

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.943

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИОНОВОГО
 АЛЬДЕГИДА. II

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 тефлоновом реакторе в интервале температур 226—325°C. Кинетические исследования показали, что концентрация некоторых продуктов в реакторе, обработанном борной кислотой, выше, чем в тефлоновом. Это указывает на заметную роль поверхности в образовании этих продуктов и большую инертность тефлоновой поверхности по сравнению с поверхностью, обработанной борной кислотой.

Рис. 4, библиограф. ссылки 7.

Известно, что реакции окисления альдегидов чувствительны к природе и состоянию поверхности реакционного сосуда. В ряде работ влияние поверхности объясняется как протеканием акта разветвления на поверхности реактора [1], так и гетерогенной рекомбинацией ведущих радикалов [2]. В предыдущей работе [3] нами было высказано предположение, что образование многих продуктов может быть объяснено как гомогенным, так и гетерогенным распадом RCO , RCO_2 и RCO_3H .

Представляло интерес изучение окисления C_2H_5CHO в реакторе с более инертной поверхностью с целью уменьшения доли гетерогенных процессов. В качестве такой поверхности был выбран тефлон.

В тефлоновом реакторе, выточенном из бруска ($d=2,4$ см, $l=25$ см), окислению подвергалась смесь, содержащая 2,2% C_2H_5CHO и 97,8% воздуха при 259, 291, 325°C и атмосферном давлении. Методика эксперимента и анализа продуктов описана в [3].

На конусообразный отросток тефлонового реактора с помощью шлифового шлифа насаживался капилляр, с помощью которого на узел вымораживания направлялась небольшая часть прореагировавших газов при $P < 0,3$ тор.

На рис. 1а приведены кинетические кривые расходования C_2H_5CHO , накопления перекисных радикалов и продуктов реакции в тефлоновом реакторе при 250°C. Аналогично на рис. 1б представлена кинетика окисления C_2H_5CHO , полученная в реакторе, обработанном борной кислотой,

в тех же условиях. Сравнение показывает, что в тефлоновом реакторе периоды индукции меньше, а максимальные скорости расходования C_2H_5CHO и концентрация перекисных радикалов выше. Кроме того, в обоих реакторах концентрация перекиси RCO_3H достигает стационарного значения, в то время как RO_2H продолжает накапливаться. В отличие от реактора, обработанного борной кислотой, в тефлоновом кинетическая кривая накопления RCO_3H ложится выше кривой накопления RO_2H .

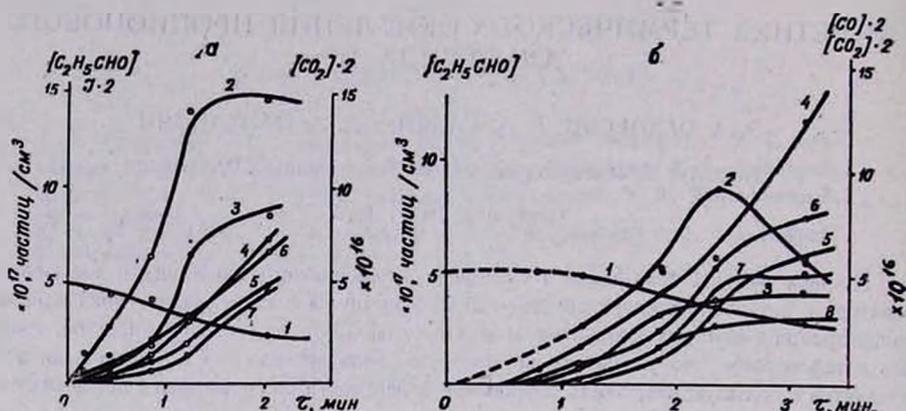


Рис. 1. Кинетические кривые расходования C_2H_5CHO (1) и накопления перекисных радикалов (2), RCO_3H (3), RO_2H (4), CO (5), CO_2 (6), CH_3CHO (7), C_2H_5OH (8) в случае смеси 2,2% C_2H_5CHO и 97,8% воздуха при 259°C в тефлоновом реакторе и в реакторе, обработанном борной кислотой, соответственно.

Абсолютная концентрация RCO_3H превышает RO_2H . Однако форма спектра перекисных радикалов, зарегистрированных в тефлоновом реакторе, не отличается от полученной в реакторе, обработанном борной кислотой. В тефлоновом реакторе концентрация перекисных радикалов, резко возрастая, достигает стационарной концентрации, в то время как в реакторе, обработанном борной кислотой, концентрация радикалов достигает максимального значения, а затем уменьшается.

В работе [3] предполагалось, что некоторые продукты могут образовываться как на поверхности реактора, так и в объеме. Из сравнения данных, представленных на рис. 1а и 1б видно, что увеличение концентраций радикалов, перекиси RCO_3H в тефлоновом реакторе сопровождается уменьшением скорости образования CO , CO_2 , C_2H_4 , RO_2H , C_2H_5OH , CH_3CHO . Этот факт может свидетельствовать в пользу образования указанных продуктов в основном на поверхности реактора.

