

ГАЗОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ УКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА В ПРИСУТСТВИИ ОЛЕФИНОВ

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

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 X 1985

Изучено совместное окисление уксусного альдегида и олефина. Показано, что добавки C_2H_4 и C_3H_6 тормозят реакцию окисления CH_3CHO . Тормозящее действие олефина объяснено его воздействием на поверхность реактора и стадию гетерогенного разветвления цепей.

Рис. 5, библиографические ссылки 11.

Среди исследований влияния добавок различных соединений на реакцию окисления уксусного альдегида особого внимания заслуживают работы по совместному окислению альдегидов и олефинов. Добавление олефинов к реакции окисления альдегидов приводит к ингибированию процесса, с одной стороны, и к образованию оксидов олефинов, с другой.

В работах [1—3] с целью выяснения механизма влияния добавок олефинов на реакцию окисления уксусного альдегида было изучено их совместное окисление. Констатируется факт, что олефины замедляют реакцию окисления CH_3CHO , и единственный продукт в присутствии олефинов—оксид олефина. Авторы [1] пришли к выводу, что ингибирование добавками углеводородов, при окислении которых образуются олефины, и олефинов связано с тем, что активные центры реакции—радикалы CH_3CO_2 реагируют с олефинами, образуя малоактивные радикалы.

В работе [2] авторы рассмотрели три возможных механизма ингибирования и пришли к заключению, что ингибирование, как и в [1], связано с заменой активных центров реакции—радикалов CH_3CO_2 малоактивным промежуточным комплексным радикалом.

В ходе изучения влияния добавок этилена и пропилена на стабилизированное пламя пропана было обнаружено [4], что в их присутствии концентрация пероксидных радикалов в зоне пламени падает, причем уменьшение концентрации радикалов больше в случае добавок этилена. Эффект был приписан реакции $RO_2 + \text{олефин} \rightarrow \text{оксид олефина} + RO$, и была определена константа скорости этой реакции.

Выяснению механизма эпоксидирования особое внимание уделено в работе [3]. Так, при низкотемпературном (473K) совместном окислении уксусного альдегида и пропилена найдено, что основным эпоксидирующим агентом являются пероксильные радикалы CH_3CO_2 и лишь 8—16% оксида пропилена образуется при взаимодействии пероксиуксусной кислоты с пропиленом. Отмечено, что скорость сопряженного окис-

ления CH_3CHO и C_3H_6 , а также состав продуктов реакции сильно зависят от состояния поверхности реакционного сосуда. Известно, что при газофазном низкотемпературном окислении уксусного альдегида стадии иницирования [5] и разветвления [6] цепей происходят на поверхности, причем разветвление обусловлено гетерогенным радикальным распадом $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$. В связи с этим возник вопрос, не участвует ли поверхность в процессе ингибирования газофазного окисления CH_3CHO добавками олефинов и не связано ли ингибирование с воздействием олефина на состояние поверхности реакционного сосуда, а через нее и на скорость гетерогенного разветвления цепей. Не исключено, что в ингибировании важную роль может играть этот фактор. Что касается фактора замены активных радикалов CH_3CO_3 малоактивными, то, как известно, константы скорости реакций радикалов RCO_3 с альдегидами примерно на два порядка больше констант скорости реакции тех же радикалов с этиленом [7]. На основании этих данных можно ожидать, что второй фактор несущественен.

Целью настоящей работы было изучение кинетики газофазного окисления уксусного альдегида в присутствии добавок этилена и пропилена, а также выяснение возможности гетерогенного характера этого процесса на уровне реакций свободных радикалов.

Практическая ценность этих исследований определяется возможностью поиска новых путей получения ценных продуктов—оксидов олефинов и пероксинуксусной кислоты при сопряженном газофазном окислении альдегида и олефина.

