

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Молит Ю. А., Панфилов В. Н., Петров А. К.* — Инфракрасная фотохимия, Наука, СО АН СССР, 1985, Новосибирск, Изд-во «Наука», СО АН СССР.
2. *Сукиасян А. А., Хачатрян Л. А., Мангашян А. А.* — Всесоюзн. симп. АН СССР по фотохимическим процессам земной атмосферы. Сб. тез. докл. Черногоровка, 1986.
3. *Ruschlin S., Bauer S. H.* — J. Phys. Chem., 1984, v. 88, № 21, p. 5043.
4. *Опаловский А. А., Лобков Е. У.* — Усп. хим. 1975, т. 44, № 2, с. 193.
5. *Азатян В. В., Шавард А. А., Гусак Б. Г., Интезарова Е. И.* — ДАН СССР, 1975, т. 224, с. 841.
6. *Kubat Pavel, Pola Sosef* — Collect. Czech Chem. Commun, 1984, v. 49, № 3 p. 1354.
7. *Штерн В. Я.* — Окисление углеводов в газовой фазе. М., АН СССР, 1961.
8. *Стенухович А. Д.* — Кинетика и механизм термического крекинга алканов. Изд. Саратовского университета, 1965, ч. 1.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 65—69 (1988 г.)

УДК 541.124

РОЛЬ ИНИЦИАТОРА—ПЕРОКСИДНЫХ РАДИКАЛОВ, ГЕНЕРИРУЕМЫХ С ПОВЕРХНОСТИ В ОБЪЕМ, ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ВОСПЛАМЕНЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИИ

А. Г. ДОРУНЦ, А. М. АРУСТАМЯН, И. А. ВАРДАНЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XI 1987

Показано существование двух критических значений количества адсорбированного инициатора, при которых наблюдается резкое понижение температуры воспламенения смесей высших алифатических альдегидов с кислородом. Установлено, что в области малых количеств инициатора первое резкое понижение температуры воспламенения обусловлено генерацией радикалов при гетерогенном распаде инициаторов.
Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылки 6.

В настоящей работе приведены результаты исследований по низкотемпературному воспламенению смесей ацетальдегида и пропионового альдегида с кислородом, содержащих малые количества органических пероксидов, предварительно адсорбированных на поверхности реактора. Это явление в случае $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ обнаружено и описано в [1], а более подробно изучено в [2—6]. В отношении воспламенения других органических соединений, иницированных подобным способом, сведений не имеется.

Эксперименты по установлению зависимости температуры воспламенения (T_b) смесей $\text{RCHO} + 0,75 \text{O}_2$ ($P_{\text{общ}} = 100 \text{ Torr}$) от концентрации пероксидных соединений [$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$, $((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO})_2$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COOH}$] ($10^{-2} \div 15 \text{ Torr}$) проводились в вертикально установленных кварцевых реакторах ($l = 20 \text{ см}$, $d = 3 \text{ см}$), обработанных борной кислотой, HF или насыщенными водными растворами различных солей (KCl, LiCl). Методика экспериментов подробно описана в [2—4].

Экспериментально установлено, что добавки пероксидных соединений, предварительно адсорбированных на поверхности реактора, резко понижают температуру воспламенения (T_v) смеси $C_2H_5CHO + O_2$, подобно смеси $CH_3CHO + O_2$, причем T_v по-прежнему зависит от обработки поверхности реактора, концентрации и природы инициатора. Даже незначительные количества пероксипропионовой кислоты порядка 0,01 *Torr*, понижают T_v смеси $C_2H_5CHO + O_2$ до 448 К, тогда как смесь, не содержащая $C_2H_5CO_3H$, воспламеняется при добавке 0,9 *Torr* $C_2H_5CO_3H$ и остается неизменной при увеличении ее количества до 15 *Torr*. В присутствии пероксида третбутила (ПТБ) минимальная температура воспламенения не ниже 420 К, но достигается при больших его количествах ($\geq 5,3$ *Torr*). При малых добавках ПТБ (< 1 *Torr*) T_v несколько выше (448 К), чем при добавках примерно такого же количества $C_2H_5CO_3H$.

Из сравнения полученных данных с аналогичными результатами по воспламенению смеси $CH_3CHO + O_2$ [2—5] можно видеть, что в одинаковых условиях (обработка поверхности реактора, тип и концентрация инициатора) T_v $CH_3CHO + O_2$ всегда ниже, чем в случае $C_2H_5CHO + O_2$. Это, очевидно, связано с меньшей скоростью окисления C_2H_5CHO по сравнению с CH_3CHO [1]. В случае иницирования $RCHO + O_2$ соответствующими пероксикислотами в реакторах с одинаковой обработкой (V_2O_5 или HF) минимальная T_v по-прежнему ниже для $CH_3CHO + O_2 + CH_3CO_3H$ (302 К или 427 К) по сравнению с $C_2H_5CHO + O_2 + C_2H_5CO_3H$ (353 К или 437 К). Однако при малых добавках инициатора (< 1 *Torr*) понижение T_v по сравнению с T_v для смеси, не содержащей соответствующей пероксикислоты (ΔT_v), для $C_2H_5CHO + O_2$ больше (96°) на обеих поверхностях, чем в случае ацетальдегида с кислородом (52 или 60°).

