

cussed. A partial regeneration of the catalysts leading to the formation of partial oxidation products has been observed in oxygen-depleted mixtures. Allyl peroxide radicals have been detected in the gas phase by an ESR technique.

The interaction of allyl and allyl peroxide radicals with $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$, ZnO , MoO_3 and MnO_2 catalysts has been studied as well.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Я. Марголис, Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах, Изд. «Химия», 1977.
2. В. Grzybowska, J. Haber, J. Janas, J. Cat., 49, 150 (1977).
3. А. А. Davydov, А. А. Yefremov, V. G. Mikhailchenko, K. D. Sokolowski, J. Cat., 58, 1 (1979).
4. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм.ССР, 1975.
5. А. М. Мурадян, К. Г. Газарян, Т. А. Гарибян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 35, 177 (1981).
6. J. Novakova, Z. Doljek, J. Cat., 37, 540 (1975).

Армянский химический журнал, т. 36, № 1, 14—20 (1983 г.)

УДК 541.127

ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ ОТК МАКСИМАЛЬНОЙ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИОНОВОГО АЛЬДЕГИДА

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

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 X 1982

Методом ЭПР изучено окисление пропионового альдегида в интервале 623—833°K в проточных условиях при атмосферном давлении в пререксовом реакторе, обработанном борной кислотой. Сделано заключение, что явление ОТК обусловлено конкурентной реакцией распада радикала $\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}$ и его взаимодействия с кислородом.

Рис. 4, библиографические ссылки 14.

Проблеме отрицательного температурного коэффициента (ОТК) максимальной скорости реакции посвящены многочисленные исследования и монографии [1—3]. Дано множество объяснений. Преимущественно все авторы приходят к выводу, что явление ОТК связано с растущей нестабильностью критического промежуточного продукта с увеличением температуры. Вопрос заключается в том, какова природа этого продукта.

С нашей точки зрения в настоящее время следует упомянуть объяснение, предложенное в работе [4]. На примере окисления пропана показано предположение, что явление ОТК обусловлено конкурентной реакцией распада радикалов типа RO_2 , RO , CH_3CO_2 , CH_3CO и взаимодействия радикалов RO_2 и CH_3CO_2 с ацетальдегидом и углеводородом, со-

ответственно, приводящего к образованию перекисных соединений, в частности, надуксусной кислоты, ответственной за разветвление цепи. С повышением температуры уменьшение скорости образования последней вызывает падение скорости процесса. Подобной точки зрения придерживаются в [5].

Результаты морфологического исследования ОТК при окислении *n*-бутана объяснены конкуренцией между продолжением цепи и изомеризацией радикалов RO_2 или RCO_3 [6].

Дальнейший прогресс в этом направлении связан с применением ЭПР [7, 8]. Так например, в [7] на основании экспериментальных данных сделано заключение, что явление ОТК обусловлено сменой ведущих активных центров и промежуточных продуктов, ответственных за разветвление цепи. В низкотемпературной области были обнаружены радикалы RO_2 и $ROOH$, а в высокотемпературной— HO_2 и H_2O_2 .

Сведения, касающиеся ОТК в реакциях окисления альдегидов, весьма скудны [9, 10]. В частности, в работе [10] установлен только факт существования ОТК в реакции окисления пропионового альдегида.

Настоящая работа посвящена изучению причин явления ОТК при окислении пропионового альдегида методом ЭПР. Исследования помогут понять причину этого явления в реакциях окисления углеводородов, в ходе которых в качестве промежуточного продукта образуется пропионовый альдегид.

Эксперименты проведены в области 623—833°K в пирексовом реакторе ($l=30$ см, $d=1,5$ см), обработанном борной кислотой, в проточных условиях при атмосферном давлении. Содержание C_2H_5CHO в воздухе составляло 0,5—1,7%. Методика опытов подобна описанной в [11].

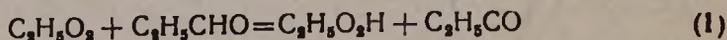
Температурная зависимость максимальной скорости реакции в координатах Аррениуса при $[C_2H_5CHO]_0=10^{17}$ молек/см³ представлена на рис. 1, из которого видно, что область ОТК в условиях опыта наблюдается в интервале 623—683°K. Подробно кинетика окисления пропионового альдегида изучена при 623, 683 и 803°K, соответствующих падению, минимуму и увеличению максимальной скорости реакции. Во всех случаях зарегистрированы спектры ЭПР перекисных радикалов.