Эксперименты проводились в проточных условиях при атмосферном давлении (88 КПа) в пирексовом реакторе ($l=20$ см, $d=4$ см), обработанном реакцией, при $T=463\text{K}$. Содержание CH_3CHO в смеси составляло 10%. Концентрации этилена и пропилена варьировались до 13 и 7%, соответственно. Методика эксперимента подобна описанной в [6], добавлен лишь ввод для подачи олефинов. Методы анализа продуктов реакции: CH_3CHO , $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, CO_2 подобны описанным в [8], C_2H_4 , C_3H_6 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ и $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ анализировались хроматографически на «Porapak T» ($T=403\text{K}$, $l=3$ м, $d=4$ мм) в пламенно-ионизационном режиме детектирования. Режим реакции выбирался таким, чтобы исключить расходование олефинов в отсутствие CH_3CHO .

Кинетика окисления CH_3CHO была изучена в отсутствие и в присутствии добавок олефинов. Кинетические кривые расходования CH_3CHO (кр. 1), накопления разветвляющего агента $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ (2) и ведущих активных центров (3) в отсутствие добавок олефинов представлены на рис. 1. Закономерности процесса подобны полученным в литературе [8], а также нами в [4]. Добавление олефинов (C_2H_4 или C_3H_6) в реагирующую смесь приводит к торможению реакции. В продуктах реакции обнаруживаются оксиды олефинов и гидропероксид, количество которого в присутствии олефинов возрастает по сравнению с реакцией окисления альдегида. При рассмотрении кинетических кривых расходования CH_3CHO в присутствии добавок этилена (рис. 2) или пропилена (рис. 3) видно, что торможение проявляется в уменьшении скорости реакции. Одни и тот же расход альдегида с повышением концентрации

олефина достигается при больших τ (время пребывания реагирующей смеси в реакторе). Тормозящее действие пропилена сильнее этилена и наблюдается уже при $[C_3H_6]_0 = 1,8\%$, в то время как у этилена — при $[C_2H_4]_0 = 4\%$.

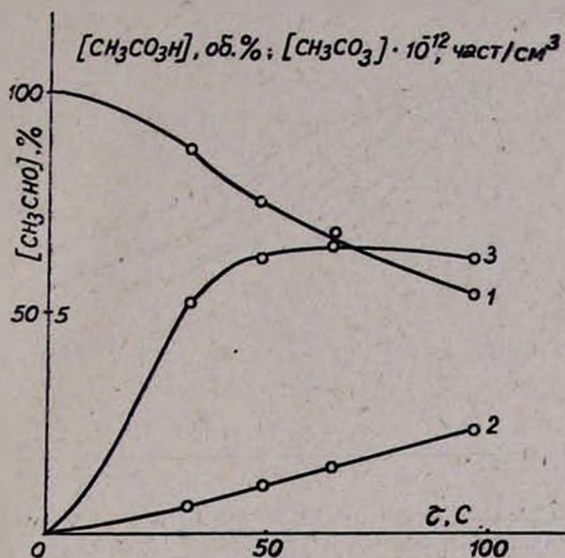


Рис. 1. Кинетические кривые расходования уксусного альдегида (1), накопления CH_3CO_3H (2) и радикалов CH_3CO_3 (3) при $[CH_3CHO]_0 = 10$ об. %. $T = 453$ К.

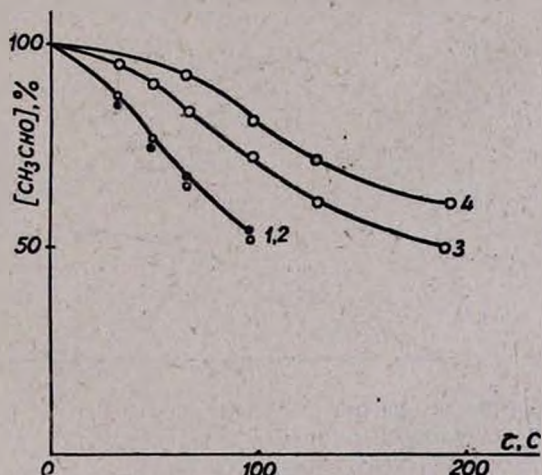


Рис. 2. Кинетические кривые расходования CH_3CHO (%) в отсутствие — $\bigcirc$ (1) и в присутствии C_2H_4 — $\bullet$ (1) при $[C_2H_4]_0 = 4$ (2), 9 (3) и 13 (4) об. %, $[CH_3CHO]_0 = 10$ об. %, $T = 463$ К.