С применением кинетического метода вымораживания радикалов в сочетании с ЭПР спектрометром экспериментально было показано [6], что при нагревании адсорбированных на поверхности реактора малых количеств (< 2 *Torr*) указанных выше пероксидов с поверхности в объем переходят пероксидные радикалы. В случае распада CH_3CO_3H , ПТБ и гидропероксида третбутила (ГПТБ)—это радикалы CH_3O_2 , в случае распада $C_2H_5CO_3H$ — $C_2H_5O_2$. Установлено, что концентрация этих радикалов зависит от природы и количества адсорбированных пероксидов. Наибольший радикальный выход наблюдается при распаде $C_2H_5CO_3H$, который приблизительно в 7 раз больше такового при распаде ПТБ, а последний, в свою очередь, в 2 раза больше, чем при распаде CH_3CO_3H и ГПТБ.

Установление факта генерации пероксидных радикалов с поверхности в газовую фазу при вышеописанном способе иницирования позволило представить как качественную, так и отчасти количественную картину процесса. Что касается детализации количественной стороны, то проследим за связью между максимальным количеством вышедших в объем радикалов при распаде малых количеств ($0,3 \div 2$ *Torr*) ини-

циатора, и понижением T_p смесей $RCHO + O_2$, содержащих указанные количества инициатора. Соответствующие данные приведены в таблице.

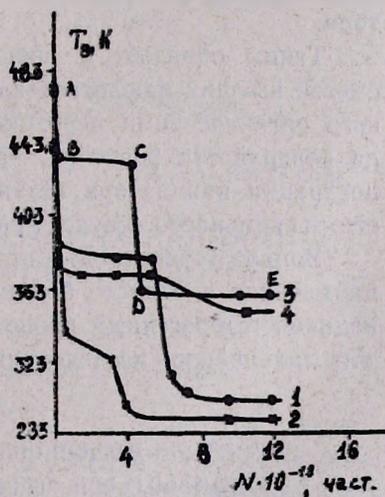
Таблица

Пероксид	CH_3CO_3H	$C_2H_5CO_3H$	ПТБ
$(RO_2)_{max}$	$2,5 \cdot 10^{13}$	$1,7 \cdot 10^{14}$	$3,4 \cdot 10^{13}$
ΔT_p CH_3CHO	52°	—	96°
ΔT_p C_2H_5CHO	—	96°	75°

Из таблицы можно видеть, что для обоих альдегидов в присутствии малых добавок инициатора выход радикалов коррелирует с изменением T_p . Более высокому выходу радикалов соответствует большее понижение T_p . Становится понятным и тот факт, что при малых добавках соответствующих пероксикислот ΔT_p смеси $C_2H_5CHO + O_2$ больше, чем ΔT_p смеси $CH_3CHO + O_2$.

При графическом представлении зависимости T_p смеси $RCHO + O_2$ от абсолютного количества адсорбированных на поверхности реактора пероксидных соединений была замечена интересная закономерность. В качестве примера на рисунке приводится эта зависимость для $CH_3CHO + O_2$, инициированных CH_3CO_3H в реакторах, обработанных V_2O_5 (кр. 1) и KCl (кр. 3), ПТБ в реакторе, обработанном V_2O_5 (кр. 2), а также для $C_2H_5CHO + O_2$, инициированной $C_2H_5CO_3H$, в реакторе, обработанном V_2O_5 (кр. 4).

Рис. Зависимость температуры воспламенения смесей $CH_3CHO + O_2$ от абсолютных количеств CH_3CO_3H в реакторах, обработанных V_2O_5 (1) и KCl (3) и ПТБ в реакторе, обработанном V_2O_5 (2), и смесей $C_2H_5CHO + O_2$ от абсолютного количества $C_2H_5CO_3H$ в реакторе, обработанном V_2O_5 (4).



На оси ординат отложена T_p смесей, по оси абсцисс—абсолютное количество инициатора, вымороженного на всей поверхности реактора. Из рисунка можно видеть, что существует два пороговых значения количества инициаторов, при которых наблюдается резкое понижение T_p (области АВ и CD, соответственно). Первое пороговое значение соответствует малым количествам (монослой или доли монослоя) адсорби-

рованных пероксидов, второе—большим количествам, значительно превосходящим монослой.

Эти пороговые значения разделяются областью слабо выраженной зависимости T_v от количества инициатора (область ВС). Кроме того, наблюдается область независимости T_v от количества инициатора (область ДЕ). С изменением обработки поверхности реактора или типа инициатора наблюдаются изменения лишь в величинах изменения температуры воспламенения (ΔT_v) и длин отрезков ВС, качественная же картина остается неизменной.

