Армянский химический журнал, т. 36, № 1, стр. 3—8 (1983 г.)

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЦЕТАЛЬДЕГИДА. ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ РЕАКТОРА НА КИНЕТИКУ И ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ПРЕДХОЛОДНОПЛАМЕННОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА

Г. К. АРЦРУНИ, М. А. БЕЙБУТЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 IX 1981

Изучено влияние обработки поверхности реактора водными растворами LiCl, CsCl, а также HF на кинетику предхолоднопламенного газофазного окисления ацетальдегида. Показано, что увеличение количества LiCl, нанесенного на единицу поверхности, ускоряет реакцию, но не влияет на максимальные выходы промежуточных продуктов. Обработка поверхности реактора раствором CsCl резко ускоряет процесс. Однако при этом значительно падает максимальный выход надуксусной кислоты. Это падение тем больше, чем большее количество CsCl нанесено на единицу поверхности реактора.

Сделано заключение, что изученные соли по своей активности на реакцию окисления ацетальдегида можно расположить в ряд CsCl>KCl>LiCl.

Рис. 4, табл. 1, библ. ссылок 10.

В предыдущих исследованиях [1] установлено, что в процессе низкотемпературного окисления ацетальдегида разветвление гомогенной цепи происходит на поверхности реактора в результате гетерогенного радикального распада надуксусной кислоты. Показано, что скорость реакции в сильной мере зависит от природы и состояния поверхности реакционного сосуда [2, 3]. Так, ее обработка водным раствором KCl приводит к образованию «холодного» пламени при температуре значительно ниже температуры его появления в реакторе, обработанном только идущей реакцией [4, 5]. Нами было показано также, что на скорость реакции оказывает существенное влияние количество соли, нанесенное на единицу поверхности реактора [6, 7].

В настоящей работе продолжено изучение влияния обработки поверхности реактора другими солями различной концентрации на кинетику расходования ацетальдегида и накопления промежуточных продуктов реакции.

Методика эксперимента описана в [6]. Изучалась реакция смеси $2\,CH_3CHO+O_2$ при общем давлении 300 *тор* в области температур 120—170°. Одинаковые пирексовые реакторы промывались водными растворами солей LiCl, CsCl и KCl. Серия опытов проведена в реакторе, промытом раствором HF, а затем проточной и дистиллированной водой. В таблице приведено количество соли, осевшей на 1 $см^2$ поверхности реактора, измеренное до проведения реакции в реакторе. Как видим, в свежеобработанных реакторах, независимо от природы соли, количест-

на осевшей соли практически одинаковы и пропорциональны концентрациям их водных растворов. В работе [7] количество осевшей на поверхности реактора соли определялось после длительной обработки реактора реакцией. Причем отмеченная пропорциональность не наблюдалась, видимо, из-за постепенного уноса KCl с поверхности.

Таблица

Количество соли, осевшей на единице поверхности реактора, в зависимости от концентрации ее водного раствора

Реактор промыт растворами солей различной концентрации, %		Количество осевшей соли, $мг/см^2 \cdot 10^3$
LiCl	0,1	2,2
	1,0	20,0
	10,0	200,0
CsCl	1,0	25,0
	10,0	210,0
HCl	0,01	0,2
	0.1	2,6
	1,0	20,0
	10,0	210,0