Селективность по CH_3CO_3H при добавлении C_2H_4 возрастает, а при добавлении C_3H_6 падает по сравнению с селективностью по CH_3CO_3H при окислении CH_3CHO в отсутствие добавок олефинов.

На рис. 4 и 5 представлены кинетические кривые расходования CH_3CHO (1), накопления CH_3CO_3H (2) и пероксильных радикалов (3)

при $[C_2H_4]_0=9$ и $[C_3H_6]_0=5,5\%$, соответственно. Процесс по-прежнему протекает с автоускорением, с образованием заметных количеств CH_3CO_3H .

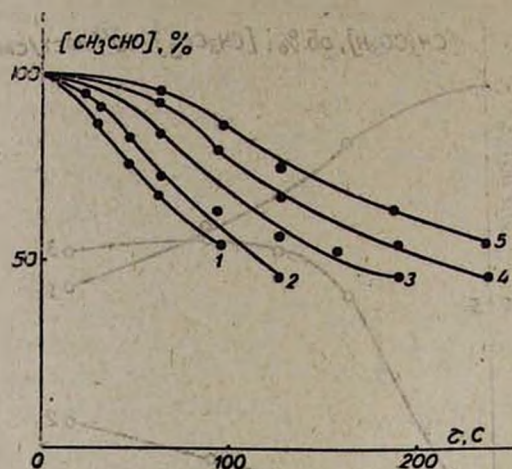


Рис. 3. Кинетические кривые расходования CH_3CHO (%) в отсутствие (1) и в присутствии C_3H_6 при $[C_3H_6]_0=1,8$ (2), 3,9 (3), 5,5 (4) и 7 об. % (5), $[CH_3CHO]_0=10$ об. %, $T=463$ К.

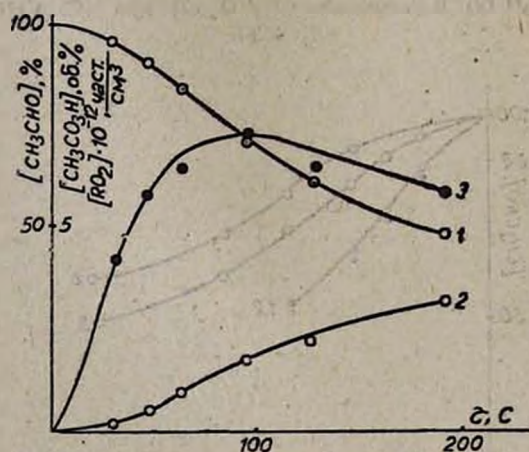


Рис. 4. Кинетические кривые расходования CH_3CHO (1), накопления CH_3CO_3H (2) и пероксильных радикалов (4) при $[CH_3CHO]_0=10$ об. %, $[C_2H_4]_0=9$ об. %, $T=463$ К.

В опытах с добавками этилена обнаружена интересная особенность, касающаяся кинетических кривых накопления радикалов. Уменьшение скорости расходования альдегида сопровождается увеличением максимальной концентрации пероксидных радикалов. Детальными исследованиями установлено, что количество ведущих активных центров газофазного низкотемпературного окисления CH_3CHO —радикалов $CHCO_3$ при изменении различных параметров коррелирует с величиной скорости расходования альдегида [8, 9]. Наблюдаемое несоответствие скорости расходования CH_3CHO и количества пероксильных радикалов в

наших опытах говорит о том, что в ходе процесса сопряженного окисления уксусного альдегида и этилена накапливаемые в узле вымораживания радикалы являются суммой радикалов CH_3CO_3 и пероксильных радикалов другого типа. Пероксильными радикалами другого типа могут быть малоактивные радикалы, которые образуются при взаимодействии радикалов CH_3CO_3 с этиленом. Однако тот факт, что W_{max} практически достигается одновременно с максимальной концентрацией пероксильных радикалов, говорит о том, что вклад пероксильных радикалов, отличных от радикалов CH_3CO_3 , в сумму радикалов небольшой.