Из рис. 2 видно, что с повышением температуры кривые накопления радикалов, перекиси RCO_3H проходят через максимум, в то время как RO_2H , являясь более устойчивой перекисью, достигает своей стационарной концентрации и по абсолютной величине становится больше RCO_3H . Максимальные скорости накопления CO , CO_2 , CH_3CHO по-прежнему

совпадают с максимальной концентрацией радикалов и с убылью последних концентрация указанных продуктов несколько растет.

Энергия активации, полученная из зависимости $\lg W + 1/T \cdot 10^{-2}$, при 259, 291, 325°C равна 15,6 ккал/моль, несколько меньше, чем в реакторе, обработанном борной кислотой.

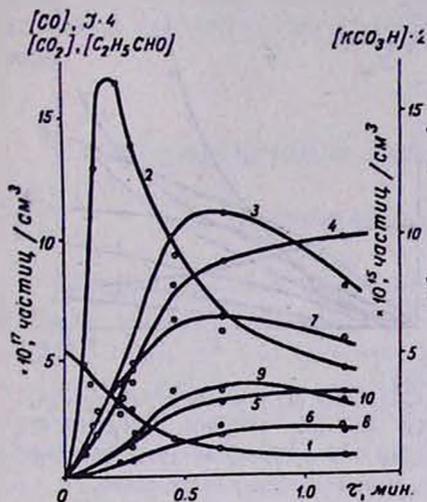


Рис. 2. Кинетические кривые расходования $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ (1) и накопления перекисных радикалов (2), RCO_3H (3), RO_2H (4), CO (5), CO_2 (6), CH_3CHO (7), CH_3OH (8), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (9), C_2H_4 (10) в тефлоновом реакторе, при 325°C.

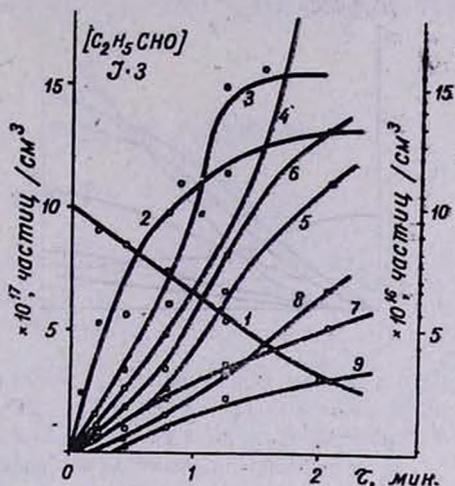


Рис. 3. Кинетические кривые расходования $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ (1) и накопления перекисных радикалов (2), RCO_3H (3), RO_2H (4), CO (5), CO_2 (6), CH_3CHO (7), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (8), C_2H_4 (9) для смеси 4% $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ и 96% воздуха, при 259°C.

Было изучено также влияние концентрации альдегида на процесс окисления $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$. Из рис. 3 следует, что увеличение концентрации альдегида в смеси, содержащей 4% $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ и 96% воздуха, почти не влияет на концентрацию перекисных радикалов и время достижения максимальной концентрации, а концентрации перекисей увеличиваются. При больших превращениях $[\text{RCO}_3\text{H}]$ достигает стационарной величины, а $[\text{RO}_2\text{H}]$ продолжает расти. С повышением концентрации альдегида выходы CO , CH_3CHO , C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ растут, а $[\text{CO}_2]$ падает, т. е. отношение $[\text{CO}_2]/[\text{CO}]$ уменьшается. Аналогичные результаты были получены для смесей, содержащих 1 и 2% пропионового альдегида. Из зависимости максимальной скорости расходования $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ от исходной концентрации альдегида был определен порядок реакции по альдегиду, оказавшийся равным 1,3.

Наряду с тефлоновым ряд опытов проводился в пирексовом реакторе, обработанном тефлоновой эмульсией. Полученные кинетические закономерности вначале оказались одинаковыми. Однако при длительном употреблении такого реактора в результате изменения состояния поверхности воспроизводимость ухудшается.

Для выявления роли S/V в процессе окисления были поставлены опыты в тефлоновом реакторе ($d=6$ см, $l=25$ см) без набивки и с набивкой. В качестве набивки была использована тефлоновая стружка толщиной $\approx 0,1$ мм.