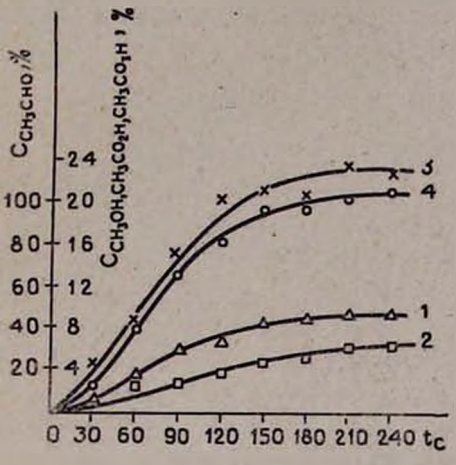
Опыты показали, что при обработке поверхности реакторов 0,1 и 1% растворами LiCl, 0,01% KCl и HF холодное пламя возникает практически при одной и той же температуре (180°), что значительно выше полученной ранее (~120°) в реакторах, обработанных 0,1, 1 и 10% растворами KCl*. На рис. 1 приведены кинетические кривые расходования ацетальдегида и накопления надуксусной, уксусной кислот и метилового спирта, оказавшиеся одинаковыми при указанных выше условиях. Видно, что концентрации надуксусной и уксусной кислот достигают ~22, 20%, соответственно, и остаются постоянными в течение последующих 1—2 мин, концентрация же метилового спирта достигает 6—7%. Подобный выход на плато надуксусной и уксусной кислот можно объяснить уменьшением константы гетерогенного распада надуксусной кислоты, вероятно, вследствие пассивации поверхности реактора в ходе реакции промежуточными соединениями. Подобные эффекты наблюдались ранее другими исследователями при воспламенении смесей H_2 с O_2 [8].

В тех же условиях в реакторе, обработанном 10% LiCl (рис. 2), процесс протекает быстрее. Время достижения максимальных концентраций сокращается от 180 до 90—100 *с*. Холодное пламя возникает при 180°. Максимальные концентрации надуксусной и уксусной кислот достигают 21 и 20%, соответственно, а метилового спирта увеличивается с 6—7 до 9%. Важно отметить, что после достижения максимума наблюдается увеличение расходования ацетальдегида и резкое падение концентрации надкислоты, возрастание концентрации уксусной кислоты и CH_3OH, связанное, очевидно, с появлением саморазогрева, отмеченного в [5].

Картина резко меняется при обработке поверхности реактора 1 и 10% растворами CsCl. Температура возникновения холодного пламени падает до 139 и 132°. соответственно. Для поверхности, обработанной 0,1% CsCl, она оказалась равной 180°. При этом процесс заканчивается за 7—8 *с*. Из соответствующих кинетических кривых, представленных на рис. 3, 4, видно, что в результате большой активности поверхности мак-

* В [6] при описании кинетических кривых накопления надуксусной кислоты на оси ординат пропущен коэффициент 2.

симальные концентрации надкислоты падают до 4,3 и 1% в реакторах, обработанных 1 и 10% растворами CsCl, соответственно. В первом случае вместе с концентрацией уксусной кислоты по ходу реакции быстро возрастает концентрация CH_3OH, в несколько раз превышая максимальную концентрацию надуксусной кислоты. Возрастает также количество образующейся двуокиси углерода. Аналогичная картина сохраняется и в реакторе, обработанном 10% раствором CsCl. Если концентрация надуксусной кислоты после достижения максимального значения падает, то концентрация уксусной кислоты по ходу реакции быстро возрастает и с тем большей скоростью, чем выше максимальная концентрация надкислоты. Метан и этан ни при одной из указанных обработок не были обнаружены.



Рис, 1. Кинетика окисления ацетальдегида в реакторах, обработанных растворами 0,1 и 1% LiCl, 0,01% KCl, и промытого HF. $t=170°$. 1 — расходование ацетальдегида; 2, 3, 4 — накопление CH_3OH, CH_3CO_3H и CH_3CO_2H, соответственно. (Здесь и далее в рисунках C_{CH_3CHO} и $C_{продукт}$ приводятся в процентах от первоначальной концентрации ацетальдегида. $C_{CH_3CHO}=\Delta[CH_3CHO]\% = ([CH_3CHO]_0-[CH_3CHO]_t)\%$).