На рис. 2 приведена кинетика окисления пропионового альдегида при 623°K. Из перекисных соединений в продуктах реакции обнаружены в незначительных количествах надпропионовая кислота ($\sim 10^{16}$ молек./см³) и гидропероксид этила, кинетика накопления которого приведена на рисунке. В связи с малыми количествами $C_2H_5CO_3H$ изучение кинетики ее накопления было затруднительно.

Как видно из рис. 2, процесс окисления пропионового альдегида носит автокаталитический характер. Максимальная концентрация радикалов в пределах ошибок эксперимента достигается одновременно с максимальной скоростью расходования альдегида. Этот факт явился экспериментальным обоснованием того, что обнаруженные перекисные радикалы являются ведущими активными центрами.

Наличие двух типов органических перекисей—промежуточных продуктов, ответственных за разветвление в этой области температур [12],

говорит о том, что в условиях настоящих опытов образуются радикалы $C_2H_5CO_3$ и $C_2H_5O_2$. Установление реального соотношения их количества возможно при сопоставлении кинетики накопления перекисных радикалов, определенной в опыте, с кинетикой накопления этила гидропероксида. Концентрация радикалов после достижения максимального значения падает, в то время как концентрация гидропероксида продолжает расти. Если бы вклад радикалов $C_2H_5O_2$ в спектр ЭПР был бы значительным, то количества гидропероксида не должны были бы уменьшаться в том же интервале времени из-за



Отсюда можно заключить, что основной вклад в спектр ЭПР дают радикалы $C_2H_5CO_2$.

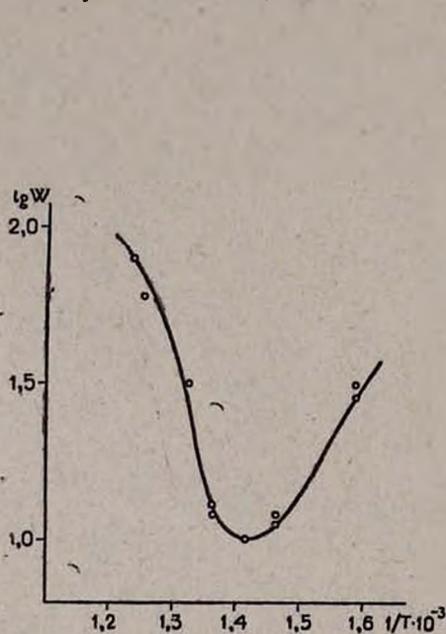


Рис. 1. Зависимость максимальной скорости расходования пропионового альдегида от температуры в арениусовских координатах ($\lg W$ от $1/T$, W — в произвольных единицах)

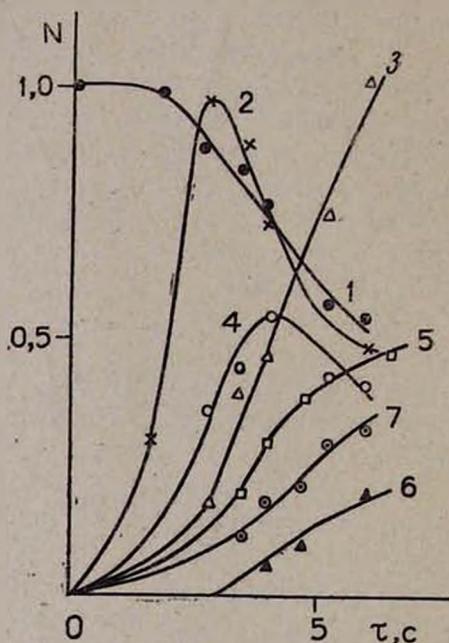
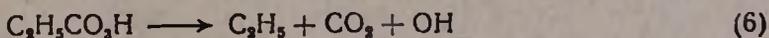
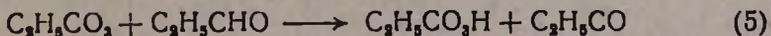


Рис. 2. Кинетика окисления C_2H_5CHO при $T=623^\circ K$. 1 — $[C_2H_5CHO]=N \cdot 10^{17}$, 2 — $[радик.] = N \cdot 6 \cdot 10^{12}$, 3 — $[CH_2O] = N \cdot 2,5 \cdot 10^{16}$, 4 — $[RO_2H] = N \cdot 2,5 \cdot 10^{16}$, 5 — $[CO] = N \cdot 5 \cdot 10^{16}$, 6 — $[CO_2] = N \cdot 2 \cdot 10^{17}$, 7 — $[C_2H_4] = N \cdot 5 \cdot 10^{16}$ *част/см³*.

