

## О ГЕТЕРОГЕННЫХ СТАДИЯХ В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Л. П. БАБЕРЦЯН, Э. А. ОГАНЕСЯН, И. А. ВАРДАНЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 III 1988

Изучена реакция низкотемпературного окисления формальдегида, инициированная пероксидными радикалами, образовавшимися при нагревании адсорбированного пероксида водорода. Сделано заключение, что в условиях гетерогенного инициирования удастся выявить гетерогенные стадии с участием радикалов.

Табл. 1, библиограф. ссылок 16.

Роль гетерогенных факторов на уровне реакций свободных радикалов в процессах окисления альдегидов изучена достаточно подробно в работах [1, 2]. На примере реакций окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  установлено, что на поверхности реакционного сосуда может протекать не только гибель, но и вырожденное разветвление цепей. Сравнительно недавно получены данные [3, 4], убедительно свидетельствующие, что на поверхности возможно и образование с участием радикалов пероксидных соединений, ответственных за вырожденное разветвление цепей в процессах окисления альдегидов. Что касается формальдегида, то в области сравнительно низких температур ( $<700\text{ K}$ ) имеются лишь сведения о гетерогенной природе этой реакции. Согласно этим работам, можно было и в случае формальдегида ожидать пересмотра существующих представлений о механизме его низкотемпературного окисления. Основанием для подобных заключений являются также данные, полученные при изучении каталитических процессов окисления формальдегида [5] и метилового спирта [6] и показавшие участие радикалов в этих реакциях.

Настоящая работа была предпринята с целью выявления возможных гетерогенных стадий в реакции низкотемпературного окисления формальдегида. Был применен способ инициирования цепных процессов с помощью пероксидных радикалов, генерированных адсорбированными пероксидными соединениями при нагревании, описанный в работах [7, 8].

Сущность метода заключается в следующем. Исходная газовая смесь (альдегид, кислород, пероксид) подается в вертикально расположенный реактор, верхняя, большая часть которого термостатируется. Пероксидное соединение адсорбируется в нижней части реакционного сосуда. Затем верхняя часть реактора быстро нагревается до температуры, при которой изучается процесс окисления. Генерация радикалов осуществляется при нагреве ( $483\text{ K}$ ) нижней части реактора с помощью масляной бани. В этих опытах условие гетерогенного инициирования

реакции соблюдается, если при низкотемпературном окислении ( $< 423\text{K}$ ) использовать органические пероксидные соединения или  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а в случае высокотемпературного окисления—только  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ранее в работе [8] с помощью указанного метода были оценены длины цепей в реакциях окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ .

Исследование проводилось в области малых превращений исходного продукта. Соотношение концентраций исходных веществ и температура опытов выбирались таким образом, чтобы можно было бы пренебречь вкладом реакции разветвления в процесс.

Реакция окисления  $\text{CH}_2\text{O}$  была изучена в интервале температур 523—598 К в кварцевом реакторе ( $l=12\text{ см}$ ,  $d=2,8\text{ см}$ ), обработанном борной кислотой, при давлении 150 *торр*. Реакция проводилась со смесью  $\text{CH}_2\text{O}:\text{O}_2$  в соотношении 1:2, время реакции 1—3 *мин*. Из-за температурного режима реакции в качестве инициатора применяли  $\text{H}_2\text{O}_2$  (85—90% раствор).  $\text{CH}_2\text{O}$  получался термической возгонкой  $\alpha$ -полнооксиметилена. Абсолютное содержание  $\text{CH}_2\text{O}$  составляло  $1,2 \cdot 10^{20}$  частиц, а  $\text{H}_2\text{O}_2$ — $1,2 \cdot 10^{18}$  частиц. Все коммуникации до и после реактора обогревались до 400 К для предотвращения конденсации  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Содержание  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  определялось после вымораживания их в ловушках, установленных на входе и выходе из реактора,  $\text{CH}_2\text{O}$ —гидроксиламинным методом и на фэк-е, а  $\text{H}_2\text{O}$ —на фэк-е. Анализ проводился хроматографически.

Методика опытов отличается от описанной в [8] тем, что реакционная зона обогревалась электропечью, а нижняя часть реактора, где адсорбировался  $\text{H}_2\text{O}_2$ , помещалась в масляную баню при более высокой температуре 553 К.