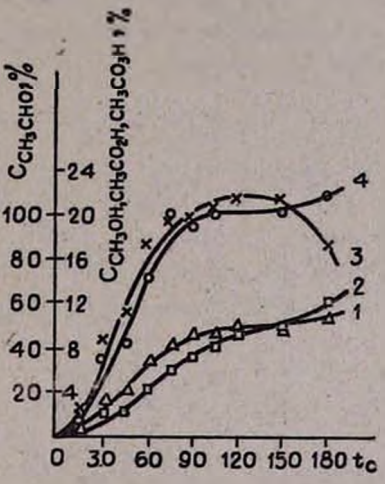


Рис. 2. Кинетика окисления ацетальдегида в реакторе, обработанном 10% LiCl. $t=170°$. 1—расходование ацетальдегида, 2, 3, 4 — накопление CH_3OH, CH_3CO_3H, CH_3CO_2H, соответственно.

Полученные нами малые выходы надуксусной кислоты и относительно высокие выходы уксусной кислоты и метилового спирта, очевидно, можно связать, аналогично работам [9, 10], с большой активностью поверхности (покрытой CsCl) к распаду надуксусной кислоты. Последнее приводит к образованию значительных концентраций адсорбированных на поверхности радикалов $CH_3COO^{\cdot}_{адс}$, $OH^{\cdot}_{адс}$, $CH_3^{\cdot}{}_{адс}$ и др. Реакция радикалов $CH_3COO^{\cdot}_{адс}$ с альдегидом приводит к образованию уксусной кислоты, а рекомбинация радикалов $OH^{\cdot}$ и $CH_3^{\cdot}$—к появлению метилового спирта. В реакторе, где максимальная концентрация надуксусной кислоты выше (1% CsCl), должны быть выше и выходы уксусной кислоты,

метилового спирта и CO_2, что и наблюдается на опыте. Следует отметить, что воспроизводимость экспериментов в реакторах, обработанных CsCl, оказалась неудовлетворительной. В противоположность данным, полученным в реакторах, обработанных другими солями и, в частности, KCl, обработка реактора проходящим «холодным» пламенем вместо ускорения реакции и понижения температуры появления «холодного» пламени оказывает обратное влияние. Для получения воспроизводимых результатов приходилось периодически заново обрабатывать реактор раствором соли CsCl. Из рис. 3,4 видно, что баланс между количеством израсходованного ацетальдегида и количествами образовавшихся продуктов нарушен. Это, по-видимому, связано с очень быстрым гетерогенным распадом надуксусной кислоты, приводящим при наличии уксусной кислоты к образованию полимерных продуктов, отравляющих поверхность реакционного сосуда.

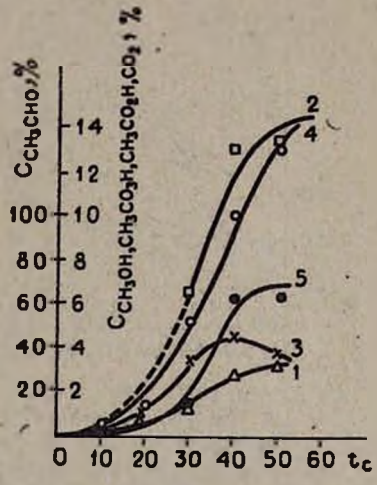


Рис. 3. Кинетика окисления ацетальдегида в реакторе, обработанном 1% CsCl. $t=129°$. 1 — расходование ацетальдегида, 2, 3, 4, 5 — накопление CH_3OH, CH_3CO_3H, CH_3CO_2H, CO_2, соответственно.

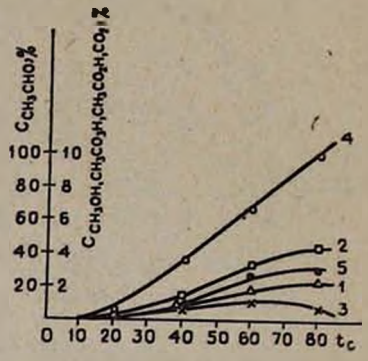


Рис. 4. Кинетика окисления ацетальдегида в реакторе, обработанном 10% CsCl. $t=122°$. 1 — расходование ацетальдегида, 2, 3, 4, 5 — накопление CH_3OH, CH_3CO_3H, CH_3CO_2H, CO_2, соответственно.