Образование основных продуктов при $623^\circ K$ — CO , C_2H_4 , $C_2H_5O_2H$, CO_2 — легко объясняется с точки зрения представлений о конкуренции реакций взаимодействия радикалов C_2H_5CO с кислородом или его распада, развитых ранее в [13] и экспериментально обоснованных в [12].

Основные пути образования некоторых продуктов реакции (1) и (2—10)



Обнаружение больших количеств CO , C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$ и тот факт, что отношение $[\text{CO}]/[\text{CO}_2] > 1$, приводят к выводу о существенном вкладе реакции (3). Сравнивая количества CO , этилена, этилгидропероксида при 3 с, получаем $[\text{CO}]/[\text{C}_2\text{H}_4] \sim 1,5$, $[\text{CO}] \sim \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$. т. е. $[\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}] > [\text{CO}]$, на основании чего можно заключить, что этилгидропероксид образуется не только в результате реакций (3), (7), (1), но и (6), (7), (1).

На рис. 3 представлена кинетика окисления пропионового альдегида при 683°K . Из рисунка видно, что расходование альдегида по-прежнему происходит с автоускорением, и уменьшение его скорости сопровождается уменьшением концентрации перекисных радикалов. Перекисные соединения обнаруживаются в следах. Основными продуктами являются CO , C_2H_4 . Обращает на себя внимание тот факт, что с повышением температуры от 623 до 683°K отношение $[\text{CO}]/[\text{CO}_2]$ резко возрастает и становится ~ 10 . Тот факт, что $[\text{CO}]/[\text{C}_2\text{H}_4] \sim 1$, а $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}]$ незначительна, обусловлен тем, что с повышением температуры возрастает как скорость реакции распада радикалов $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$, так и скорость реагирования радикалов C_2H_5 с образованием этилена. Эти два фактора в сумме вызывают уменьшение скорости образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$, в результате чего уменьшается доля разветвления, определяющаяся гидропероксидом.

Столь резкое изменение вышеуказанных отношений концентраций продуктов четко указывает на заметное снижение скоростей образования радикалов $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2$, а также органических перекисных соединений, ответственных за разветвление, в связи с увеличением скорости реакции распада радикала $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$, приводящее в результате к падению максимальной скорости реакции. Обнаруженная в следах перекись водорода при этой температуре не может обеспечить разветвление с заметной скоростью.

На рис. 4 приведена кинетика окисления пропионового альдегида при 803°K . Процесс носит автокаталитический характер. Основными конечными продуктами являются окись углерода и этилен. Количество формальдегида и двуокиси углерода значительно меньше. В качестве промежуточных продуктов обнаружены радикалы HO_2 и перекись во-

дорода, максимальные концентрации которых достигаются практически одновременно с максимальной скоростью расходования пропионового альдегида. При высоких температурах спектр ЭПР радикалов подобен спектру ЭПР радикалов NO_2 , полученному в [14]. В пользу того, что при этих температурах образуются радикалы HO_2 , свидетельствует появление в продуктах реакции перекиси водорода в значительных количествах с самого начала. Тот факт, что скорость накопления H_2O_2 $W=4 \cdot 10^{16}$ *част/см³·с* при 1,5 с, хотя и меньше скорости ее образования, но соизмерима со скоростью расходования пропионового альдегида $W=3 \cdot 10^{16}$ *част/см³·с*, указывает на то, что основным каналом расходования последнего является реакция $\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$.