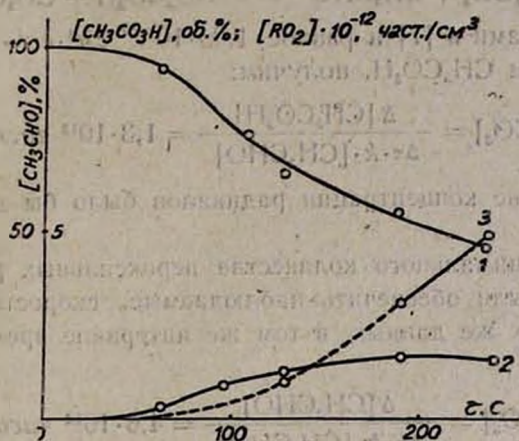


Рис. 5. Кинетические кривые расхода CH_3CHO (1), накопления $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ (2) и пероксильных радикалов (3), при $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = 10$ об. %, $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 5,5$ об. %, $T = 463$ К.

В ходе опытов установлено, что при сопряженном окислении CH_3CHO и C_2H_4 , как было отмечено, селективность по $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ по сравнению с реакцией окисления CH_3CHO возрастает. Единственный путь повышения селективности при одинаковой степени расхода CH_3CHO в условиях понижения концентрации радикалов CH_3CO_3 — это уменьшение скорости гетерогенного распада $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$. Возможное уменьшение скорости гетерогенного распада $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ в присутствии добавок олефина естественно связать с воздействием как олефина, так и продуктов его окисления на состояние поверхности реакционного сосуда. Это влияние может сказаться и на радикальном выходе при распаде $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, уменьшая его. Следствием этого является уменьшение скорости гетерогенного разветвления цепей.

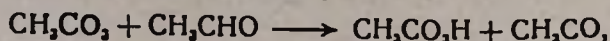
При изучении окисления CH_3CHO в присутствии добавок C_3H_6 установлено, что максимальные концентрации пероксильных радикалов с увеличением концентрации олефина уменьшаются и достигаются позже, чем максимальные скорости расхода альдегида. Эта картина отличается от имеющей место в случае добавок этилена. В интервале $\Delta\tau$ (τ — время пребывания реагирующей смеси в реакторе), соответствующем максимальным скоростям расхода CH_3CHO , концентрация пероксильных радикалов, по крайней мере, ниже предела чувствительности метода регистрации. Оценим максимальные количества перок-

сильных радикалов, которые могут обеспечить наблюдаемые количества $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ из кинетических кривых, представленных на рис. 5. При $T=463\text{ K}$ в интервале времени

$$\Delta\tau = \tau_{120} - \tau_{100} = 20\text{ с}, \quad [\text{CH}_3\text{CHO}] = 10,6 \cdot 10^{17}\text{ част} \cdot \text{см}^{-3},$$

$$\frac{\Delta[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{\Delta\tau} = 1,42 \cdot 10^{15}\text{ част} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Зная значение константы скорости реакции



определенное нами в [7] и равное $1,00 \cdot 10^{-16}\text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{част}^{-1}$, пренебрегая распадом $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, получим:

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2] = \frac{\Delta[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{\Delta\tau \cdot k \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]} = 1,3 \cdot 10^{13}\text{ част} \cdot \text{см}^{-3}$$

Это значение концентрации радикалов было бы доступно измерению.

Оценка минимального количества пероксильных радикалов, которые должны были обеспечить наблюдаемые скорости расходования CH_3CHO из тех же данных, в том же интервале времени ($\Delta\tau=20\text{ с}$) дает:

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2] = \frac{\Delta[\text{CH}_3\text{CHO}]}{\Delta\tau \cdot k \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]} = 4,6 \cdot 10^{13}\text{ част} \cdot \text{см}^{-3},$$

$$\text{где } \frac{\Delta[\text{CH}_3\text{CHO}]}{\Delta\tau} = 4,96 \cdot 10^{15}\text{ част} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$$

Из этих расчетов следует, что концентрация пероксильных радикалов, с участием которых возможно было бы гомогенное расходование CH_3CHO , довольно значительна и легко могла быть определена в опыте. Установленное в эксперименте отсутствие пероксильных радикалов в этом диапазоне $\Delta\tau$ однозначно говорит о том, что наблюдаемый расход альдегида происходит не гомогенно. Единственный путь его расхода—гетерогенный—на поверхности реакционного сосуда. Возможность гетерогенного расходования альдегида с участием пероксильных радикалов показана на примере окисления $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ [10, 11] в реакторе с развитой поверхностью, обработанной тем или иным веществом. При окислении CH_3CHO в присутствии добавок пропилена количество образовавшегося оксида пропилена $\sim 10^{16}\text{ част} \cdot \text{см}^{-3}$. Он обнаруживается и тогда, когда концентрация регистрируемых нами радикалов ниже предела чувствительности метода анализа.

