

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.

#### ЛИТЕРАТУРА

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].

Процесс окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$  в присутствии добавок надуксусной кислоты сравнительно мало изучен. В настоящей работе исследовалось влияние исходных параметров (концентрация и тип инициатора, температура) на скорость и выход надуксусной кислоты для установления эффективности применения этого способа для получения  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ .

Опыты проводились в проточных условиях при атмосферном давлении ( $\sim 93,1$  кПа) в пирексовом реакторе ( $l=20$  см,  $d=4$  см), обработанном реакцией, в интервале температур 450—500°К. Содержание ацетальдегида в воздухе = 14 об.%, а концентрация подаваемой надкислоты менялась от 0,1 до 0,2 об.%. Поток воздуха делился пополам. Часть его поступала в резервуар с ацетальдегидом, другая — в резервуар с надуксусной кислотой, которые помещались в термостат. Содержание альдегида и надкислоты в струе регулировалось подбором определенной температуры термостата. Надкислота синтезировалась по методу [3]. Методы анализа продуктов реакции подобны [4].

Последовательность опытов была следующей. Исследовалась реакция окисления ацетальдегида при заданной температуре в присутствии и в отсутствие добавок перекиси. Кроме того, отдельно изучался распад добавленной надкислоты. Измерения показали, что количества распавшейся перекиси находятся ниже точности анализа (3—5%).

Установлено, что добавки инициатора  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  ( $[\text{П}]_0$ ) в небольших количествах приводят к заметному ускорению реакции, что проявляется в увеличении количества израсходованного альдегида и надкислоты. Время пребывания реагирующей смеси в реакторе варьировалось от 32 до 96 с. Измерения показали, что оптимальный режим по селективности наблюдается при 48 с. Результаты одной из серий опытов, проведенных при  $T=473^\circ\text{K}$ ,  $\tau=48$  с и  $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0=14$  об.%, в отсутствие и в присутствии инициатора, представлены в табл. 1. К примеру, при  $[\text{П}]_0=0,1$  об.%, количество израсходованного ацетальдегида возрастает от 3,3 до 4,5%, а надуксусной кислоты — от 2,65 до 3,5%. При этом выход надкислоты составляет 77—80%. В вышеуказанных условиях изучено влияние количества добавляемой перекиси на процесс иницированного окисления альдегида. Соответствующие данные приведены также в табл. 1. Опыты показали, что с повышением количества добавленной надкислоты заметно возрастают количества израсходованного ацетальдегида и образовавшейся перекиси. Рост их более резок при увеличении  $[\text{П}]_0$  от 0,1 до 0,15%. Выход надуксусной кислоты максимален в опытах с  $[\text{П}]_0=0,15\%$ . Анализ полученных данных приводит к выводу, что оптимальный режим создается при проведении опытов в присутствии добавок  $[\text{П}]_0=0,15\%$ . В этом случае расход альдегида равен 4,9%, образуется 4,5% надуксусной кислоты и выход надкислоты равен 92%.

Экспериментально установлено очень сильное влияние температуры на процесс. Сказанное иллюстрирует данные, приведенные в табл. 2. При изменении температуры от 473 до 480°К при  $\tau=48$  с и  $[\text{П}]_0=0,2$  об.%, расход альдегида увеличивается от 5,74 до 8,1%, а концентрация перекиси — от 4,49 до 5,4%, выход надкислоты падает до 68%. Подобные результаты наблюдаются и при  $[\text{П}]_0=0,15\%$ .

Тот факт, что с увеличением концентрации инициатора концентрация надкислоты стремится к насыщению (табл. 1), можно объяснить следующим образом. С одной стороны, чем больше количество распавшейся перекиси на поверхности, тем больше концентрация радикалов. В определенном диапазоне концентраций увеличение доли распавшейся надкислоты приводит к увеличению выхода радикалов в объем, а отсюда к заметному влиянию на процесс, в другом—к насыщению в связи с их гибелью. С другой стороны, интенсификация реакции может привести к уменьшению выхода надкислоты. Отсюда понятно существование оптимальной концентрации подаваемой перекиси. Точно также влияние температуры можно связать с тем, что меняется режим реакции распада надкислоты, в частности радикальный выход, и в каком-то диапазоне он становится более эффективным.

