

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.943

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИОНОВОГО АЛЬДЕГИДА

Эм. А. ОГАНЕСЯН, И. А. ВАРДАНЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 VII 1976

Изучена кинетика низкотемпературного окисления пропионового альдегида в реакторах, обработанных борной кислотой и хлористым калием. Сделано заключение, что разветвление происходит на поверхности реактора вследствие гетерогенного радикального распада надпропионовой кислоты.

Рис. 4, библиографические ссылки 9.

Ранее при изучении реакции окисления пропионового альдегида [1, 2] в интервале температур 225—325° в реакторе, обработанном борной кислотой, и в тефлоновом реакторе было обнаружено, что в зависимости от природы поверхности меняется количественный состав продуктов, в частности соотношение концентраций надпропионовой кислоты и гидроперекиси RO_2H . В тефлоновом реакторе выход надкислоты оказался выше. Было сделано предположение об образовании ряда продуктов как при гомогенном, так и гетерогенном распаде радикалов RCO и RCO_2 .

Последующими исследованиями [3] было установлено, что при низких температурах надпропионовая кислота распадается по гетерогенному радикальному механизму с переходом радикалов в объем.

Представляло интерес изучить влияние природы и состояния поверхности реактора на кинетику реакций окисления пропионового альдегида при низких температурах в условиях более отчетливого влияния гетерогенных факторов.

В качестве реакторов были использованы пирексовые трубки ($l=67$ см, $d=3,3$ см), обработанные борной кислотой и KCl . Выбор этих поверхностей был продиктован резко отличающимся влиянием надпропионовой кислоты на них [3]. Опыты проводились в потоке при атмосферном давлении в интервале 125—175°. Содержание альдегида в воздушной смеси составляло 8%. Методика опытов подобна описанной ранее [1, 2].

В изученном интервале температур был зарегистрирован спектр ЭПР перекисных радикалов, не отличающийся по форме от полученного прежде [1, 2].

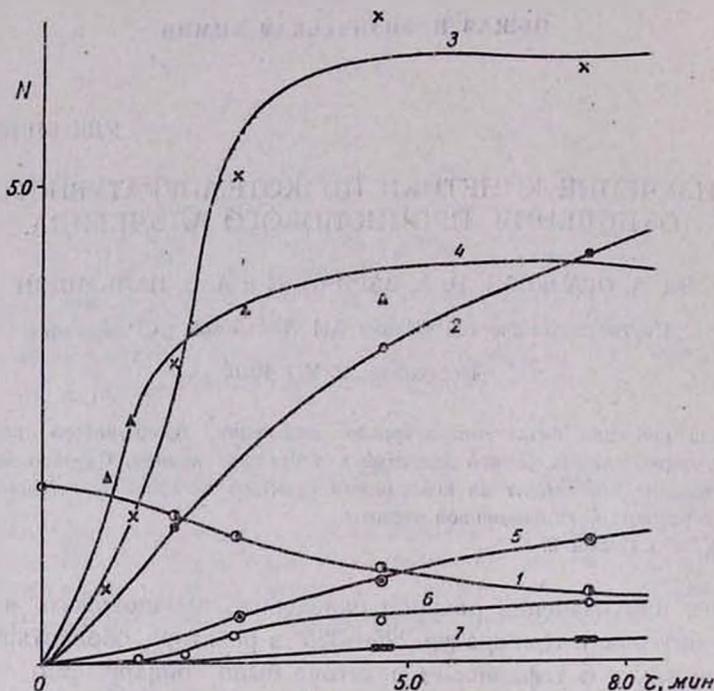
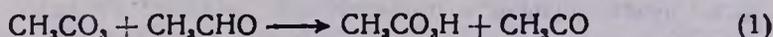


Рис. 1. Кинетические кривые расходования C_2H_5CHO (1) и накопления $C_2H_5CO_2H$ (2), $C_2H_3CO_2H$ (3), перекисных радикалов (4), CH_3CHO (5), CO_2 (6), C_2H_4 (7), CO (7) при 175° в реакторе, обработанном борной кислотой, состав смеси 8% C_2H_5CHO и 92% воздуха. $[C_2H_5CHO] = N \cdot 10^{13}$, $[C_2H_5CO_2H] = N \cdot 2 \cdot 10^{17}$, $[RCO_2H] = N \cdot 2 \cdot 10^{16}$, $[RCO_2] = N \cdot 0,4 \cdot 10^{13}$, $[CH_3CHO] = N \cdot 10^{16}$, $[CO_2] = N \cdot 10^{17}$, $[CO] = N \cdot 10^{17}$, $[C_2H_4] = N \cdot 10^{17}$.