Расчет количества оксида пропилена, образовавшегося за счет реакции пропилена с радикалами CH_3CO_2 , которые должны были бы обеспечить гомогенное расходование CH_3CHO с учетом значения константы скорости реакции, полученного в [7], дает величину, меньшую количества оксида, образовавшегося в эксперименте. Эти результаты являются ясным свидетельством гетерогенного образования оксида пропилена.

В ходе опытов исследовалось также влияние олефинов на радикальный выход при гетерогенном распаде пероксиуксусной кислоты. Показано, что концентрация пероксильных радикалов в газовой фазе при

добавлении этилена становится ниже чувствительности метода регистрации при $[C_2H_4]_0 = 10\%$. В случае же добавок пропилена они не обнаруживаются уже при $[C_3H_6]_0 = 3\%$, подобно тому, что наблюдается при сопряженном окислении CH_3CHO и соответствующего олефина. При этом образуются соответственно оксиды этилена и пропилена. Количество образовавшегося оксида пропилена ($1,08 \cdot 10^{15}$ част·см⁻³), как и следовало ожидать, больше количества оксида этилена ($3,76 \cdot 10^{14}$ част·см⁻³) при одинаковых концентрациях ($\sim 3\%$) добавок олефинов.

Таким образом, из полученных экспериментальных данных следует, что тормозящее действие добавок олефина на реакцию окисления искусного альдегида не связано с заменой активных центров реакции—радикалов CH_3CO_2 малоактивными. Результаты говорят о воздействии олефина на поверхность реакционного сосуда, а отсюда—на стадию гетерогенного разветвления цепей.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԴԵՄՈԿՐԱՏԻԿԱՆ ԳԱՐԿԱՆԱԶՈՐ ԳԵՐԱԴԱՐԱՆԻ ՕԼԵՖԻՆՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԸ

Դ. Դ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Ուսումնասիրված է բացախալոգիզի դազաֆազ օքսիդացումը օլեֆինների ներկայությամբ 463 K չեքմաստիճանում: Էթիլենի և պրոպիլենի արգելակող ազդեցությունը բացատրված է նրանց ազդեցությամբ ռեակցիոն անոթի մակերևույթի և շղթայի հետերոգեն ճյուղավորման փուլի վրա:

GAS PHASE OXIDATION OF ACETALDEHYDE IN THE PRESENCE OF OLEFINES

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

The oxidation of acetaldehyde in the presence of olefines at a temperature of 463°K has been studied. The hindering effect of ethylene and propylene is explained by their action on the surface of the reaction vessel and on the stage of the heterogeneous chain branching.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Small N. J. H., Ubbelohde A. R. — J. Chem. Soc., 1953, p. 637.
2. Waddington D. I., Ray D. I. M. — XIII Simposium (Inter.) on Combustion, 1971, p. 261.
3. Саядян Р. А., Гукасян П. С. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 2, с. 85.
4. Саядян Р. А., Гукасян П. С., Мантасян А. А. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 2, с. 85.
5. Griffiths I. F., Skirrow G., Tipper C. F. H. — Oxid. and Comb. Reviews, N. Y. Elsevier Sci. Publ., 1968, vol. 3, p. 47.
6. Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1973, т. 212, № 1, с. 153.
7. Пароникян Д. Г., Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Хим. физ., 1982, № 10, с. 1356.
8. Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1973, т. 208, № 2, с. 394.
9. Налбандян А. Б. — В сб: Проблемы химической кинетики. М., Наука, 1979, с. 267.
10. Бахчаджян Р. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1985, т. 281, № 3, с. 611.
11. Луспарян А. П., Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Кин. и кат., 1985, т. 26, № 4, с. 993.