Область первого резкого понижения T_v (АВ) и слабо выраженной зависимости (ВС) T_v от количества инициаторов соответствует экспериментально установленной области генерации радикалов. Причем количество радикалов ($< 10^{13}$ част.), генерируемых в объем при малых количествах инициаторов ($< 0,5 \cdot 10^{18}$ част.), уже достаточно для резкого понижения T_v . Изменение же количества пероксидов в диапазоне $(0,5-3) \cdot 10^{18}$ част., где достигается максимум радикального выхода, в количественном отношении не сильно влияет на T_v (область ВС). Из рисунка видно также, что при больших количествах инициаторов независимо от их природы, реализуются наиболее низкие температуры воспламенения.

Из приведенных результатов, а также данных по корреляции между T_v и количеством радикалов можно заключить, что в первой области (АВ) определяющим фактором является генерация радикалов в объеме. Что касается второй области (CD), то вопрос остается открытым. Однако такие низкие значения T_v в случае смесей $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$ (290 К в случае ПТБ, 302 К—ГПТБ и $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$) могут быть следствием протекания процесса с участием радикалов на поверхности реактора.

Таким образом, в процессе низкотемпературного воспламенения смесей высших алифатических альдегидов с кислородом, инициированных органическими пероксидами, предварительно адсорбированными на поверхности реактора, наблюдаются критические явления по концентрации инициатора независимо от характера обработки поверхности реакционного сосуда природы и концентрации инициатора.

Вопрос установления причин резкого понижения температуры воспламенения в области больших значений инициаторов, с точки зрения наличия гетерогенных процессов с участием радикалов, будет предметом дальнейших исследований.

ՀԱՐՈՒՅՐԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻՅ ԾԱՎԱԼ ԳԵՆԵՐԱՑՎՈՂ ՊԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ
ՌԱԳԻԿԱԼՆԵՐԻ, ԳԵՐԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՑԱՄՔԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԲՈՅԱՎԱՌՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ա. Գ. ԴՈՐՈՒՅ, Ա. Մ. ԱՌՈՒՍԱՄՅԱՆ, Բ. Ա. ՎԱՂՄԱՆՅԱՆ Լ Ա. Բ. ՆԱԿԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված ադսորբցված հարուցիչի քանակային երկու կրիտիկական աբսիսների գոյությունը, որոնց ժամանակ դիտվում է թթվածնի հետ բարձր ադիֆատիկ ալդեհիդների խառնուրդի բոցավառման ջերմաստիճանի կտրուկ

իշկցում: Հաստատված է, որ հարուցիչի փոքր քանակների մարզում բոցա-
վառման ճերմաստիճանի կտրուկ անկումը պայմանավորված է հարուցիչի
հետերոգեն բայբայման ժամանակ՝ ռադիկալների գեներացումով:

THE ROLE OF INITIATOR—PEROXY RADICALS, GENERATED FROM THE SURFACE INTO THE VOLUME AT LOW TEMPERATURE IGNITION OF ORGANIC COMPOUNDS.

A. C. DORUNTS, A. M. ARUSTAMIAN, I. A. VARDANIAN
and A. B. NALBANDIAN

It has been shown the existence of two critical values of an amount of the initiator adsorbed when the sharp decrease of the ignition temperature of mixtures of high aliphatic aldehydes with oxygen is observed. It has been established that the first sharp decrease of the ignition temperature in the region of small amounts of initiator is caused by radicals generation when heterogeneous decomposition of the initiator takes place.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Эмануэль Н. М. — Кинетика цепных реакций окисления. М., АН СССР, 1950.
2. Арустамян А. М., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1981, т. 256, с. 1145.
3. Арустамян А. М., Арутюнян Г. А., Демирчян М. П., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 1, с. 59.
4. Дорунц А. Г., Арустамян А. М., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1984, т. 276, с. 380.
5. Дорунц А. Г., Арустамян А. М., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 128.
6. Дорунц А. Г., Биберцян Л. П., Оганесян Э. А., Арустамян А. М., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1987, т. 292, № 3, с. 659.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 69—74 (1988 г.)

УДК 541.12.012.4+541.128.13+541.459

ПРЕВРАЩЕНИЕ ТВЕРДОГО ГИДРОКСИДА КАЛИЯ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПАРОВ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

А. Н. АБРАМЯН, Г. Л. ГРИГОРЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 XI 1986

Показана возможность реакции паров пероксида водорода с твердым гидроксидом калия в проточных условиях при 298—333 К, $P_{H_2O_2} < 40$ Па с образованием надпероксида калия (KO_2). Определены области температур и давлений, при которых обеспечивается превращение гидроксида калия на границе раздела фаз газ—твердое тело.

Рис. 3, библи. ссылок 11.

Распад паров пероксида водорода на поверхности твердого тела (различные стекла, оксиды металлов, карбиды и т. д.) сопровож-