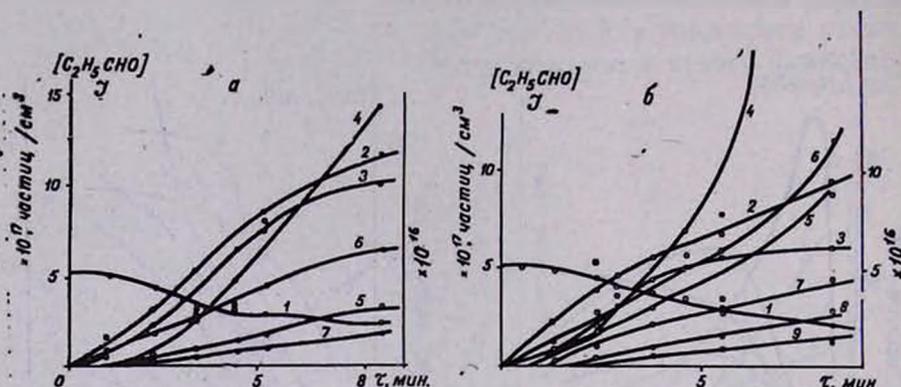


Рис. 4. Кинетические кривые расходования C_2H_5CHO (1) и накопления перекисных радикалов (2), RCO_2H (3), RO_2H (4), CO (5), CO_2 (6), CH_3CHO (7), C_2H_5OH (8), C_2H_4 (9) в случае смеси 2,2% C_2H_5CHO и 97,8% воздуха при $226^\circ C$ в тефлоновом реакторе без набивки и с набивкой, соответственно.

На рис. 4а приведены кинетические кривые расходования C_2H_5CHO и накопления продуктов реакции в реакторе без набивки, для сравнения на рис. 4б в реакторе с набивкой. Из рис. 4а видно, что и при $226^\circ C$ концентрация перекиси RCO_2H по своей абсолютной величине больше концентрации RO_2H . С возрастанием τ_x концентрация RCO_2H достигает стационарной величины, а RO_2H продолжает накапливаться. В реакторе с тефлоновой набивкой реакция идет со скоростью, близкой к постоянной. Концентрация RO_2H растёт и по своей абсолютной величине становится больше RCO_2H . Наиболее резко возрастают концентрации CO , CH_3CHO , RO_2H . сравнительно меньше— CO_2 , RCO_2H , перекисных радикалов.

Из литературы известно, что в реакциях газофазного окисления поверхность, обработанная борной кислотой, инертна. Из наших опытов следует, что тефлоновый реактор более инертен, чем обработанный борной кислотой пирексовый.

В условиях наших опытов не наблюдается пропорциональности между скоростью образования обнаруженных нами продуктов и квадратом концентрации перекисных радикалов. Отсюда следует, что образование перекисных продуктов нельзя связать с рекомбинацией перекисных радикалов. Согласно [4], образование CH_3CHO , C_2H_4 приписывается гомогенным реакциям. Что касается константы гомогенной реакции распада $C_2H_5CO=C_2H_5+CO$, то по имеющимся сведениям [5, 6, 7], полученным на основе фотохимических реакций, её значение достаточно велико. Однако опыты, проведенные в реакторах, обработанных борной

кислотой и тефлоном, указывают на значительное влияние поверхности на выход СО. Действительно, в тефлоновом реакторе выход СО уменьшается по сравнению с реактором, обработанным борной кислотой, а в том же реакторе с набивкой увеличивается. При переходе от поверхности, обработанной борной кислотой, к более инертной поверхности реактора—тефлону, уменьшаются также выходы CH_3CHO , CO_2 , C_2H_4 . Отсюда можно заключить, что в их образовании поверхность играет заметную роль.

ՊՐՈՊԻՈՆԱԼԴԵԶԻՆԻ ԹԵՐՄԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱ. II

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

Ուսումնասիրված է պրոպիոնալդեհիդի թերմիկ օքսիդացման ռեակցիան տեֆլոնե անոթում 226—325°-ում: Կինետիկական ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ որոշ պրոպիոնիդների քանակները տեֆլոնե անոթում ավելի պակաս են, քան նույն պայմաններում բորաթթվով մշակված անոթում: Այս փաստն ասում է այն մասին, որ նշված պրոպիոնիդների առաջացման ժամանակ մակերևույթը կատարում է նշանակալի դեր, և որ ավելի իներտ է տեֆլոնե մակերևույթը, քան բորաթթվով մշակվածը:

THE KINETICS OF PROPIONALDEHYDE OXIDATION. II

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

Thermal oxidation of propionaldehyde in teflon reaction vessel has been studied by ESR method.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. E. Griffiths, G. Skirrow, Oxidation and Combustion Rev., 3, 47 (1968).
2. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 212, 406 (1973).
3. Э. А. Оганесян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 29, 138 (1976).
4. G. Skirrow, B. P. Whim, Comb. and Flame, 12, 269 (1968).
5. В. Л. Штерн, Механизм окисления углеводов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 123.
6. J. H. Sullivan, J. Chem. Phys., 49, 1153 (1968).
7. K. W. Watkins, W. W. Thompson, Int. J. Chemical Kin., v. V, 791 (1973).