Для проверки высказанного предположения в эвакуированный реактор, обработанный 10% CsCl при температуре 122°, была напущена смесь паров надуксусной кислоты с 3,5-кратным избытком уксусной кислоты. После выдержки этой смеси в реакторе в течение одной минуты был произведен анализ. В продуктах надуксусная кислота практически отсутствовала, а уксусная кислота оказалась в концентрации, вдвое меньшей первоначальной. Основным продуктом реакции оказалась двуокись углерода в количестве, близком к количеству распавшейся надкислоты. Эти опыты однозначно указывают на вероятность образования продуктов, возможно, полимерного характера, осаждающихся на поверхности реактора. Аналогичные опыты по распаду надуксусной кислоты были проделаны в реакторах, обработанных 1% CsCl и 1% LiCl. В обоих случаях пары надкислоты выдерживались в реакторах в течение 1 *мин.* В первом

случае распалось 55—60%, во втором—за то же время 3—5% надуксусной кислоты. Этим. очевидно, можно объяснить бурный характер процесса в реакторах, обработанных солями CsCl, и вялый характер процесса в реакторе, обработанном 1% LiCl.

На основании результатов, полученных в настоящей работе, можно сделать следующее заключение: по своему влиянию на закономерности накопления надуксусной кислоты, образующейся в ходе окисления ацетальдегида и ответственной за гетерогенное разветвление гомогенных цепей, изученные соли по активности можно расположить в ряд CsCl>KCl>LiCl.

ԱՑԵՏԱԼԴԵՀԻԴԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ-ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ: ՌԵԱԿՏՈՐԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՄՇԱԿՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՑԵՏԱԼԴԵՀԻԴԻ ՆԱԽԱՍԱՌԸՐՈՑԱՅԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՄԻՋԱՆԿՅԱԼ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ՎՐԱ

Գ. Կ. ԱՐԾՐՈՒՆԻ, Մ. Ա. ԲԵՅԲՈՒԹՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է LiCl-ի և CsCl-ի ջրային լուծույթով, ինչպես նաև HF-ով մշակված մակերևույթների ազդեցությունը ացետալդեհիդի նախասառըցային օքսիդացման կինետիկայի վրա։ Ցույց է տրված, որ միավոր մակերեսի վրա նստեցրած LiCl-ի քանակի մեծացումը արագացնում է ռեակցիան, սակայն չի ազդում միջանկյալ արգասիքների մաքսիմալ ելքերի վրա։ Ռեակտորի մակերեսի մշակումը CsCl-ի ջրային լուծույթով կտրուկ արագացնում է պրոցեսը, ընդ որում նշանակալից կերպով ընկնում է գերքացախաթթվի մաքսիմալ ելքը։ Այդ անկումը այնքան ավելի մեծ է, որքան շատ է ռեակտորի միավոր մակերեսին նստեցրած CsCl-ի քանակը։

Արված է եզրակացություն, որ ացետալդեհիդի օքսիդացման ռեակցիայի վրա ուսումնասիրված աղերի ազդեցությունը ըստ իրենց ակտիվության կարելի է դասավորել հետևյալ շարքով՝ CsCl>KCl>LiCl։

HETEROGENEOUS CATALYTIC OXIDATION OF ACETALDEHYDE. THE INFLUENCE OF THE TREATMENT OF THE REACTOR SURFACE UPON THE PRE-COOL FLAME REACTION KINETICS OF ACETALDEHYDE AND THE INTERMEDIATE PRODUCTS

G. K. ARTSRUNI, M. A. BEYBUTIAN and A. B. NALBANDIAN

The influence of the treatment of the reactor surface with aqueous of LiCl, CsCl and HF on the kinetics of the pre-cool flame gas-phase oxidation of acetaldehyde has been studied.