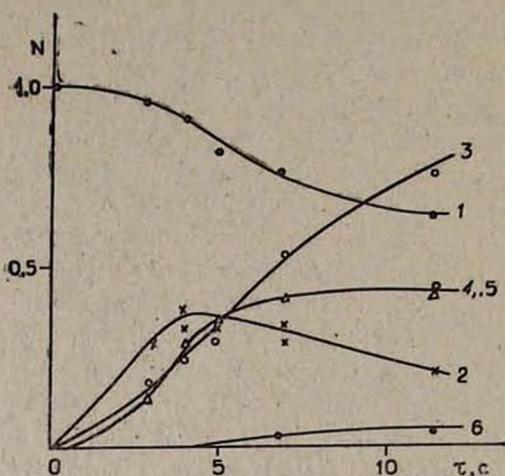


Рис. 3. Кинетика окисления $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ при $T=683^\circ\text{K}$. 1 — $[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}] = N \cdot 10^{17}$, 2 — [радик.] $= N \cdot 5 \cdot 10^{12}$, 3 — $[\text{CH}_2\text{O}] = N \cdot 2,5 \cdot 10^{16}$, 4 — $[\text{CO}] = N \cdot 5 \cdot 10^{16}$ (O), 5 — $[\text{C}_2\text{H}_4] = N \cdot 5 \cdot 10^{16}$ (Δ), 6 — $[\text{CO}_2] = N \cdot 5 \cdot 10^{16}$, *част/см³*.

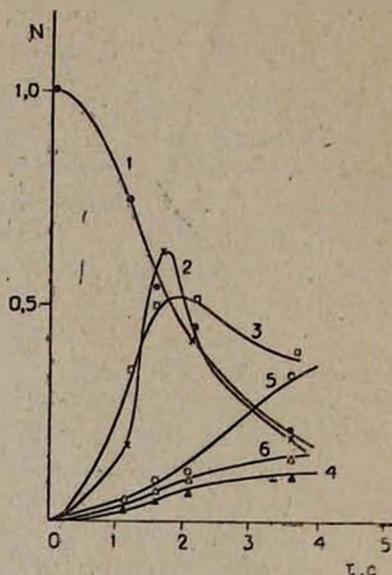


Рис. 4. Кинетика окисления $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ при $T=803^\circ\text{K}$, 1 — $[\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}] = N \cdot 10^{17}$, 2 — [радик.] $= N \cdot 10^{13}$, 3 — $[\text{H}_2\text{O}_2] = N \cdot 1 \cdot 10^{16}$, 4 — $[\text{CO}]$, $[\text{C}_2\text{H}_4] = N \cdot 5 \cdot 10^{17}$, 5 — $[\text{CH}_2\text{O}] = N \cdot 2,5 \cdot 10^{16}$, 6 — $[\text{CO}_2] = N \cdot 5 \cdot 10^{16}$, *част/см³*.

Возрастание скорости расходования альдегида при повышении температуры от 683 до 803°K сопровождается возрастанием концентрации радикалов HO_2 .

Отметим, что хотя и количества окиси углерода и этилена близки друг к другу, однако отношение $[\text{CO}]/[\text{CO}_2]$ по сравнению с полученным при 683°K уменьшилось и равно 8—9. При высоких температурах образование двуокиси углерода обусловлено дальнейшими реакциями $\text{CO} : \text{OH} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{H}$, $\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH}$.

Как показали опыты, на положение минимума максимальной скорости реакции существенное влияние оказывает изменение содержания пропионового альдегида. Возрастание концентрации $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ от 0,5 до 1,7%, вызывая резкое увеличение концентрации надпропионовой кис-

лоты и скорости расходования альдегида, приводит к смещению положения минимума максимальной скорости реакции в область высоких температур.

Анализ результатов экспериментов показывает, что ведущими активными центрами в области ОТК служат преимущественно радикалы $C_2H_5CO_2$. В связи с термической нестабильностью концентрация радикалов $C_2H_5CO_2$ и C_2H_5CO резко уменьшается с повышением температуры. Следствием этого является заметное уменьшение концентрации надпропионовой кислоты, ответственной за разветвление, что приводит к уменьшению скорости процесса. При дальнейшем увеличении температуры скорость реакции снова начинает расти, т. к. при сравнительно высоких температурах входит в силу вырожденное разветвление цепи, обусловленное реакцией радикального бимолекулярного распада перекиси водорода, протекающей с высокой энергией активации.

Полученные результаты позволяют заключить, что явление ОТК в процессе окисления пропионового альдегида обусловлено конкуренцией реакций распада и окисления радикала C_2H_5CO . В результате этого происходит изменение механизма реакции, которое проявляется в изменении природы активных центров и перекисных соединений, ответственных за разветвление. В области ОТК таковыми являются перекисные радикалы и органические пероксиды, а при высоких температурах — радикалы HO_2 и перекись водорода.