В связи с тем, что радикальный выход при распаде  $\text{H}_2\text{O}_2$  мал [9] по сравнению с органическими пероксидными соединениями, регистрация пероксидных радикалов проводилась после многократного осуществления реакции распада  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Установлено, что при адсорбции  $1,2 \cdot 10^{18}$  частиц  $\text{H}_2\text{O}_2$  количество пероксидных радикалов  $\text{HO}_2$ , перешедших с поверхности реактора в газовую фазу, составляет  $4,5 \cdot 10^{12}$  частиц.

Специальными опытами показано, что в этих условиях при  $t \sim 3$  *мин* даже при наиболее высокой температуре 598 К расход  $\text{CH}_2\text{O}$  в отсутствие инициатора составляет не более 2,0%. Наряду с  $\text{CO}$  в продуктах окисления присутствуют  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , причем количество  $\text{H}_2$  составляет 6% от израсходованного  $\text{CH}_2\text{O}$ . Концентрация пероксидных радикалов ниже чувствительности метода анализа, несмотря на многократное накопление продуктов реакции в узле вымораживания при повторном проведении реакции. Результаты опытов как в отсутствие, так и в присутствии инициатора представлены в таблице.

При гетерогенном инициировании окисления расход  $\text{CH}_2\text{O}$  наблюдается уже при 523 К. При температурах 523 и 553 К в продуктах обнаруживаются только  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  примерно в равных количествах и отсутствуют радикалы  $\text{HO}_2$  (расход  $\text{CH}_2\text{O} \sim 2\%$ ). По всей видимости, их концентрация по крайней мере меньше  $10^{12}$  частиц.

С повышением температуры до 573 и 598 К происходит уменьшение выхода  $H_2$  по сравнению с  $CO$ , хотя и абсолютное количество его растет. Так, если в инициированной реакции выход  $H_2$  при 553 К составляет  $\sim 100\%$  от израсходованного  $C_2H_2O$ , то при 573 К  $\sim 30\%$ , а при 593 К  $\sim 14\%$ . При 573 и 598 К в продуктах обнаруживается также  $H_2O_2$ . При определении истинного количества образовавшегося в ходе реакции  $H_2O_2$  нами учитывалась возможность взаимодействия  $H_2O_2$  и  $C_2H_2O$  в ловушке при вымораживании. Экспериментально установлено, что 60—70% отдельно подаваемой  $H_2O_2$  конденсируется с  $C_2H_2O$  в ловушке при совместном вымораживании, что может привести к уменьшению значений анализируемого вне реактора количества  $H_2O_2$ . Следовательно, значение количества  $H_2O$  можно скорректировать с учетом этого факта. Выход, рассчитанный на это количество  $H_2O_2$ , оказался  $\sim 40$ — $50\%$ . Количество образовавшихся основных продуктов реакции (при низких температурах— $H_2$ , а при сравнительно высоких— $H_2O_2$ ), приходящееся на один радикал, перешедший с поверхности в объем, как показывают оценки  $\nu \sim 10^5$  частиц.

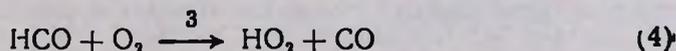
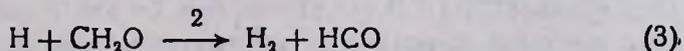
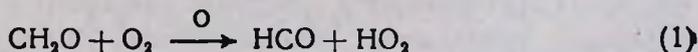
Таблица

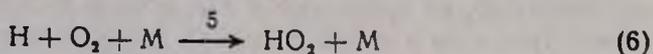
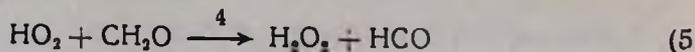
Инициированное окисление  $C_2H_2O$  в зависимости от температуры и концентрации инициатора

