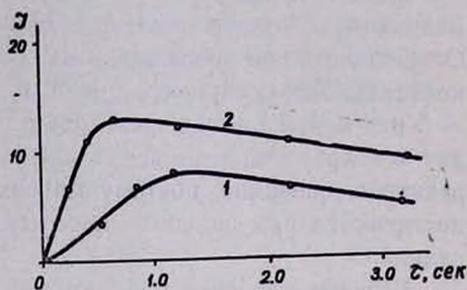


Рис. 4. Кинетика накопления радикалов в тефлоновом реакторе при: 1—175, 2—200°.

Недавно при изучении окисления пропионового альдегида при $T=220-320^{\circ}\text{C}$ было обнаружено, что в тефлоновом реакторе скорость расходования $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ и выход $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ больше, чем в реакторе, обработанном борной кислотой. Представляло интерес изучить кинетику распада надпропионовой кислоты и в тефлоновом реакторе. В качестве реактора использовалась пирексовая трубка с $l=6\text{ см}$ и $d=1,4\text{ см}$, в которую вставлялись тефлоновая пленка (тефлон-4), полностью покрывающая боковую поверхность при временах контакта $\tau_k < \text{сек}$. Количество распавшейся перекиси оказалось ниже чувствительности применяемых методов анализа, как и в реакторе, обработанном борной кислотой. На рис. 4 приводятся кинетические кривые накопления радикалов, полученных в пустом реакторе при 175 и 200°.

Сравнение данных, приведенных на рис. 3 и 4, показывает, что скорость накопления и выход радикалов в тефлоновом реакторе несколько меньше, чем в реакторе, обработанном борной кислотой, что, по-видимому, связано с еще меньшей скоростью разложения надпропионовой кислоты на поверхности тефлона.

Влияние содержания надкислоты в струе на кинетику ее распада было изучено в реакторах, обработанных борной кислотой и KCl. При этом был обнаружен интересный факт. При увеличении концентрации исходной перекиси в 2 раза от 0,08 до 0,16% в обоих типах реакторов с насадкой максимальный выход радикалов не изменился, в то время как в пустом реакторе, обработанном борной кислотой, он возрос всего в 1,3—1,4 раза, а в реакторе, обработанном KCl, во столько же раз

уменьшился. В пустом реакторе, обработанном борной кислотой, при $[C_2H_5CO_3H]_0=0,3\%$ кинетическая кривая накопления радикалов чуть ниже полученной при $[C_2H_5CO_3H]_0=0,08\%$. По всей видимости, наблюдаемое влияние роста концентрации перекиси на выход радикалов можно объяснить как реакциями взаимодействия радикалов с перекисью в объеме и на поверхности (поскольку количества первых довольно значительны), так и изменением скорости гетерогенного радикального распада надпропионовой кислоты вследствие возможного изменения состояния поверхности реакционного сосуда.

Полученные в настоящей работе результаты показывают, что распад надпропионовой кислоты также происходит по радикальному механизму. Таким образом, еще на одном примере продемонстрировано явление гетерогенного радикального распада с переходом радикалов с поверхности в объем. Как и в случае окисления ацетальдегида, так и в случае окисления пропионового альдегида при низких температурах разветвление, очевидно, связано с гетерогенным радикальным распадом надкислоты.

ՌԵՍՈՒՆԴՆԵՐ ԱՆՈՒԹԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԳԵՐՊՐՈՊԻՈՆԱԹՔՎԻ ԷՆՏԵՐՈՂԳԵՆ ԻՍԿԼԱԿՆԵՐԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Գ. Հ. ԲԱԴԴԱՍԱՐԻԱՆ, Է. Ա. ՀՈՎՀԱՆԵՍԻԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ,
Գ. Ա. ՍԱՉԻԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Ուսումնասիրված է գերպրոպիոնաթթվի քայքայումը KCl -ով, H_3BO_3 -ով մշակած պիրեքսե և տեֆլոնե անոթներում $150-225^\circ$ շերմաստիճանային տիրույթում: Ցույց է տրված, որ մակերեսի վրա գերպրոպիոնաթթվի քայքայման ժամանակ առաջանում են ռադիկալներ, որոնք և անցնում են ծավալ: KCl -ով մշակած անոթում գերպրոպիոնական թթվի քայքայման ակտիվացման էներգիան ստացվել է 12 ± 3 կկալ/մոլ: Գերթթվի քայքայման արագությունը ավելի մեծ է KCl -ով մշակած անոթում և փոքր՝ տեֆլոնե անոթում:

THE EFFECT OF THE REACTION VESSEL SURFACE ON THE KINETICS OF THE HETEROGENEOUS RADICAL DECOMPOSITION OF PERPROPIONIC ACID

G. H. BAGHDASSARIAN, E. A. HOVHANESSIAN, I. A. VARDANIAN,
G. A. SACHIAN and A. B. NALBANDIAN

The heterogeneous decomposition of perpropionic acid was investigated. It was shown that it takes place in a radical way.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН, 212, 406 (1973).
2. Г. О. Багдасарян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН, 224, 359 (1975).
3. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм. СС С Р, Ереван, 1975.
4. Benjamin Phillips, Paul S. Starcher, Bertrand D. Ash, J. Org. Chem., 23, 12 (1959).
5. Эм. А. Оганесян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 29, 138 (1976).