

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПАДА БУТИЛПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Е. Г. ГАРИБЯН, А. А. МУРАДЯН и Т. А. ГАРИБЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 XII 1977

Изучены закономерности распада бутилперекисных радикалов на поверхностях, обработанных борной и плавиковой кислотами, а также КВг. Полученные значения энергий активации гибели радикалов  $C_4H_9O_2$  в реакторах, обработанных борной кислотой, в области температур 260—340°C составляют  $\sim 11$  ккал/моль, в реакторе, обработанном HF, в области 200—360°C—10 и в реакторе, обработанном КВг, в области 80—250°C—3,9. Вычислены значения предэкспоненциального множителя константы скорости гетерогенной гибели радикалов  $C_4H_9O_2$ : в реакторах, обработанных борной кислотой и HF,  $K_0=10^5$  сек<sup>-1</sup> и в реакторе, обработанном КВг,  $K_0=10^{2,9}$  сек<sup>-1</sup>.

Рис. 2, библ. ссылок 9.

Кинетический метод вымораживания радикалов из зоны медленных газофазных реакций в сочетании с ЭПР спектрометром [1] открыл большие возможности в области изучения элементарных стадий. Так, в [2—4] были изучены стадии зарождения радикалов в реакциях окисления  $H_2$  и широкого ряда углеводородов. В [5,6,8] изучались реакции гибели гидроперекисных и ацетилперекисных радикалов, а также радикалов  $CH_3OO$  на разных поверхностях. Ввиду того, что при окислении предельных углеводородов одними из ведущих цепь радикалов являются обнаруженные в ряде работ алкилперекисные радикалы, представлялось интересным изучить закономерности распада на различных поверхностях одного из представителей алкилперекисных радикалов—бутилперекисного.

### Методика эксперимента

Бутилперекисные радикалы получались при комнатной температуре в процессе фотосенсибилизированного ртутью распада бутана в присутствии небольших количеств кислорода по реакции  $C_4H_{10} + Hg^* \rightarrow C_4H_9 + Hg + H$ ,  $C_4H_9 + O_2 \rightarrow C_4H_9O_2$  по методике, описанной в [7]. Давление смеси составляло 0,15 тор. На пути бутилперекисных радикалов, направляемых на узел вымораживания, помещался съемный кварцевый реактор ( $l=10$  см,  $d=0,8$  см), температура в котором варьировалась от комнатной до 450°. В области линейного накопления ради-

калов на охлажденной поверхности в зависимости от времени эксперимента изучалась кинетика накопления бутилперекисных радикалов при ряде температур. Затем при времени контакта = 0,06 сек. изучалась зависимость выхода радикалов от температуры. На рис. 1 представлена эта зависимость в реакторах, обработанных 10% растворами борной кислоты, HF и КВг. В интервале 20—220° концентрация бутилперекисных радикалов не меняется при прохождении через реактор, обработанный борной кислотой (кр. 1), в то время как в реакторах, обработанных HF (кр. 2) и бромистым калием (кр. 3), гетерогенный распад перекисных радикалов начинается со 180 и 80°, соответственно.

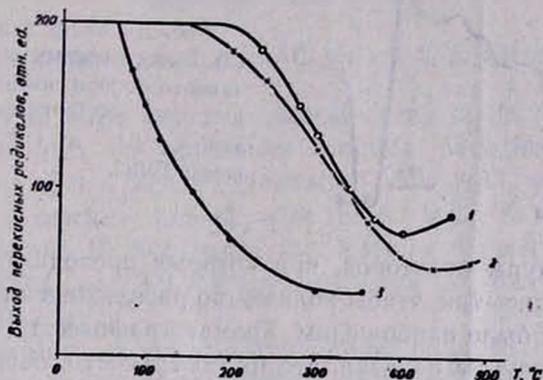


Рис. 1. Зависимость выхода радикалов от температуры в реакторах, обработанных: 1 — борной, 2 — плавиковой кислотами, 3 — КВг.

Рассчитанное значение энергии активации гибели ( $E_{\text{гиб}}$ , ккал/моль) бутилперекисных радикалов в реакторе, обработанном борной кислотой, в области 260—340° оказалось равным 11, HF в области 200—360° — 10, КВг в области 80—250° — 3.9.

Вычисленные значения предэкспоненциального множителя константы скорости гетерогенной гибели радикалов  $C_4H_9O_2$  в реакторах, стенки которых обработаны борной кислотой и HF, оказались равными  $10^5$  сек, в реакторе, обработанном КВг,  $K_0 = 10^{2.9}$  сек $^{-1}$ .

В опытах по исследованию распада радикалов  $C_4H_9O_2$  на поверхностях, обработанных  $V_2O_5$  и HF, было показано, что начиная с 250° спектр ЭПР бутилперекисных радикалов усложняется. Анализ спектра по методике, описанной в [9], показал, что на спектр радикалов  $C_4H_9O_2$  накладывается спектр ЭПР радикалов  $HO_2$  и записывается сумма радикалов  $C_4H_9O_2$  и  $HO_2$  (рис. 2аб).

