ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 12, 1976

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.943+547.281.1

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Э. Г. САРКИСЯН, И. А. ВАРДАНЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 V 1976

Исследована кинетика низкотемпературного окисления формальдегида. Обнаружены радикалы HO_2. Показано, что перекись водорода ответственна за вырожденное разветвление цепей.

Рис. 4, табл. 1, библ. ссылок 16.

Реакция окисления CH_2O при высоких температурах подробно изучена в [1, 2]. Предложен механизм с участием радикалов HO_2 и перекиси водорода, отвечающей за вырожденное разветвление [3]. Однако единого мнения относительно природы продукта, ответственного за разветвление, и ведущих радикалов в интервале температур 300—500°С не имеется. Ряд авторов [4—6] предполагает, что при взаимодействии радикалов HCO с кислородом образуются радикалы HCO_3, реакции которых с альдегидом приводят к образованию надмуравьиной кислоты HCO_3H. Радикальный распад последней обеспечивает разветвление. Было установлено [7], что при окислении CH_2O при 320° до 70% исходного альдегида превращается в перекись водорода. Нами в предыдущей работе [8] методом ЭПР было показано, что при взаимодействии радикала HCO с кислородом образуются главным образом радикалы HO_2.

Настоящее исследование посвящено изучению кинетики и механизма этой реакции в интервале температур 445—540°С, в потоке, при атмосферном давлении, в кварцевых реакторах ($l=17$ *см*, $d=1{,}8$ *см*), обработанных борной кислотой или 10% раствором CsCl, а затем реакцией при 650°.

Для обнаружения радикалов был применен метод [9]. В ходе низкотемпературного окисления формальдегида в реакторе, обработанном борной кислотой, вплоть до 350°, регистрировался спектр перекисных радикалов, идентифицированных как радикалы HO_2 (рис. 1). Кинетика окисления воздушной смеси, содержащей 5% CH_2O, была изучена при 445, 475, 504, 540°. Анализ продуктов проводился по [1, 2].

Суммарное количество перекиси определялось йодометрическим титрованием через 6—8 час. в сернокислой среде. Основными продуктами окисления оказались CO, H_2O и H_2O_2. Применением методов [10, 11] было показано, что органическая перекись, обнаруженная в опыте, не является надмуравьиной кислотой—это, скорее всего, перекись алкоксильного типа. В работе [12] было сделано заключение, что образование органической перекиси, по всей видимости, $(CH_2OH)_2O_2$ при окислении формальдегида происходит в скруббере при взаимодействии CH_2O с H_2O_2, причем эта реакция в газовой фазе при $t > 130°$ не идет.

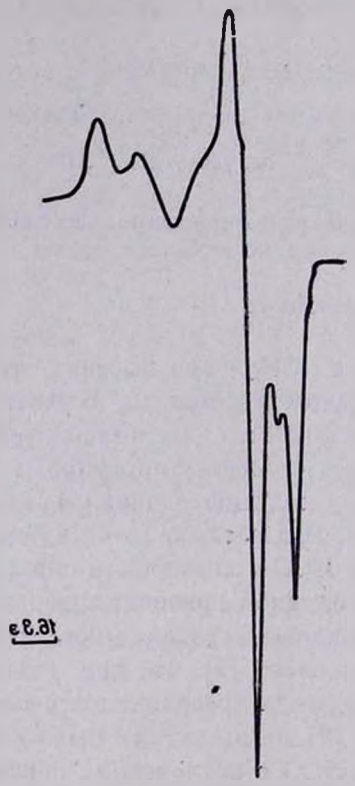

Рис. 1. Спектр ЭПР радикалов HO_2.

При стоянии водного раствора, содержащего пробу, суммарное количество перекиси не меняется, однако отношение H_2O_2/орг. перекись возрастает. Через несколько часов в пробе оказывается преимущественно перекись водорода. С повышением кислотности раствора это отношение также увеличивается, что характерно для реакции CH_2O с H_2O_2.

Используя новые методы анализа надмуравьиной кислоты в присутствии перекиси водорода на ФЭК [13—14], на основании контрольных опытов с синтезированной HCO_3H по [15] было показано, что чувствительность прибора не менее $5 \cdot 10^{-8}$ —10^{-7} моля в первом слу-

чае и $2 \cdot 10^{-7}$ моля во втором. Для анализа на ФЭК были взяты пробы, содержащие $3 \cdot 10^{-6}$ и $5 \cdot 10^{-6}$ молей органической перекиси. Эти опыты также показали, что присутствующая в продуктах реакции органическая перекись не является надмуравьиной кислотой. Хроматографически было установлено, что синтезированная надкислота как в растворе, так и в газовой фазе разлагается преимущественно на CO_2 и H_2O.

