ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 2, 1976

УДК 541.127+542.943

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИОНОВОГО АЛЬДЕГИДА. I

Э. А. ОГАНЕСЯН, Г. А. САЧЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 VI 1975

Изучена реакция термического окисления пропионового альдегида в реакторе, обработанном борной кислотой, в интервале 259—358°. В продуктах обнаружены перекиси типа RCO_3H и RO_2H, зарегистрированы спектры ЭПР перекисных радикалов. Предполагается, что образование основных продуктов обусловлено распадом радикалов RO_2 и RCO_3.

Рис. 4, библ. ссылок 5.

Ранее при исследовании кинетики окисления пропионового альдегида [1,2] было сделано заключение, что кинетические закономерности аналогичны полученным при окислении ацетальдегида. Эксперименты проводились в статических условиях в пирексовых реакторах. Основным продуктом окисления C_2H_5CHO при температурах ниже 155°С была надпропионовая кислота, а при $t>200°$ наряду с ней в значительных количествах наблюдалось образование низкомолекулярных веществ. Было показано, что процесс протекает автокаталитически и сделано предположение [2], что разветвление цепи происходит в результате взаимодействия альдегида с перекисью, вероятно, с образованием комплекса. Авторы работ [1—3] для эффективной энергии активации в области независимости реакции от концентрации кислорода получили величину $E_{эф} = 15$ *ккал/моль*. Скорость реакции оказалась пропорциональной квадрату концентрации альдегида.

Для объяснения экспериментальных данных использовался механизм, применяемый при окислении CH_3CHO.

$$RCHO + O_2 \longrightarrow RCO + HO_2 \qquad (1)$$

$$RCO + O_2 \longrightarrow RCO_3 \qquad (2)$$

$$RCO_3 + RCHO \longrightarrow RCO_3H + RCO \qquad (3)$$

$$\left.\begin{array}{l} RCO_3 + RCO_3 \longrightarrow \\ RCO + RCO_3 \longrightarrow \\ RCO + RCO \longrightarrow \end{array}\right\} \text{инерт. продукты} \qquad \begin{array}{l}(4a)\\(4b)\\(4c)\end{array}$$

$$RCHO + RCO_3H \longrightarrow \text{рад. } RCO \qquad (5)$$

В предложенном механизме [2] большое внимание уделяется радикалам RCO_3 и перекиси RCO_3H. Для обнаружения радикалов и изучения закономерностей их накопления вместе с закономерностями расходования и накопления промежуточных и конечных продуктов реакции в настоящей работе применен кинетический метод вымораживания радикалов в сочетании с ЭПР [4].

Окисление пропионового альдегида проводилось в струевых условиях в пирексовом реакторе ($d=2{,}7$ *см*, $l=30$ *см*), обработанном борной кислотой. Окислению подвергалась смесь, содержащая 2,2% C_2H_5CHO и 97,8% воздуха при атмосферном давлении в интервале 259—358°С.

Анализ на C_2H_5CHO, CH_3CHO, CH_3OH, C_2H_5OH, $(CH_3)_2CO$ проводился хроматографически по способу, описанному в работе [5], CO—на линде 5 Å, CO_2—на полисорбе-1. Перекиси определялись иодометрически, надкислоты—в солянокислой среде при непосредственном титровании 0,01 *н* $Na_2S_2O_3$, суммарная перекись—в сернокислой среде через 12 час., H_2O_2—на ФЭК с применением титанового реактива. Следует отметить, что в условиях данных опытов в продуктах окисления C_2H_5CHO нами был обнаружен ацетон, кинетическая кривая накопления которого не приводится из-за плохого разделения его от C_2H_5CHO на колонке хроматографа. Наблюдалось также образование продукта, который, видимо, является эфиром.

В работе [3] в продуктах окисления пропионового альдегида была обнаружена C_2H_5COOH, образование которой, вероятно, может происходить как в реакционной зоне, так и в результате распада перекисей при отборе пробы. В условиях данных опытов хроматографический анализ продуктов реакции показал, что в случае, когда коммуникации после реактора обогревались при температуре ниже 80° и не обрабатывались борной кислотой, в продуктах оказались CH_3COOH и C_2H_5COOH. При повышении температуры до 100° и обработке борной кислотой карбоновые кислоты не обнаруживались. Это указывает на то, что эти кислоты образовывались не в реакционной зоне, а в коммуникациях.