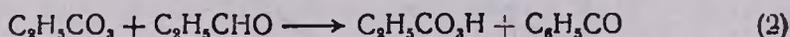
На рис. 1 приведена кинетика окисления C_2H_5CHO при 175° в реакторе, обработанном борной кислотой. Как видно из рисунка, расходование альдегида (кр. 1) происходит автокаталитически. Главным конечным продуктом в отличие от данных, полученных ранее [1, 2], является пропионовая кислота (кр. 2), выход которой достигает 70% от израсходованного альдегида при $\tau_c = 2,75$ мин. В значительно меньших количествах образуется надпропионовая кислота (кр. 3)—промежуточный продукт окисления. Кинетическая кривая (4) накопления перекисных радикалов симбатна кривой (3) накопления надпропионовой кислоты. В пределах ошибок эксперимента максимальные концентрации радикалов и перекиси достигаются одновременно с максимальной скоростью расходования альдегида. Максимальный выход перекиси составляет 10% от израсходованного альдегида, а максимальная концентрация радикалов $\sim 10^{13}$ *част/см³*.

В продуктах окисления обнаружен CO_2 в количестве, превышающем CO , C_2H_4 и CH_3CHO . При окислении последнего в условиях эксперимента возможно образование надуксусной кислоты по реакции



$$K_1 = 3 \cdot 10^{-15,8} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек} [4]$$

Ввиду того, что метод анализа надкислоты [1], применяемый в данной работе, не позволяет разделить надпропионовую и надуксусную кислоты, необходимо было убедиться в том, что детектируемая надкислота является в основном $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$. С этой целью было рассчитано максимально возможное отношение выходов $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$ и $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, образующихся по реакциям (1) и (2).



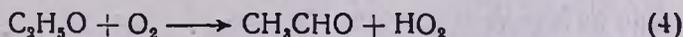
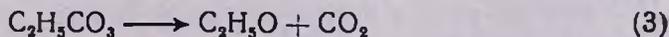
$$K_2 = 3 \cdot 10^{-16,3} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек} [4]$$

Принимая, что отношение скоростей реакций (2) и (1) пропорционально отношению концентраций соответствующих надкислот, считаем W_2/W_1 при 175° , подставляя значения констант скорости и концентраций CH_3CHO и $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ в точке максимума. Расчет показывает, что

$\frac{W_2}{W_1} \sim 3 \cdot 100$, даже если принять равными концентрации радикалов CH_3CO_3 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3$. Отсюда следует, что выход надуксусной кислоты пренебрежимо мал.

На рис. 2 приведена кинетика окисления пропионового альдегида при 175° в реакторе, обработанном KCl . Как видно из рисунка, окисление альдегида по-прежнему протекает по автокаталитическому закону, однако максимальная скорость его расходования и концентрация перекисных радикалов увеличились по сравнению с таковыми реактора, обработанного борной кислотой, при значительном уменьшении выхода надкислоты, максимальные количества которой составляют уже 4,8% от израсходованного $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$. Выход пропионовой кислоты уменьшился и при $\tau_x = 2,3$ мин. составляет 44% от израсходованного альдегида.

Значительно выросли выходы ацетальдегида и двуокиси углерода, а максимальные скорости их накопления в 1,6 раза, т. е. пропорционально увеличению максимальной концентрации перекисных радикалов при переходе от реактора, обработанного борной кислотой, к реактору, обработанному KCl . Полученные результаты можно связать с последовательностью реакций



Установлен интересный экспериментальный факт. В отличие от реактора, обработанного борной кислотой, в реакторе, обработанном

КСl, на котором, как известно, хорошо распадаются перекиси, обнаружены гидроперекись RO_2H , являющаяся, по всей видимости, гидроперекисью этила, и C_2H_5OH , в то время как количества этилена оказались ниже чувствительности применяемых методов анализа. Зависимость выхода этилена от природы поверхности реакционного сосуда была отмечена в работах [5, 6] при изучении кинетики реакции окисления про-

