

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ УКСУСНОГО  
АЛЬДЕГИДА В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК  
 $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  МЕТОДОМ ЭПР

Д. Г. ПАРОНИКЯН, С. А. ЯН и И. А. ВАРДАНЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 V 1985

Исследования реакции окисления уксусного альдегида в присутствии добавок  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  [1] показали, что  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  является инициатором реакции. В работе [2] нами изучена иницированная  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  реакция окисления уксусного альдегида и найден оптимальный режим получения  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ . В настоящей работе поставлена задача изучения методами ЭПР и математического моделирования реакции низкотемпературного газофазного окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$  в отсутствие и в присутствии добавок  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ . Методика эксперимента подобна описанной в работе [2]. Опыты велись при  $T=473\text{K}$  и  $[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]_0=0,15$  об. %;  $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0=14$  об. %.

Предварительно экспериментально было установлено, что распад инициатора  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  в отсутствие  $\text{CH}_3\text{CHO}$  на поверхности реакционного сосуда сопровождается образованием пероксидных радикалов, выходящих с поверхности в объем. Концентрация их достигает  $\sim 10^{12}$  *част.см<sup>-3</sup>*. Гомогенный распад  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  в условиях настоящего эксперимента не приводит к заметному образованию радикалов [3, 4].

В реакции окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$  в отсутствие инициатора обнаружены  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  и радикалы  $\text{CH}_3\text{CO}_3$ . В присутствии инициатора реакция окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$  заметно ускоряется. Максимальная скорость реакции ( $W_{\text{max}}$ ) увеличивается от  $1,4 \cdot 10^{18}$  до  $2 \cdot 10^{18}$  *част.см<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>*. Соответственно увеличиваются выход  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ , радикалов  $\text{CH}_3\text{CO}_3$  и расход  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Так, при  $\tau=48$  с ( $\tau$ —время пребывания реакционной смеси в реакторе) он растет от 21 до 36% от исходного альдегида. Селективность по  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  при малых степенях превращения сохраняется высокой—80—90%.

Математическое моделирование изученной реакции преследовало цель проверить наши представления об ускоряющем воздействии добавок  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  на реакцию, обусловленном гетерогенным радикальным распадом ее. Ранее нами было проведено математическое моделирование реакции окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$  [5]. Был рассмотрен механизм реакции, учитывающий в качестве ведущих активных центров радикалы  $\text{CH}_3\text{CO}_3$ , и продукта, ответственного за гетерогенное разветвление цепей— $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ . В настоящей работе использованы та же модель и те же значения констант скорости реакции. Уменьшены лишь значения констант скорости некоторых гетерогенных стадий в связи с тем, что поверхность

реакционного сосуда в данном эксперименте отличалась от использованной в работе [5] (менее активна). Так,  $K_{3a}$  и  $K_{3b}$  уменьшены в 5 и 1,5 раза, соответственно. В таблице выписаны параметры, по которым проведено сравнение экспериментальных и расчетных результатов. Из таблицы, а также из сравнения кинетических кривых накопления радикалов  $\text{CH}_3\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  и расщепления  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , полученных экспериментальным и расчетным путем, следует, что математическая модель достаточно хорошо описывает кинетику окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$  в условиях настоящего эксперимента. При моделировании инициированного окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$  оказалось, что лучшее совпадение с экспериментом (табл.) получается при использовании меняющейся в ходе реакции константы скорости гетерогенного разветвления цепей  $K_{3a}$  по рекуррентному закону  $K_{3a, n+1} = \frac{L_1 \cdot K_{3a+n}}{1 + L_2 \tau}$ , где  $L_1 = 3$  и  $L_2 = 0,03$ . Это можно считать

математическим выражением того экспериментального факта, что в ходе разветвленно-цепных процессов возможны значительные изменения в состоянии поверхности стенок реакционного сосуда [6].

Смоделирован также процесс распада  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  при  $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = 0$ . Скорость гомогенного распада  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  уступает скорости гетерогенного распада ( $\sim$  в 10 раз). В ходе реакции наблюдается образование больших количеств пероксидных радикалов ( $10^{12}$  част·см $^{-3}$ ), способных инициировать реакцию окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Кинетика накопления радикалов близка к установленной в эксперименте.

Таким образом, результаты математического моделирования свидетельствуют в пользу наших представлений о том, что инициирование газофазного окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$  обусловлено гетерогенным радикальным распадом добавок  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ .

Таблица  
Основные параметры кинетики окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$

	[ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ ] $_0 = 0$ , $\tau = 30$ с		[ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ ] $_0 = 0,15$ об. %, $\tau = 22$ с	
	экспер.	модель	экспер.	модель
$W_{\text{max}}, 10^{14}$ , част·см $^{-1}$ с $^{-1}$	1,4	1,44	2	1,88
[ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ ] $_{\text{max}}, 10^{17}$ част·см $^{-3}$	5,2	4,47	7,1	4,98
[ $\text{CH}_3\text{CO}_3$ ] $_{\text{max}}, 10^{12}$ , част·см $^{-3}$	6,2	15,6	9,7	18.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Брюховецкий В. А. — Диссертация на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, НИИ Мнхим. пром., 1979, Борислав.
2. Пароникян Д. Г., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1983, 36, № 1, с. 24.
3. Benson S. W. — J. Chem. Phys., 1964, vol. 40, p. 1097.
4. Зайдин И. Л. — Тезисы докл. VI конференции по химии органических перекисных соединений, Донецк 1976, с. 81.
5. Ян С. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Квн. и кат., 1985, т. 26, № 3, с. 730.
6. Азатян В. В., Дичабург Е. И., Наморадзе М. А. — ФГВ, 1973, № 5, с. 716.