Таблица 1

Результаты опытов по окислению ацетальдегида при  $T=473^{\circ}\text{K}$ ,  $\tau=48$  с,  $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0=14$  об. % в присутствии и в отсутствие инициатора

$[\text{I}]_0$ , об. %	Расход $\text{CH}_3\text{CHO}$ , об. %	Образование $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , об. %	Выход $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , %
—	3,3	2,65	80
0,1	4,5	3,5	77
0,15	4,9	4,5	92
0,2	5,7	4,6	80

Таблица 2

Результаты опытов по окислению ацетальдегида иницированного 0,2 об. %  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , при  $\tau=48$  с и  $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0=14$  об. % в зависимости от температуры

$T$ , $^{\circ}\text{K}$	Расход $\text{CH}_3\text{CHO}$ , об. %	Образование $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , об. %	Выход $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , %
473	5,7	4,49	80
480	8,1	5,40	68

Имея в виду то обстоятельство, что степень распада поданного отдельно инициатора была ниже точности метода анализа, т. е. порядка 3—5%, и учитывая количества дополнительно израсходованного альдегида в его присутствии, можно оценить так называемую длину цепи, под которой подразумеваем отношение дополнительно израсходованного альдегида к количеству потребленного инициатора—распавшейся перекиси. Вычисления показывают, что длина цепи в оптимальном случае равна  $\sim 200$ , реально же она больше, поскольку не все количество распавшейся перекиси реализуется в виде радикалов.

Серия опытов была проведена и в присутствии стеклянной палочки ( $l=19$  см,  $d=6$  мм), обработанной 5% раствором KCl, введенной по центру в реакционный сосуд. Предварительно установлено, что необработанная палочка практически не влияет на ход процесса. Основанием для этих опытов послужило обнаруженное в [2] явление гетерогенного радикального распада органических перекисей с выходом радикалов в объем. Предполагалось, что добавленная и образовавшаяся перекиси, частично распадаясь на поверхности палочки, приведут к дополнительному иницированию процесса. Опыты показали, что в первые дни работы в присутствии инициатора (палочка с нанесенным KCl) количества израсходованного альдегида и образовавшейся перекиси возрастают. При этом выход надкислоты становится несколько ниже, чем в отсут-

ствие инициатора. Однако затем при обработке реакцией эффективность влияния KCl на реакцию окисления ацетальдегида уменьшается. Результаты опытов в воспроизводимых условиях представлены в табл. 3. Добавление перекиси в присутствии палочки с KCl приводит к дополнительному расходу альдегида и к увеличению концентрации надкислоты. Эти закономерности также более ярко были выражены в первые дни работы. Оптимальной по-прежнему является добавка  $[II]_0 = 0,15\%$ .

Таблица 3

Результаты опытов по окислению ацетальдегида при 473°K,  $\tau = 48$  с и  $[CH_3CHO]_0 = 14$  об. % в отсутствие и в присутствии инициатора—палочки с KCl +  $CH_3CO_2H$

Палочка с KCl	$[II]_0$ , об. %	Расход $CH_3CHO$ , об. %	Образование $CH_3CO_2H$ , об. %	Выход $CH_3CO_2H$ , %
—	—	3,3	2,65	80
+	—	4,8	2,65	53
+	0,1	6,2	3,60	57
+	0,15	6,6	4,85	73
+	0,2	7,0	3,70	54

Тот факт, что введение стеклянной палочки, обработанной KCl, приводит к ускорению процесса окисления ацетальдегида, говорит о том, что в принципе возможно с помощью подобных стержней регулировать и управлять целным процессом. По всей видимости, требуется более оптимальное решение конструкции вводимой поверхности.

Обобщая результаты, можно отметить, что, действительно, использование процесса газофазного иницированного окисления ацетальдегида для получения значительных выходов надуксусной кислоты перспективно. Детальное изучение влияния различных параметров на ход реакции может привести к подбору оптимального режима.