Таким образом, на основании анализа органической перекиси с помощью четырех разных методов однозначно можно утверждать, что надмуравьиная кислота при окислении CH_2O в условиях данных опытов в детектируемых количествах не образуется и разность между суммарным количеством перекиси и мгновенно определенной концентрацией перекиси водорода обусловлена, по всей видимости, вторичными процессами в скруббере. Из кинетических кривых накопления суммарной перекиси и перекиси водорода видно, что разность между ними убывает, стремясь практически к нулю, с увеличением количества израсходованного альдегида. Если анализировать пробу на ФЭК не мгновенно, а через 5 мин., то разность уменьшается на $\sim 60\%$. Поэтому, по всей видимости, можно считать, что суммарное количество перекиси приближается к истинному значению перекиси водорода, образовавшейся в реакторе. В дальнейшем все расчеты были сделаны как для мгновенно определенной концентрации перекиси водорода, так и для суммарной перекиси в предположении равенства ее истинной концентрации $[H_2O_2]$ в реакторе.

На рис. 2 приведена кинетика окисления формальдегида при 445°. Из рисунка видно, что, как и прежде, окисление CH_2O происходит по автокаталитическому закону. Накопление радикалов HO_2 симбатно накоплению перекиси водорода. Выходы их растут с увеличением времени контакта и достигают максимального значения. Максимальная скорость расходования формальдегида в пределах ошибок эксперимента достигается одновременно с максимальными концентрациями радикалов HO_2 и H_2O_2. Была оценена максимальная концентрация радикалов — $\simeq 2 \cdot 10^{13}$ *част/см*^{3}. Уменьшение концентрации радикалов после достижения максимума связано как с израсходованием исходного альдегида, так и с квадратичной рекомбинацией радикалов HO_2. Аналогичные кинетические закономерности получены и при других температурах. Выход H_2O_2 не меняется после достижения максимального значения. Это связано с тем, что в пустом реакторе при низких температурах расходование перекиси водорода протекает со значительно меньшей скоростью, чем при высоких. С повышением температуры до 504° концентрации радикалов и перекиси водорода растут, а $[H_2O_2]$ после достижения максимального значения падает. При 504° максимальный выход перекиси водорода составляет 25% от исходного количества формальдегида и 60% от израсходованного. С увеличением $\tau_к$ меньшая доля CH_2O превращается в H_2O_2. По мак-

симальным скоростям расходования CH_2O была определена эффективная энергия активации—28±3 *ккал/моль*, что согласуется со значением, полученным в работе [1].

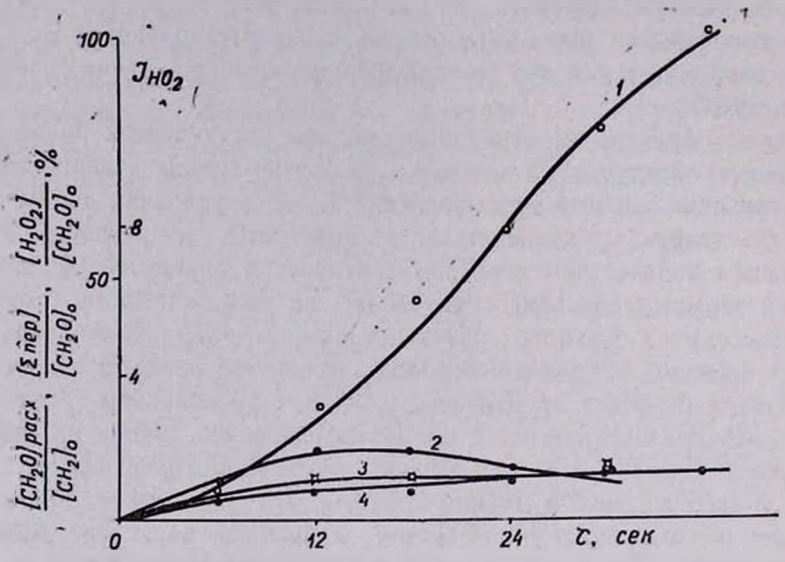

Рис. 2. Кинетические кривые: 1 — расходования формальдегида (%), 2 — накопления радикалов HO_2 (10^{13} *част/см*^{3}), 3 и 4 — накопления суммарной перекиси и H_2O_2 (% от исходного формальдегида), полученные в реакторе, обработанном борной кислотой при 445°, $[CH_2O]_0 = 5\%$.