На рис. 1 приведены кинетические кривые расходования C_2H_5CHO и накопления RCO_3H, RO_2H, CH_3CHO, C_2H_5OH, CO, CO_2, полученные при 291°. В ходе опытов удалось зарегистрировать спектр ЭПР радикалов перекисного типа, представленный на рис. 2. Однако, поскольку в продуктах реакции обнаружены в соизмеримых количествах перекиси типа RCO_3H и RO_2H, образование которых, видимо, связано с реакциями

$$RCO + O_2 \longrightarrow RCO_3$$
$$RCO \longrightarrow R + CO$$
$$R + O_2 \longrightarrow RO_2$$
$$RO_2 + RCHO \longrightarrow RO_2H + RCO$$
$$RCO_3 + RCHO \longrightarrow RCO_3H + RCO$$

то записанный нами спектр ЭПР, очевидно, представляет собой наложение спектров перекисных радикалов типа RO_2, RCO_3. Максимальная концентрация радикалов достигает 10^{13} *част/см*^{3}.

Из рис. 1 видно, что процесс протекает автокаталитически с периодом индукции—0,5 мин. В предыдущих работах по окислению C_2H_5CHO из перекисных соединений были обнаружены только надпропионовая кислота и следы H_2O_2, в то время как в условиях наших экспериментов образуются также органические гидроперекиси, по-видимому, в основном типа RO_2H. Согласно механизму, предложенному в работе [2], не исключено также образование перекиси дипропила, в результате рекомбинации радикалов. Но так как в наших опытах не установлена прямая зависимость скорости накопления органической перекиси от квадрата концентрации радикалов, то она может оказаться в продуктах реакции только в незначительных количествах.

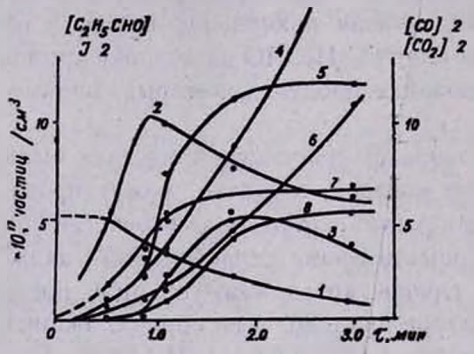

Рис. 1. Кинетические кривые расходования C_2H_5CHO (1) и накопления перекисных радикалов (2), RCO_3H (3), RO_2H (4), CO (5), CO_2 (6), CH_3CHO (7), C_2H_5OH (8) для смеси 2,2% C_2H_5CHO и 97,8% воздуха при $t=291°C$.

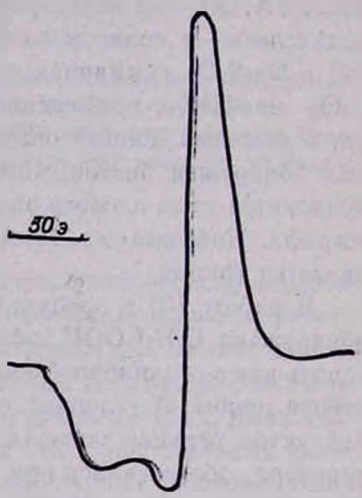

Рис. 2. Спектр ЭПР перекисных радикалов при $T=77°K$.

Из рис. 1 видно, что кинетические кривые накопления радикалов и перекисей RCO_3H, RO_2H отличаются друг от друга. Максимальная концентрация перекисных радикалов соответствует максимальной скорости расходования C_2H_5CHO. Что касается RCO_3H, то она является промежуточным продуктом. Она достигает максимальной концентрации при больших $\tau_к$, чем перекисные радикалы. RO_2H образуется при меньших $\tau_к$ и наблюдается только ее накопление. По абсолютному значению концентрации RO_2H превышают $[RCO_3H]$.

