

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК ПРОПИЛЕНА НА КИНЕТИКУ
ОКИСЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

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

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 II 1977

Изучено влияние малых добавок пропилена на реакцию окисления формальдегида. Сделано заключение, что эпексидирование пропилена в основном происходит без участия радикалов HO_2 . Оценен верхний предел значения константы скорости реакции $\text{HO}_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{OH}$.

Рис. 3, библи. ссылок 3.

При изучении влияния малых добавок этилена на кинетику окисления формальдегида [1] было показано, что окись этилена даже в области $550\text{--}636^\circ$ не образуется по реакции $\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{OH}$ (1). Показано также [2], что в интервале $350\text{--}400^\circ$ ни альдегиды, ни промежуточные продукты их окисления, ни радикалы HO_2 не ответственны за образование окиси пропилена. Представляло интерес изучить возможность протекания реакции $\text{HO}_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{OH}$ (2) выше 400° . Она, на первый взгляд, не исключается вследствие разной реакционной способности этилена и пропилена.

В качестве источника радикалов HO_2 служила реакция окисления формальдегида при атмосферном давлении при 550° в кварцевом реакторе ($l=17$ см, $d=1$ см), обработанном борной кислотой. Содержание пропилена в CH_2O -воздушной смеси составляло 2%. Анализы на исходные и промежуточные продукты, включая и перекисные радикалы, проводились по методике, описанной в [1] и [3].

Для выяснения вклада реакции окисления пропилена последняя также была изучена при 550° . Был зарегистрирован радикал типа RO_2 . Основным продуктом являлся CO . Были обнаружены также $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, CH_3CHO , небольшие количества H_2O_2 и следы органической перекиси. На рис. 1 приведены кинетические кривые расходования пропилена и накопления промежуточных продуктов при 550° . Максимальные концентрации радикалов RO_2 составляют $1,8 \cdot 10^{13}$ част/см^3 .

Окисление формальдегида $[\text{CH}_2\text{O}] = 1,5\%$ проводилось также при 550° . На рис. 2 кр. 1, 2, 3 показывают расходование CH_2O и накопление H_2O_2 и радикалов HO_2 , соответственно. Максимальные концентрации перекиси водорода и радикалов HO_2 соответственно достигают значений $3 \cdot 10^{16}$ молек/см³ и $2,6 \cdot 10^{14}$ част/см³.

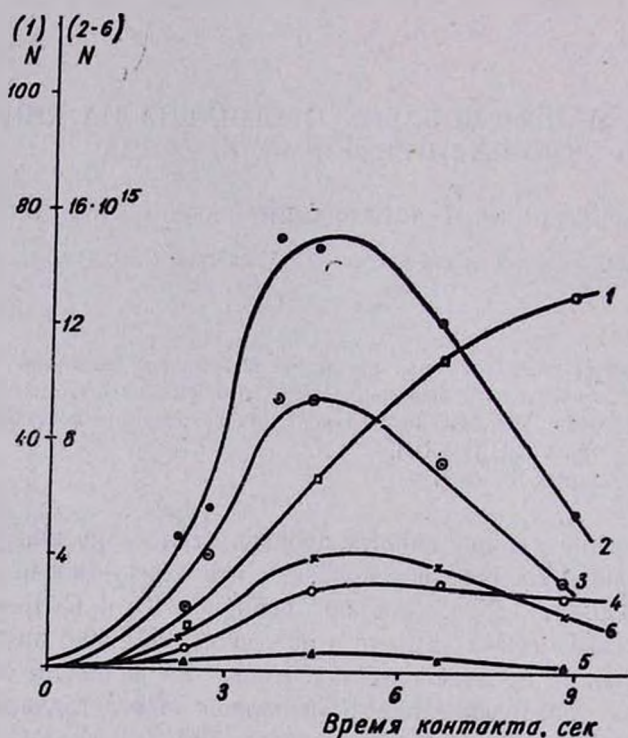


Рис. 1. Кинетические кривые расходования C_3H_6 (1) — $\text{N}, \%$ и накопления $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ (2), $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (3), H_2O_2 (4), ROOH (5), $\text{N} \cdot 10^{15}$ молек/см³, CH_3CHO (6) — $\text{N} \cdot 4 \cdot 10^{15}$ молек/см³, полученные при окислении 2% C_3H_6 . $T = 550^\circ$.