Для изучения влияния концентрации формальдегида на кинетику реакции опыты были проведены при 445° и начальной концентрации CH_2O = 10 и 15%, соответственно. На рис. 3 приведена кинетика окисления формальдегида при $[CH_2O]_0 = 10\%$. Из сравнения рис. 2 и 3 видно, что рост начальной концентрации CH_2O приводит к возрастанию скорости реакции, максимального выхода H_2O_2 и концентрации радикалов HO_2. Аналогичные кинетические закономерности были получены и при окислении смеси, содержащей 15% CH_2O. По максимальным скоростям расходования формальдегида был рассчитан порядок реакции по CH_2O—2±0,2. Обнаружение радикалов HO_2 при $t < 500°$ и наблюденные кинетические закономерности накопления радикалов и перекиси водорода и расходования формальдегида свидетельствуют в пользу применимости механизма высокотемпературного окисления формальдегида [3] для объяснения процесса при $t < 500°$. Из схемы, приведенной в [3], имеем

$$[HO_2]_{макс} \simeq \sqrt{\frac{K_3[H_2O_2][M]}{K_8}} \qquad (1)$$

Отсюда видно, что максимальный выход радикалов меняется пропорционально $\sqrt{H_2O_2}$. Из сравнения рис. 2 и 3 видно, что

$$\frac{[HO_2]^{10\%}_{макс}}{[HO_2]^{5\%}_{макс}} = 2 \quad и \quad \sqrt{\frac{[H_2O_2]^{10\%}_{макс}}{[H_2O_2]^{5\%}_{макс}}} = 1{,}9$$

Подобный результат был получен и для смеси, содержащей 15% CH_2O при 445°. Расчетные данные приведены в таблице. По вышеприведенной формуле были рассчитаны значения максимальной концентрации радикалов (табл.), оказавшиеся близкими к опытным.

Исходя из того, что в максимуме

$$\frac{d[OH]}{dt} = 2K_3[H_2O_2][M] - K_4[OH][CH_2O] = 0 \qquad (2)$$

вычислим концентрацию радикалов ОН.

$$[OH]_{макс} = \frac{2K_3[H_2O_2][M]}{K_4[CH_2O]} \qquad (3)$$

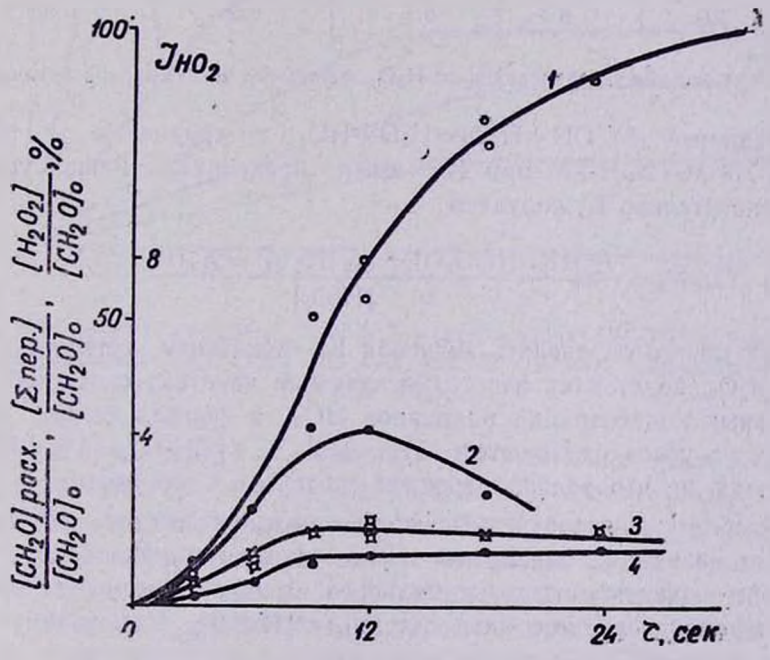

Рис. 3. Кинетические кривые: 1 — расходования CH_2O (%), 2 — накопления радикалов HO_2 (10^{13} *част/см³*), 3 и 4 — накопления суммарной перекиси и H_2O_2 (% от исходного формальдегида), полученные в реакторе, обработанном борной кислотой при 445°, $[CH_2O]_0 = 10\%$.