Максимальная скорость накопления CH_3CHO в пределах ошибок эксперимента соответствует максимальной концентрации радикалов. При дальнейшем уменьшении концентрации радикалов концентрация CH_3CHO несколько увеличивается.

Кинетические кривые накопления CO, CO_2 отличаются от кинетической кривой накопления CH_3CHO. Максимальные скорости накопления окиси и двуокиси углерода соответствуют максимальной концентрации радикалов, однако CO и CO_2 продолжают накапливаться и тогда, когда концентрация радикалов падает. Образование CO и CO_2, по-видимому, происходит в основном при распаде радикалов RCO, RCO_3, соответственно. Источником CO_2 может быть также распад RCO_3H.

Кинетика окисления C_2H_5CHO была изучена также при 259, 325, 358°. Для примера на рис. 3 приведены кинетические кривые расходования C_2H_5CHO и накопления продуктов при 325°.

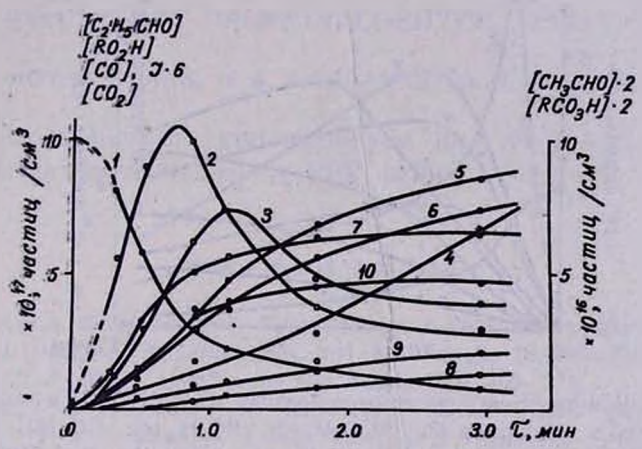

Рис. 3. Кинетические кривые расходования C_2H_5CHO (1) и накопления перекисных радикалов (2), RCO_3H (3), RO_2H (4), CO (5), CO_2 (6), CH_3CHO (7), CH_3OH (8), C_2H_5OH (9) для смеси 2,2% C_2H_5CHO и 97,8% воздуха при $t = 325$°C.

Из кинетических кривых следует, что при повышении температуры период индукции уменьшается. При всех температурах надпропионовая кислота достигает своей максимальной концентрации позже, чем перекисные радикалы. При повышении температуры их максимумы сближаются и сдвигаются к меньшим $\tau_к$. Концентрация RCO_3H по абсолютной величине уменьшается. Кривая накопления RO_2H при 325 и 358° проходит через максимум. Своей максимальной концентрации она достигает при $\tau_к$ больших, чем $\tau_к$ максимальных концентраций радикалов и перекиси RCO_3H. При 358° время достижения максимальных концентраций RCO_3H и RO_2H примерно одно и то же. С повышением температуры максимальная концентрация RO_2H уменьшается. При всех изученных температурах концентрация RO_2H больше, чем концентрация RCO_3H. С повышением температуры это различие становится более заметным. Из полученных данных можно сделать заключение, что в согласии с литературными данными RO_2H является более устойчивой перекисью, чем RCO_3H.

При 325° в продуктах обнаруживаются также CH_3OH, C_2H_4, концентрации которых с повышением температуры растут.

Из зависимости скорости расходования C_2H_5CHO от температуры оценена эффективная энергия активации—19,1 *ккал/моль*.

В настоящей работе изучено также влияние концентрации пропионового альдегида на процесс его окисления. Опыты проводились со смесью, содержащей 1,2 и 4% C_2H_5CHO при 291°.