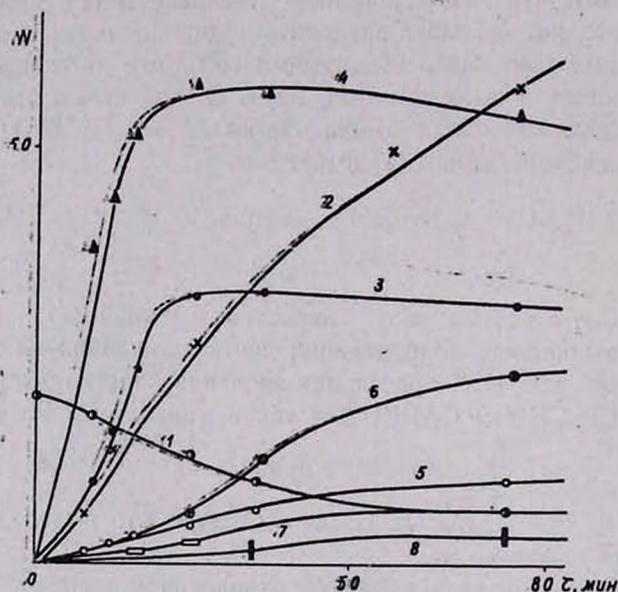
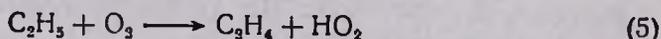
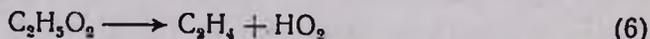


Рис. 2. Кинетические кривые расходования C_2H_5CHO (1) и наполнения $C_2H_5CO_2H$ (2), $C_2H_5CO_2H$ (3), перекисных радикалов (4), CO_2 (5), CH_3CHO (6), $C_2H_5O_2H$ (7), CO (8), C_2H_5OH (8) при 175° в реакторе, обработанном KCl, состав смеси 8% C_2H_5CHO и 92% воздуха. $[C_2H_5CHO]=N \cdot 10^{18}$, $[C_2H_5CO_2H]=N \cdot 10^{17}$, $[RCO_2H]=N \cdot 10^{16}$, $[RCO_2]=N \cdot 0.4 \cdot 10^{13}$, $[CH_3CHO]=N \cdot 10^{16}$, $[CO_2]=N \cdot 10^{17}$, $[RO_2H]=N \cdot 10^{17}$, $[CO]=N \cdot 10^{17}$, $[C_2H_5OH]=N \cdot 10^{17}$.

пионового альдегида в интервале $400-500^\circ$ в реакторах, обработанных борной кислотой и KCl. Было сделано предположение о гетерогенном образовании C_2H_4 и CH_3CHO . Для объяснения наличия этилена в реакторе, обработанном борной кислотой, и его отсутствия в реакторе, обработанном KCl, мы рассмотрели возможные пути его образования по реакциям



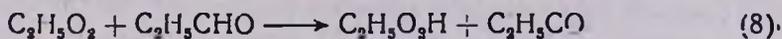
или



При низких температурах образование этилена будет происходить в основном по первому пути, т. к. второй требует высокой энергии активации (33 ккал/моль [7]). Исходя из наличия этилена только в реакторе, обработанном борной кислотой, можно предположить, что образование

этилена идет гетерогенно по реакции $C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_4 + HO_2$. На поверхности, обработанной борной кислотой, гибель радикалов меньше [8], поэтому скорость реакции (5) будет выше, чем в реакторе, обработанном KCl. При низких температурах с реакцией (5) успешно будет конкурировать реакция (7) $C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_5O_2$. В реакторе, обработанном KCl, отношение скоростей реакций W_7/W_5 будет больше, чем в реакторе, обработанном борной кислотой. Соответственно и концентрация перекисных радикалов $C_2H_5O_2$, приводящих к образованию гидроперекиси, будет выше. Поэтому и гидроперекись этила обнаруживается только в реакторе, обработанном KCl.