На рис. 2 приведены кинетические закономерности совместного окисления формальдегида и пропилена. Спектр зарегистрированного сигнала имеет форму спектра HO_2 . Концентрация радикалов HO_2 в пределах ошибки эксперимента не отличается от концентрации радикалов, зафиксированных в процессе окисления CH_2O в тех же условиях. Из сравнения рис. 1 и 2 видно, что максимальные скорости расходования пропилена и накопления промежуточных продуктов при совместном окислении возросли в 2 раза, хотя максимальные концентрации последних остались такими же. Этот факт говорит о том, что увеличение скорости накопления $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ связано только с ускорением процесса окисления пропилена в смеси, т. к. даже присутствие большой концентрации радикалов HO_2 не приводит к заметному изменению в этой системе. Единственной количественной разницей является увеличение H_2O_2 в 1,4 раза по сравнению с ее концентрацией,

полученной при окислении формальдегида. Что касается общего ускорения процесса окисления пропилена, то это, по-видимому, связано с наличием больших количеств H_2O_2 , распад которой по реакции $H_2O_2 + M \rightarrow 2OH + M$ приводит к образованию новых активных цент-

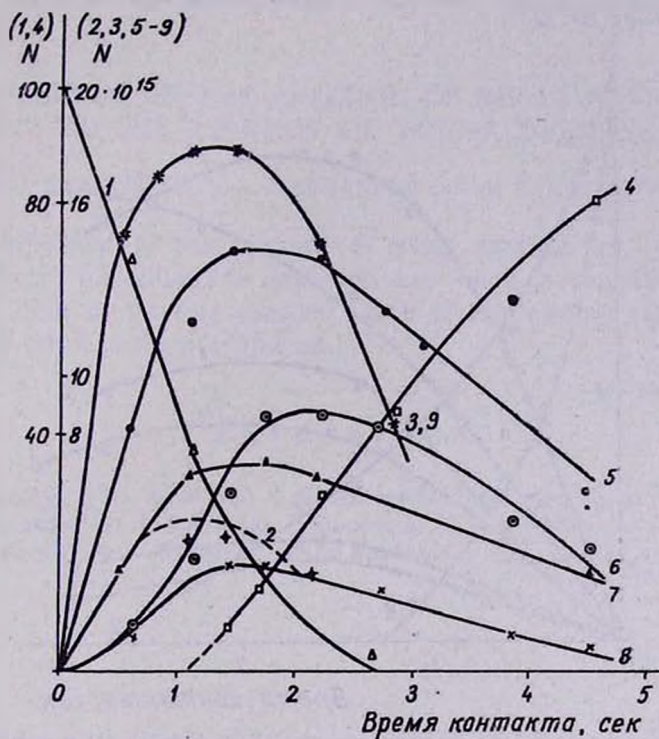


Рис. 2. Кинетические кривые расходования CH_2O (1) — N , % и накопления H_2O_2 (2) — $4N \cdot 10^{15}$ молек/см³, радикалов HO_2 (3) — $N \cdot 10^{14}$ част/см³, полученные при окислении 1,5% CH_2O . Кинетические кривые расходования C_3H_6 (4) — N , % и накопления C_2H_4O (5), C_2H_6O (6) — $N \cdot 10^{15}$ молек/см³, H_2O_2 (7), CH_3CHO (8) — $N \cdot 4 \cdot 10^{15}$ молек/см³, радикалов HO_2 (9) — $N \cdot 10^{14}$ част/см³, полученные при окислении смеси 1,5% CH_2O + 2% C_3H_6 . $T = 550^\circ$.

ров. Для проверки этого предположения было изучено окисление C_3H_6 в присутствии H_2O_2 по методике, описанной в [1], причем подаваемые количества перекиси были равны максимальным количествам перекиси, образующимся при окислении CH_2O . Кр. 2 рис. 3 описывает результат наложения двух процессов — образования перекиси при окислении C_3H_6 и ее распад. По этой причине кр. 2 расположена над кр. 1. Увеличения концентрации радикалов RO_2 по сравнению с полученной при окислении C_3H_6 не наблюдалось. Из кинетических кривых расходования пропилена и накопления промежуточных продуктов, приведенных на рис. 3, видно, что максимальные скорости увеличились $\sim$ в 2 раза. Это свидетельствует о том, что аналогичное ус-

корение в присутствии CH_2O связано только с наличием больших концентраций H_2O_2 , а не с радикалом HO_2 .