На соотношение скоростей процессов распада и окисления радикала C_2H_5CO оказывает влияние, как это следует из данных, опубликованных нами ранее [12], не только температура, но и природа и состояние поверхности реакционного сосуда. Более детально роль гетерогенных факторов в области ОТК будет изучена позднее.

ՊՐՈՊԻՈՆԱԶԻՆ ԱՂԵՆԻԴԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻՎՅԱՆ ՄԱՔՍԻՄԱԼ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ԲՋԳ ԵՐԵՎՈՒՑԹԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Է. Ա. ՂՈՎԶԱՆԻՍՅԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԴԻԱՆ

ԷՊՈ մեթոդով ուսումնասիրված է պրոպիոնալդեհիդի օքսիդացումը $623-833^\circ$ ջերմաստիճանային միջակայքում մթնոլորտային ճնշման տակ, բորաթթվով մշակված պիրեքսե ռեակտորում: Արված է հետևություն, որ ԲՋԳ (բացառական ջերմաստիճանային գործակից) երևույթը պայմանավորված է C_2H_5CO ռադիկալի ջայթյաման և թթվածնի հետ նրա փոխազդեցության ռեակցիաների մրցակցությունից: Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի մեխանիզմը փոխվում է առաջնորդող ակտիվ կենտրոնի փոխվելու դեպքում և պերօքսիդային միացությունները պատասխանատու են շղթայի ճյուղավորման համար:

INVESTIGATION OF THE NEGATIVE TEMPERATURE COEFFICIENT PHENOMENON IN THE OXIDATION REACTION OF PROPIONALDEHYDE

Em. A. OGANESSIAN, I. A. VARDANIAN and A. B. NALBANDIAN

The oxidation of propionaldehyde in a pyrex reactor treated with boric acid has been studied by the ESR method in a temperature range

of 623–833°K and at atmospheric pressure. It has been concluded that the phenomenon of negative temperature coefficient is conditioned by a competition between the decomposition of the radical C_2H_5CO and its interaction with oxygen.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
2. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960.
3. Б. Льюис, Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, Изд. «Мир», М., 1968.
4. Н. С. Ениколопян, ДАН СССР, 119, 520 (1958).
5. А. А. Мантошян, Г. Л. Григорян, А. С. Саакян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 204, 1392 (1972).
6. J. C. Déchaux, J. L. Filament, M. Lucquin, Comb. and Flame, 17, 205 (1971).
7. Г. А. Сачян, Г. Ш. Алавердян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 204, 883 (1972).
8. Е. А. Поладян, А. А. Мантошян, Арм. хим. ж., 29, 131 (1976).
9. R. R. Baldwin, D. H. Langford, M. J. Matchaw, K. W. Walker, D. A. Jorke, 13th Intern Symposium on Combustion, 251 (1971).
10. R. R. Baldwin, R. W. Walker, D. H. Langford, Trans. Far. Soc., 65, 3, 793 (1969).
11. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 30, 107 (1977).
12. Э. А. Оганесян, Канд. дисс., ИХФ АН Арм.ССР, Ереван, 1978.
13. G. Skirrow, J. E. Griffiths, Oxid. and Comb. Rev., 3, 47 (1968).
14. T. I. Adrian, E. L. Cochran, V. A. Bowers, J. Chem. Phys., 47, 5441 (1967).

Армянский химический журнал, т. 36, № 1, стр. 20–24 (1983 г.)

УДК 541.127

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ИНИЦИИРОВАННОГО ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА

Д. Г. ПАРОНИКЯН, И. А. ВАРДАНЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 III 1982

Изучено газофазное окисление уксусного альдегида в зависимости от исходных параметров (концентрация и тип инициатора, температура). Найден оптимальный режим получения надуксусной кислоты.

Табл. 3, библиограф. ссылки 4.

Получение надуксусной кислоты имеет важное практическое значение, т. к. она, обладая относительной стабильностью, является активным эпоксилирующим агентом. Наиболее перспективно ее получение при низкотемпературном окислении ацетальдегида. Как известно [1], окисление ацетальдегида ускоряется в присутствии добавок надуксусной кислоты, что можно объяснить гетерогенным распадом органических перекисей, сопровождающимся переходом в объем активных центров [2].