Расчетные значения концентрации радикалов ОН также приведены в таблице, из которой следует, что при низких температурах отношение $[HO_2]/[OH] \simeq 5 \cdot 10^5$, т. е. ~на 1,5 порядка больше, чем при высоких [3]. Исходя из сказанного, для скорости накопления перекиси водорода имеем

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = K_2[HO_2][CH_2O] + K_8[HO_2]^2 - K_6[H_2O_2] - K_3[H_2O_2][M] - K_5[OH][H_2O_2] = 0 \quad (4)$$

Таблица

Опытные и расчетные значения концентраций радикалов HO_2 и расчетные значения концентраций радикалов OH

T, °C	CH_2O, %	HO_2 макс, 10^{13}·*част/см*^{3}		OH расч., *част/см*^{3}
		опытные	расчетные	
445	5	2,0	1,7*	*4,8·10^7
445	5	2,0	1,9	6,7·10^7
445	10	4,0	3,4	1,3·10^8
445	15	6,0	5,5	1,6·10^8
475	5	3,0	5,2	5,8·10^8
504	5	6,6	9,2	2,3·10^9

* Значения определения по H_2O_2, остальные по суммарной перекиси.

Реакцией (5) $OH+H_2O_2=H_2O+HO_2$ по сравнению с реакцией 3) $H_2O_2+M\rightarrow 2OH+M$ при 445° можно пренебречь. Решая уравнение (4) относительно K_6 получаем

$$K_6 = \frac{K_2[HO_2][CH_2O] + K_8[HO_2]^2 - K_3[H_2O_2][M]}{[H_2O_2]}$$

Отсюда можно определить значения K_6—константу гетерогенной гибели H_2O_2, подставляя известные значения констант скоростей и максимальных концентраций радикалов HO_2 и формальдегида, определенные в условиях опытов. При 445° и $[CH_2O]_0=5\%$ $K_6\simeq 0{,}62$. Предполагая, что распад перекиси водорода происходит в кинетической области, из полученных данных можно оценить $\varepsilon\simeq 10^{-5}$. На основании механизма окисления можно объяснить наблюдаемую в эксперименте зависимость максимального выхода перекиси водорода от концентрации исходного альдегида. Для $[H_2O_2]_{макс}$ получаем:

$$[H_2O_2]_{макс} \simeq \frac{K_2^2 \cdot K_3[M][CH_2O]^2}{K_6^2 \cdot K_8}$$

откуда следует, что $[H_2O_2]_{макс}$ меняется пропорционально квадрату концентрации CH_2O, что и наблюдалось в опыте. Проведенный расчет показал, что механизм окисления формальдегида, предложенный ранее [3], хорошо описывает результаты, полученные в условиях данных опытов. Поскольку радикалы HO_2 и перекись водорода играют огромную роль при окислении формальдегида, представляло интерес изучение кинетики реакции в реакторе, обработанном CsCl. Предпола-

галось, что на этой поверхности гетерогенная гибель радикалов и перекиси значительна. Обработка поверхности реактора CsCl вызывала значительное уменьшение скорости реакции [16]. Основными продуктами реакции являются CO и H_2O. Хроматографический анализ показал наличие в продуктах реакции CH_3OH и HCOOH в количествах, не превышающих 10^{-9} *моль/мл*. Образование этих продуктов, по-видимому, происходит гетерогенным путем. В отличие от реактора, обработанного борной кислотой, перекись водорода и радикалы HO_2 обнаружить не удалось.

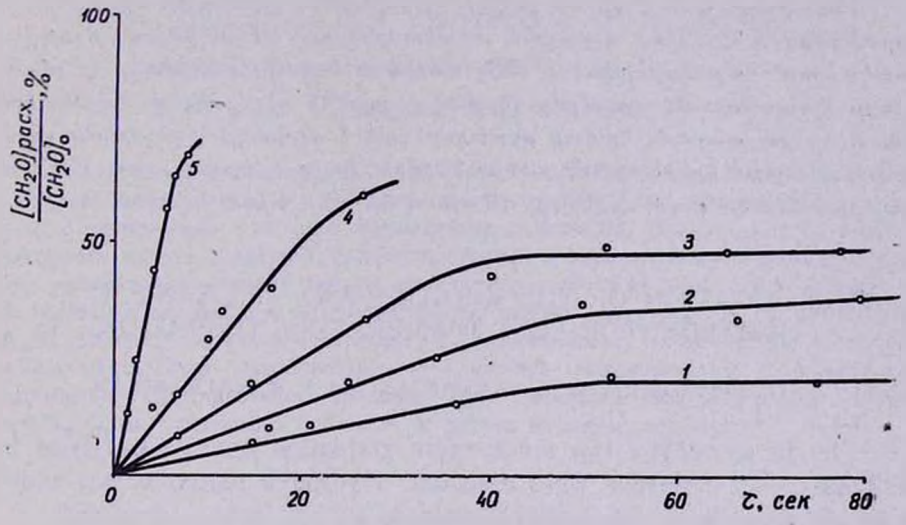

Рис. 4. Кинетические кривые: 1, 2, 3, 4, 5 — расходования CH_2O (%) в реакторе, обработанном CsCl при 450, 473, 498, 528 и 546°, соответственно. $[CH_2O]_0=5\%$.