Поскольку в реакторе, обработанном KCl, обнаружены два типа перекисей—надпропионовая кислота и гидроперекись этила, образование которых связано с взаимодействием радикалов $C_2H_5CO_3$, и $C_2H_5O_2$ с альдегидом по реакциям (2) и (8), соответственно,



$$K_8 = 1,25 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек} [7]$$

представляло интерес оценить отношение концентраций радикалов $(RCO_3)/(RO_2)$. Исходя из скоростей образования перекисей и принимая, что $\frac{W_2}{W_8} = \frac{K_2 [RCO_3] [A]}{K_8 [RO_2] [A]} \sim \frac{(RCO_2H)}{(RO_2H)}$, пренебрегая скоростями

их расходования и учитывая, что при 175° $\frac{(RCO_2H)}{(RO_2H)} \sim 1$, получаем $\frac{(RCO_3)}{(RO_2)} \sim 10^3$. Таким образом, в реакторе, обработанном KCl, мы

имеем дело в основном с радикалами RCO_3 . Поскольку в реакторе, обработанном борной кислотой, отсутствует гидроперекись, а надпропионовая кислота образуется в значительных количествах, то, очевидно, что и в этом случае в основном регистрируются радикалы $C_2H_5CO_3$.

Кинетические закономерности, подобные описанным, наблюдались и при проведении реакции при более низких температурах. На рис. 3 и 4 приведена кинетика окисления пропионового альдегида, полученная в реакторах, обработанных борной кислотой и KCl, при 150° . С понижением температуры уменьшились скорости реакции окисления и выход радикалов. Однако разница в скоростях стала резче. Так, например, в реакторе, обработанном KCl, она уже в 2 раза превосходит полученную в реакторе, обработанном борной кислотой. Наблюдаемые закономерности имеют много общего с установленными при окислении ацетальдегида в этих двух типах реакторов [9] в том же интервале температур. По аналогии и из экспериментальных данных, приведенных в данном сообщении, можно заключить, что разветвление при низких температурах происходит вследствие гетерогенного радикального распада надпропионовой кислоты. В реакторе, обработанном KCl, больше скорость ее распада (3) и соответственно выше скорость расходования альдегида и выход радикалов. Конечно, существенную

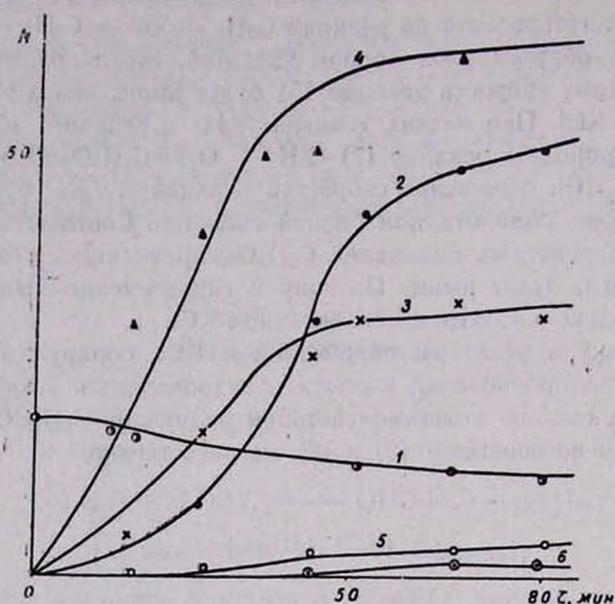


Рис. 3. Кинетические кривые расходования C_2H_5CHO (1) и накопления $C_2H_5CO_2H$ (2), $C_2H_5CO_2H$ (3), перекисных радикалов (4), CO_2 (5), C_2H_4 (6) при 150° в реакторе, обработанном борной кислотой, состав смеси 8%, C_2H_5CHO и 92% воздуха. $[C_2H_5CHO] = N \cdot 10^{18}$, $[C_2H_5CO_2H] = N \cdot 10^{17}$, $[RCO_2H] = N \cdot 3 \cdot 10^{16}$, $[RCO_2] = N \cdot 0,7 \cdot 10^{15}$, $[CO_2] = N \cdot 10^{17}$, $[C_2H_4] = N \cdot 10^{17}$, $[CO] = N \cdot 10^{17}$.