On the basis of experimental results it may be concluded that their influence on the reaction rate and on the kinetics of CH_3CO_3H may be arranged according to their activity in the following order: CsCl>KCl>LiCl.

ЛИТЕРАТУРА

1. *A. B. Nalbandyan, E. A. Oganesyan, R. R. Grigoryan, I. A. Garibyan, I. A. Vardanyan*, Combust. Flame, 30, 177 (1977).
2. *R. J. Pease*, J. Am. Chem. Soc., 55, 2753 (1933).

3. *Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян,* ДАН СССР, 212, 400 (1973).
4. *D. I. Bell, G. Skirrow, C. F. Tipper,* Combust. Flame, 12, 557 (1965).
5. *Г. К. Арцруни, М. А. Бейбутян, А. Б. Налбандян,* Арм. хим. ж., 30, 203 (1977).
6. *A. B. Nalbandyan, G. K. Artsruni, M. A. Beybutyan,* Oxid. Commun., 1, 39 (1979).
7. *Г. К. Арцруни, М. А. Бейбутян, А. Б. Налбандян,* Тр. IV Международ. конф. по гетерогенному катализу, Болгария, 1979, 373.
8. *В. В. Азатян, Р. Г. Алиев, Г. А. Арутюнян, Г. А. Мартоян, А. Б. Налбандян, Л. А. Шавард,* Кин. и кат., 21, 1592 (1980).
9. *Э. А. Оганесян, И. А. Капанцян, А. Б. Налбандян,* Кин. и кат., 17, 165 (1976).
10. *Г. О. Багдасарян, А. Б. Налбандян,* ДАН СССР, 224, 359, (1975).

Армянский химический журнал, т. 36, № 1, стр. 8—14 (1983 г.)

УДК 541.128.13+547.322

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ C_3H_5Cl И РАДИКАЛОВ С НЕКОТОРЫМИ ОКСИДНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

А. А. МУРАДЯН, К. Г. ГАЗАРЯН, Т. А. ГАРИБЯН, Л. Я. МАРГОЛИС и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 X 1982

Изучено взаимодействие аллилхлорида с некоторыми оксидными катализаторами (3% MoO_3/MgO, ZnO и MnO_2) в смесях, богатых и бедных кислородом при атмосферном давлении и 663°К в проточной системе. Обсуждены возможные пути образования продуктов. Одновременно изучено взаимодействие аллильных и аллилперекисных радикалов с $Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3$, ZnO/MgO, MoO_3 и MnO_2.

Рис. 3, библ. ссылок 6.

В литературе обсуждается механизм окисления пропилена на различных катализаторах и имеется ряд экспериментальных доказательств образования поверхностного аллильного комплекса из олефина [1]. Однако многие исследователи в схеме окисления пропилена предполагают образование не только поверхностного комплекса, но и свободных радикалов [2, 3]. Замещение одного из атомов водорода на галоид в молекуле олефина облегчает процесс образования аллильного комплекса. Вопрос о распаде этих комплексов и переходе в виде свободных аллильных радикалов с поверхности в газовую фазу до настоящего времени остается открытым.

В данной работе ставилась задача, применяя кинетический метод вымораживания радикалов [4], обнаружить последние методом ЭПР при взаимодействии C_3H_5Cl с некоторыми катализаторами окисления пропилена и выяснить роль молекулярного кислорода газовой фазы в процессе.

Ранее в работе [5] нами при термическом распаде диаллила, аллилоксалата и ряда аллилгалоидов и их смесей с кислородом были обнаружены и записаны спектры ЭПР радикалов C_3H_5 и $C_3H_5O_2$.

Поскольку не только поверхностные аллильные комплексы, но и свободные аллильные радикалы включаются в схему окисления пропилена, представлялось интересным вначале изучить взаимодействие этих радикалов с исследуемыми оксидными катализаторами.