Появление в спектре ЭПР радикалов  $HO_2$  при температурах ниже 400° не может быть приписано термическому зарождению радикалов в результате реакции  $C_4H_{10} + O_2 = HO_2 + C_4H_9$ , т. к., как показали отдельные опыты, эта реакция начинает играть роль только при температурах выше 400°. По-видимому, появление радикалов  $HO_2$  можно объяснить реакцией молекулярного кислорода с атомами водорода, образуя-

щимися в результате разрыва С—Н связи в адсорбированном на поверхности (обработанной HF и  $V_2O_5$ ) радикале  $C_4H_9O_2$ . При высоких температурах доля  $HO_2$  в суммарном спектре достигает 40—45% ( $T=370-380^\circ$ ).

В реакторе, обработанном КВг, во всем изученном интервале температур регистрировался только бутилперекисный радикал.

Представлялось интересным проанализировать продукты гетерогенной гибели перекисных радикалов на поверхностях, обработанных борной кислотой и КВг.

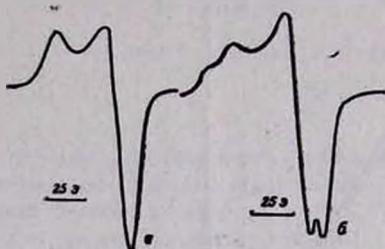


Рис. 2. Спектр ЭПР радикалов  $C_4H_9O_2$  (а), вымороженных из реактора, обработанного борной кислотой при температурах ниже  $250^\circ C$ ; б) спектр суммы радикалов  $C_4H_9O_2$  и  $HO_2$  при температурах выше  $250^\circ C$ .

Температуры реакторов, при которых проводился анализ продуктов, подбирались так, чтобы количество распавшихся радикалов на этих поверхностях было наибольшим. Хроматографический анализ на углеводородные продукты показал, что на поверхности, обработанной борной кислотой при  $370^\circ$  (40%  $HO_2$  и 60%  $RO_2$ ), образуются в основном этилен, а также этан и небольшие количества бутилена. В реакторе же, обработанном КВг при  $260^\circ$  (100%  $RO_2$ ), в продуктах реакции обнаруживается только этан. Ни альдегиды, ни спирты нами не были обнаружены.

Как видно из рис. 1, на поверхности, обработанной борной кислотой, концентрация радикалов при  $370^\circ$  падает по сравнению с исходной не более чем в 4—4,5 раза. Между тем, если бы радикалы распадались в объеме, то их концентрация должна была бы упасть по закону  $N/N_0 = e^{-kt}$ , где  $k$  — константа скорости гомогенного распада, которая принята равной  $10^{13} \exp(-30000/RT)$  сек $^{-1}$ ,  $t = 0,06$  сек. Подстановка соответствующих значений приводит к тому, что при гомогенном распаде начальная концентрация должна была бы упасть больше чем в  $10^6$  раз, т. е. до значений, не определяемых существующими приборами.

ԲՈՒՏԻԼՊԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՄԱՀԱՑՄԱՆ  
ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏԱՐԲԵՐ ՄԱԿԵՐԵՍՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ե. Գ. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Ա. Ա. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ Ե Ք. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ

Ուսումնասիրված է բուտիլպերօքսիդային ռադիկալների մահացման օրինաչափությունը բորաթթվով, HF-ով և КВг-ով մշակված մակերեսների վրա:  $260-340^\circ$  շերմաստիճանային տիրույթում բուտիլպերօքսիդային ռադիկալների մահացման ակտիվացման էներգիան բորաթթվով մշակված ռեակտորի

մակերեսի վրա կազմում է 11 կկալ/մոլ: HF-ով մշակված ռեակտորի մակերեսի վրա 200—360° տիրույթում—10 և KBr-ով մշակված ռեակտորներում—3,9 կկալ/մոլ:

$C_4H_9O_2$  ռադիկալների հետերոգեն մահացման արագության հաստատունի նախաէքսպոնենտի հաշվարկային արժեքները  $K_0=10^5$  բորաթթվով և HF-ով մշակված ռեակտորներում և  $K_0=10^{2.9}$  KBr-ով մշակված ռեակտորներում:

## REGULARITIES IN BUTYL PEROXIDE RADICAL DECAY ON VARIOUS SURFACES

E. G. GHARIBIAN, A. A. MURADIAN and T. A. GHARIBIAN

Regularities in butyl peroxide radical decay on surface treated with boric and fluoric acids and potassium bromide have been studied. The activation energy of the radical termination of  $C_4H_9O_2$  was found to be 11 Kkal/mole for reactors treated with boric acid in the temperature range of 260—340°C, 10 Kkal/mole for reactors treated with HF in the range of 200—360°C and 3,9 Kkal/mole for reactors treated with KBr in the range of 80—250°C.

Calculated values of the non-exponential terms of the rate constant of the heterogeneous radical termination of  $C_4H_9O_2$  for reactors treated with boric acid and HF appeared to be almost the same and equal to  $K_0 = 10^5$ , while for reactors treated with potassium bromide it was found to be equal to  $10^{2.9}$ .

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Ереван, 1975.
2. Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 25, 45 (1972).
3. К. Г. Газарян, Т. А. Гарибян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 29, 561 (1976).
4. К. Г. Газарян, Т. А. Гарибян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 29, 3 (1976).
5. И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 193, 123 (1970).
6. К. Г. Газарян, Т. А. Гарибян, Арм. хим. ж., 30, 508 (1977).
7. Т. А. Гарибян, Р. Р. Григорян, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 17, 229 (1976).
8. А. С. Саакян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 28, 767 (1975).
9. Е. Г. Гарибян, А. А. Мурадян, Т. А. Гарибян, Арм. хим. ж., 31, 67 (1978).