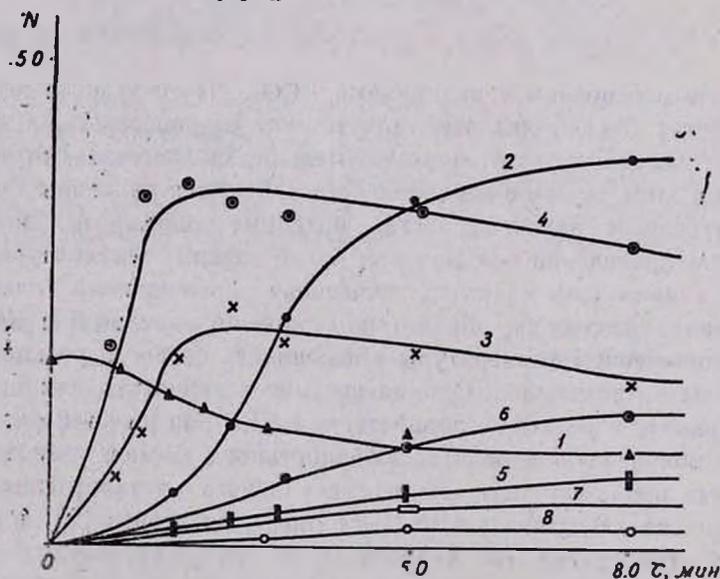


Рис. 4. Кинетические кривые расходования C_2H_5CHO (1) и накопления $C_2H_5CO_2H$ (2), $C_2H_5CO_2H$ (3), перекисных радикалов (4), CO_2 (5), CH_3CHO (6), C_2H_5OH (7), CO (8) при 150° в реакторе, обработанном KCl, состав смеси 8%, C_2H_5CHO и 92% воздуха. $[C_2H_5CHO] = N \cdot 10^{18}$, $[C_2H_5CO_2H] = N \cdot 2 \cdot 10^{17}$, $[RCO_2H] = N \cdot 10^{16}$, $[RCO_2] = N \cdot 0,5 \cdot 10^{15}$, $[CO_2] = N \cdot 10^{17}$, $[CH_3CHO] = N \cdot 10^{16}$, $[RO_2H] = N \cdot 10^{17}$, $[CO] = N \cdot 10^{17}$, $[C_2H_5OH] = N \cdot 10^{17}$.

роль играют и реакции гетерогенной рекомбинации радикалов. Однако при низких температурах конкуренция радикального распада надкислоты и гетерогенной рекомбинации радикалов приводит к увеличению скорости расходования пропионового альдегида в реакторе, обработанном KCl.

ՊՐՈՊԻՈՆԱԼԴԵԶԻՎԻ ԶԱՄԻՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ
ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱ

Է. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է պրոպիոնալդեհիդի օքսիդացումը մթնոլորտային ճնշման տակ բորաթթվով և KCl մշակված անոթներում 125—175°C շերմաստիճանային տիրույթում: Ստացված փորձնական արդյունքներից եզրակացվել է, որ հիմնական առաջատար ակտիվ կենտրոնները $C_2H_5CO_3$ ռադիկալներն են և որ ճյուղավորումը հիմնականում պայմանավորված է մակերևույթի վրա դերպրոպիոնաթթվի հետերոգեն ռադիկալային քայքայումով:

INVESTIGATION OF LOW TEMPERATURE PROPIONALDEHYDE
OXIDATION KINETICS IN VESSELS, TREATED WITH BORIC ACID
AND POTASSIUM CHLORIDE

E. A. HOVHANESEAN, I. A. VARDANIAN and A. B. NALBANDIAN

The oxidation kinetics of propionaldehyde has been investigated in vessels treated with boric acid and potassium chloride at atmospheric pressure and a temperature interval of 125—175°C. The experimental data obtained suggest that a heterogeneous decomposition of perpropionic acid into radicals on the surface of the vessel is responsible for the branching.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Эм. А. Оганесян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 20, 138 (1976).
2. Эм. А. Оганесян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 20, 209 (1976).
3. Г. О. Багдасарян, Эм. А. Оганесян, И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 20, 899 (1976).
4. J. E. Griffs, G. Skirrow, Oxid. and Comb. Rev., 3, 47 (1968).
5. R. R. Baldwin, Trans. Faraday Soc., 65, 792 (1969).
6. R. R. Baldwin, Trans. Faraday Soc., 67, 3521 (1971).
7. Intern. Symp. on Comb., 1, 346 (1967).
8. И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 193, 123 (1970).
9. Э. А. Оганесян, И. В. Капанцян, И. А. Варданян, Кин. в кат., 17, 165 (1976).