### ԱՅԵՏԱԼԴԵԶԻԴԻ ԳԱՋԱՖԱԶ ՑԱՄՐՉԵՐԲՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՕԲՄՈՒԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄԸ ԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Գ. ՊԱՐՈՆԿՅԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԻԱՆՅԱՆ Ե Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ացետալդեհիդի գազաֆազ ցածրջերմաստիճանային հարուցված օքսիդացումը կախված նախնական պարամետրերից (հարուցիչի կոնցենտրացիա և տեսակ, ջերմաստիճան):

Փորձերը կատարվել են հոսքային պայմաններում մթնոլորտային ճնշման տակ, 450—500°K ջերմաստիճանային տիրույթում, պիրեքսե ռեակտորում ( $l = 20$  սմ,  $d = 4$  սմ), որը մշակված է ռեակցիայով:

Ացետալդեհիդի կոնցենտրացիան օդում կազմում է 14 ծավ. %, իսկ հարուցիչները (գերքացախաթթու) փոփոխվել է 0,1-ից մինչև 0,2 ծավ. %:

Մի շարք փորձեր կատարվել են ապակե ձողիկի ներկայությամբ ( $l = 19$  սմ,  $d = 6$  մմ), մշակված KCl-ի 5 % լուծույթով, որը մտցված է ռեակտորի կենտրոնով ներս:

Արդյունքները ցույց են տալիս, որ ոչ մեծ քանակներով հարուցիչի ավելացումը բերում է ացետալդեհիդի օքսիդացման պրոցեսի զգալի արագացման,

և երբ  $T=473^{\circ}\text{K}$ ,  $\tau=48$  վրկ,  $[I]_0=0,15$  ծավ. %  $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0=14$  ծավ. %  
ծախսվում է 4,9 ծավ. % ացետալդեհիդի և գոյանում է 4,5 ծավ. % գերբացա-  
խաթթու (եւրբ 92 % է):

Հաստատված է նաև, որ  $\text{KCl}$ -ով մշակված ապակե ձողիկի ռեակտոր  
մտցնելը արագացնում է ացետալդեհիդի օքսիդացման պրոցեսը:

## INVESTIGATION OF THE LOW-TEMPERATURE INITIATED GAS PHASE OXIDATION OF ACETALDEHYDE

D. G. PARONIKIAN, I. A. VARDANIVN and A. B. NALBANDIAN

The gas phase oxidation of acetaldehyde has been found to depend on the initial parameters (concentration and type of initiator, temperature).

As a result optimal conditions of peracetic acid formation have been determined.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Брюховецкий, Канд дисс., Борислав, 1979.
2. А. Б. Налбандян, в сб. «Проблемы химической кинетики», 1973, стр. 267.
3. В. Phillips, P. S. Starcher, B. D. Ash, J. Org. Chem., 1959, v. 23, 12.
4. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 212, 153 (1973).

*Армянский химический журнал, т. 36, № 1, стр. 24—28 (1983 г.)*

УДК 541,1+542,943+547,313,3

## АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА

Р. Р. ГРИГОРЯН, С. Д. АРСЕНТЬЕВ и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 I 1982

В реакции окисления пропилена для смесей  $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$  различных составов в большом интервале температур и давлений обнаружены радикалы. Во всех случаях в основном образуются перекисные радикалы  $\text{RO}_2$ . Обнаружены также радикалы  $\text{HO}_2$ . С увеличением содержания кислорода в реагирующей смеси наблюдается увеличение доли радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_2$  в смеси перекисных радикалов.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 12.

В настоящее время экспериментально установлено, что при окислении парафиновых углеводородов в зависимости от условий в наибольших концентрациях накапливаются радикалы  $\text{RO}_2$  и  $\text{HO}_2$  [1—6]. Недавно были обнаружены ведущие радикалы в процессе окисления первого представителя углеводородов олефинового ряда—этилена [7, 8]. Интересно, что ими оказались также алкилперекисные и гидроперекисные радикалы. Экспериментальные данные показывают, что окисление этилена, углеводорода, содержащего только  $\text{C}=\text{C}$  связь так же как окисление парафинового углеводорода—этана, протекает с участием алкильных и соответствующих алкилперекисных радикалов. Эти данные