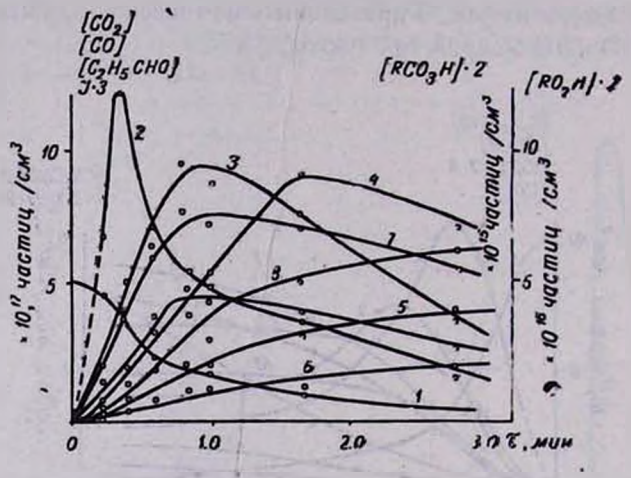

Рис. 4. Кинетические кривые расходования C_2H_5CHO (1) и накопления перекисных радикалов (2), RCO_3H (3), RO_2H (4), CO (5), CO_2 (6), CH_3CHO (7), CH_3OH (8), C_2H_5OH (9) для смеси 4% C_2H_5CHO и 96% воздуха при $t = 291°C$.

На рис. 4 приведены кинетические кривые расходования C_2H_5CHO и накопления продуктов при содержании в смеси 4% C_2H_5CHO и 96% воздуха. Из рис. 4. видно, что с повышением концентрации альдегида RCO_3H достигает своей максимальной концентрации при меньших $\tau_к$.

Абсолютные концентрации перекисных радикалов и RCO_3H увеличиваются, в то время как изменение концентрации исходного альдегида почти не влияет на концентрацию RO_2H.

Уже при 291° с повышением концентрации альдегида наблюдается образование CH_3OH, C_2H_4.

Из зависимости максимальной скорости расходования C_2H_5CHO от исходной концентрации альдегида был определен порядок реакции по альдегиду—1,6.

Из описанных выше данных следует, что многообразие продуктов и радикалов может быть связано как с гомогенными, так и с гетерогенными реакциями

$$C_2H_5CO \longrightarrow C_2H_5 + CO$$
$$C_2H_5CO_3H \longrightarrow C_2H_5OH + CO_2$$
$$C_2H_5 + O_2 \longrightarrow C_2H_4 + HO_2$$
$$C_2H_5CO_3 \longrightarrow CH_3CHO + CO + OH$$
$$C_2H_5 + O_2 \longrightarrow CH_3CHO + OH.$$

ՊՐՈՊԻՈՆԱԼԴԵՀԻԴԻ ԹԵՐՄԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱ. I

Է. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Գ. Ա. ՍԱՉՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պրոպիոնալդեհիդի թերմիկ օքսիդացման ռեակցիան բորաթթվով մշակած անոթում 259—358°-ում։ Պրոդուկտներում հայտնաբերվել են RCO_3H և RO_2H տիպի պերօքսիդներ։ Դրանցվել է պերօքսիդային ռադիկալների էՊՌ ազդանշանը։ Ենթադրվում է, որ պրոդուկտների մեծ մասի առաջացումը կապված է RCO_3 և RO_2 ռադիկալների քայքայման հետ։

THE KINETICS OF PROPIONALDEHYDE OXIDATION. I

E. A. HOVHANISSIAN, G. A. SACHIAN and A. B. NALBANDIAN

Thermal oxidation of propionaldehyde in a reaction vessel, coated by boric acid has been studied by EPR method.

ЛИТЕРАТУРА

1. *E. W. R. Steacie, W. H. Hatcher, S. Rosenberg*, J. Phys. Chem., 38, 1189 (1934).
2. *A. Combe, M. Niclause, M. Letort*, Rev. Inst. Fer. Petrole. 10, 786 (1955).
3. *G. Skirrow, B. P. Whim*, Combustion and Flame, 1968, 269—277.
4. *Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, ДАН СССР, 176, 866 (1967); *Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, ДАН СССР, 186, 5 (1969); *Г. А. Сачян, И. К. Шахназарян, А. Б. Налбандян*, ДАН СССР, 185, 647 (1969); *Г. А. Сачян, И. К. Шахназарян, А. Б. Налбандян;* Арм. хим. ж., 22, 371 (1969).
5. *Р. В. Паронян, В. К. Саркисян*, ЖАХ, 29, 604 (1974).