На рис. 4 кривыми 1—5 представлена кинетика расходования формальдегида при 450, 473, 498, 528, 546°, соответственно, при $[CH_2O]_0=5\%$. Из рисунка видно, что в отличие от реактора, обработанного борной кислотой, расходование альдегида идет с самого начала практически с постоянной скоростью, что для реакторов, обработанных солями, было объяснено [3] тем, что фактор разветвления $\varphi<0$. Как видно из рис. 4, с повышением температуры возрастает скорость расходования, причем, чем выше температура, тем при больших глубинах превращения наблюдается прекращение расходования альдегида. Возможно, это связано с отравлением поверхности реактора вследствие адсорбции какого-нибудь продукта реакции при низких температурах. При 450° скорость расходования CH_2O в 5—6 раз меньше, чем в реакторе, обработанном борной кислотой. Из зависимости максимальной скорости расходования формальдегида от температуры определена эффективная энергия активации—53±3 *ккаль/моль*. Влияние концентрации CH_2O на реакцию его окисления было изучено при

473° и $[CH_2O]_0=10$ и 15%, соответственно. Опыты показали, что с увеличением содержания горючего в смеси возрастает скорость реакции.

ՄՐՋՆԱԼԴԵՀԻԴԻ ՑԱԾՐՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Է. Գ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մրջնալդեհիդի ցածրջերմաստիճանային օքսիդացումը բորաթթվով և CsCl-ով մշակված ռեակտորներում։ Բորաթթվով մշակված ռեակտորում հայտնաբերված է HO_2 ռադիկալ և ցույց է տրված, որ ռեակցիայի ճյուղավորումը պայմանավորված է ջրածնի գերօքսիդով։ Փորձնական փաստերը բացատրելու համար օգտագործված է մրջնալդեհիդի բարձր ջերմաստիճանային օքսիդացման մեխանիզմը։ Ցույց է տրված, որ CsCl-ով պատված ռեակտորում օքսիդացման արագությունը խիստ նվազում է։

INVESTIGATION OF THE KINETICS AND MECHANISM OF FORMALDEHYDE LOW TEMPERATURE OXIDATION

E. G. SARKISSIAN, I. A. VARDANIAN and A. B. NALBANDIAN

The formaldehyde low temperature oxidation kinetics has been investigated; HO_2 radicals were detected. Hydrogen peroxide was shown to be responsible for the chain branching.

ЛИТЕРАТУРА

1. *И. А. Варданян, А. Б. Налбандян,* Кин. и кат., 2, 1115 (1970).
2. *И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян,* ДАН СССР, 191, 130 (1970).
3. *J. A. Vardanyan, G. A. Sachyan, A. G. Philipposyan, A. B. Nalbandyan,* Combustion and Flame, 22, 153 (1974).
4. *M. M. Vanpee,* Comptes rendus, 242, 373 (1956).
5. *M. Scseer,* 5th Symp. of Combustion, 1955.
6. *J. M. Hay, K. Hessam,* Combustion and Flame, 16, 237 (1971).
7. *R. G. W. Norrish, J. M. Thomas,* Nature, 210, 728 (1966).
8. *Э. Г. Саркисян, И. А. Варданян,* Арм. хим. ж., 29, 293 (1976).
9. *А. Б. Налбандян, А. А. Манташян,* Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Ереван, 1975.
10. Орг. реакции, 7, 489 1959.
11. *C. A. McDowell, J. H. Thomas,* J. Chem. Phys., 17, 588 (1949).
12. *А. М. Маркевич, Л. Ф. Филиппова,* ЖФХ, 31, 2649 (1957).
13. *М. Д. Борисова, О. Д. Шапилов, Я. Л. Костюковский,* ЖАХ, 29, 606 (1974).
14. *О. Д. Шапилов, Я. Л. Костюковский,* ЖАХ, 25, 788 (1970).
15. *F. P. Greenspan,* J. Am. Chem. Soc., 68, 907 (1946).
16. *А. М. Маркевич, Л. Ф. Филиппова,* ЖФХ, 33, 2214 (1959).