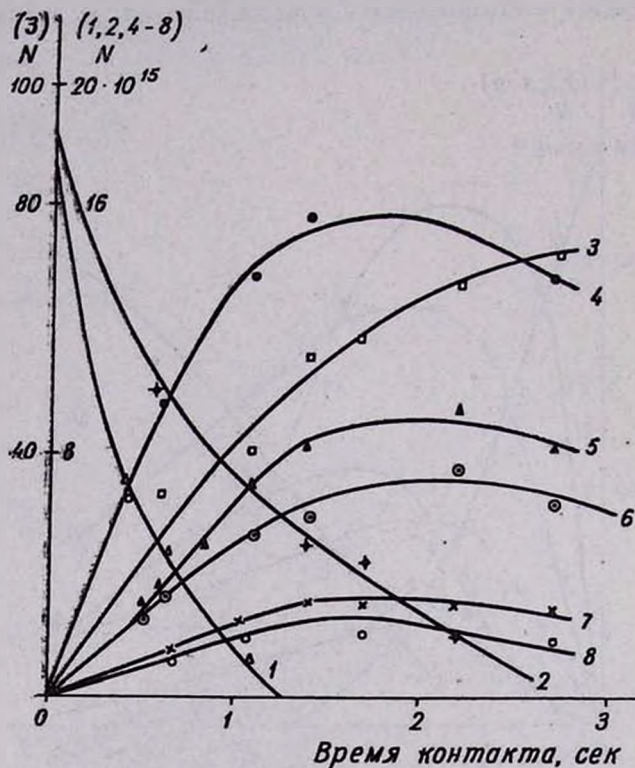


Рис. 3. Кинетические кривые расходования H_2O_2 чистого (1) и в смеси (2) — $\text{N} \cdot 10^{15}$ молек/см³, пропилена (3) — N , % и накопления $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ (4), $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (5) — $\text{N} \cdot 10^{15}$ молек/см³, суммарных альдегидов (6), CH_3CHO (7) — $\text{N} \cdot 10^{15}$ молек/см³ и радикалов HO_2 (8) — $\text{N} \cdot 10^{13}$ част/см³, полученные при окислении 2% C_3H_6 в присутствии H_2O_2 . $T = 550^\circ$.

Исходя из вышесказанного, нами был определен верхний предел константы акта (2), который при 550° оказался равным $1,8 \cdot 10^{-16}$ см³/молек · сек.

ՊՐՈՊԻԼԵՆԻ ՓՈՔՐ ՔԱՆԱԿՈՎ ԱՎԵՆՑՈՒԿԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄՐՋԱՆԱԴԵԶԻԿԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Է. Գ. ՍԱՐԿՅԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ Լ. Ա. Ռ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Հետազոտվել է C_3H_6 -ի փոքր քանակի ազդեցությամբ CH_2O -ի օքսիդացման կինետիկայի վրա 550° -ում, Փորձերը կատարվել են շիթային պայմաններում, բորաթթվի մշակված կվարցե անոթում մթնոլորտային ճնշման տակ: Կիրառվել է ռադիկալների սառեցման կինետիկական մեթոդի զուգակցումը էՊՌ-ի հետ:

Ցույց է տրվել, որ CH_2O -ի ներկայությամբ C_3H_6 -ի օքսիդացման արագության մեծացումը հիմնականում պայմանավորված է CH_2O -ի օքսիդացումից առաջացող ոչ թե HO_2 ռադիկալներով, այլ H_2O_2 -ով:

Գնահատվել է $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{OH}$ ակտի արագության հաստատունը 550° -ում: Լին խիստ փոքր է $1,8 \cdot 10^{-16}$ սմ³/մոլեկ·վրկ-ից:

THE INFLUENCE OF THE ADDITION OF SMALL AMOUNTS OF PROPYLENE ON THE KINETICS OF FORMALDEHYDE OXIDATION

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

The influence of the addition of small amounts of propylene on the kinetics of formaldehyde oxidation has been investigated at 550°C . The upper limit of the rate constant value of the reaction $\text{HO}_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{OH}$ has been estimated.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Г. Саркисян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 30, 3 (1977).
2. Т. В. Филиппова, Э. А. Блюмберг, Нефтехимия, 13, 673 (1973).
3. Э. Г. Саркисян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 29, 981 (1976).