$HO_2 \times 10^{12}$ частиц	4,5						2,5		0
	523		553		573		598		598
$T, K$	3	3	2	3	2	3	2	3	3
время пребывания в реакторе, мин	3	3	2	3	2	3	2	3	3
$CO \times 10^{17}$ частиц	5,6	8,4	14	34	43	77	26	30	23,0
$H_2 \times 10^{17}$ частиц	5,6	8,4	6,3	10,5	6,8	11,0	5,6	6,4	1,4
$H_2O_2 \times 10^{17}$ частиц	—	—	—	16,1	15,0	28,7	—	—	—
$HO_2 \times 10^{12}$ частиц	—	—	4,0	5,1	5,0	6,6	2,0	3,5	—
конверсия $C_2H_2O$ , %	0,5	0,7	1,2	3,0	3,6	6,5	2,2	2,5	2,0
$\nu \times 10^6$	1,2	1,9		3,6		6,4			

Тот факт, что процесс низкотемпературного окисления, протекающий с образованием водорода, инициируется пероксидными радикалами, образовавшимися на твердой поверхности, позволяет допустить радикальный путь реакции, а то обстоятельство, что на одну частицу поданного поступившего инициатора расходуется более  $\sim 10^5$  частиц исходного вещества, свидетельствует о цепном характере процесса.

Образование продуктов реакции обычно представляется совокупностью стадий, рассмотренных в [9].





Хотя и  $[\text{H}_2]$  с ростом температуры растет, однако уменьшение соотношения  $[\text{H}_2] : [\text{CO}]$  с повышением температуры трудно понять, допуская образование  $\text{H}_2$  в результате гомогенного распада радикалов  $\text{HCO}$ , энергия активации которых, согласно литературным данным, колеблется в пределах 63—113 кДж/моль [11, 12]. Экспериментально установлено, что состав продуктов реакции меняется в зависимости от температуры, а также в присутствии инициатора. При  $T = 598 \text{ K}$  в отсутствие инициатора соотношение  $[\text{CO}] : [\text{H}_2]$  составляет  $\sim 16$ , а в присутствии  $\sim 7$  (табл.). В последнем случае в газовой фазе наблюдается значительное количество пероксидных радикалов. Такое резкое изменение состава продуктов нельзя связать с изменением конверсии (от 2 до 6,5%).

В случае гомогенного протекания процесса заметного отличия не должно было бы наблюдаться. Обнаружение  $\text{H}_2\text{O}_2$  и радикалов  $\text{HO}_2$  в заметных количествах при сравнительно высоких температурах и резкое увеличение количества  $\text{CO}$  говорят в пользу увеличения вклада стадии (3). Создается впечатление, что изменение соотношения  $[\text{H}_2] : [\text{CO}]$  с температурой обусловлено конкуренцией стадий (1) и (3). Однако, учитывая температурный коэффициент этих стадий, в газовой фазе подобное не может иметь место. С нашей точки зрения, такая конкуренция имеет место на твердой поверхности. О возможности гетерогенного протекания стадии (1) свидетельствуют данные работ [10, 15], в которых отмечалось значительное образование  $\text{H}_2$  в реакторе, заполненном насадкой с  $s/v > 100$ , а также большой разброс в значениях энергии активации реакции распада радикалов  $\text{HCO}$ , определенных из экспериментальных данных, в которых  $s/v$  отличались.

Объяснение наблюдаемым кинетическим особенностям лежит, на наш взгляд, в характере иницирования. Гетерогенное иницирование окисления  $\text{CH}_2\text{O}$ , по всей видимости, стимулирует протекание именно гетерогенных стадий в цепном процессе окисления.

В пользу этого вывода свидетельствуют также данные, полученные при оценке константы взаимодействия гидропероксидных радикалов с формальдегидом. Оценка проводилась по следующей формуле:

$$K_1 = \frac{\Delta [\text{CH}_2\text{O}]}{\Delta t [\text{CH}_2\text{O}] [\text{HO}_2]_{\text{сред}}}$$

где  $\Delta [\text{CH}_2\text{O}]$  — разность концентраций  $\text{CH}_2\text{O}$  в интервале  $\Delta t$ , учитывая, что часть  $\text{CH}_2\text{O}$  вступает в реакцию с атомами  $\text{H}$  по реакции (3), а за  $[\text{HO}_2]_{\text{сред}}$  принималось среднее значение концентрации радикалов  $\text{HO}_2$ . Соответствующая количественная информация приведена в таблице. Оцененное значение константы скорости этой стадии оказалось равным  $2,2 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{частич}$  при  $T = 598 \text{ K}$ , оно примерно на 1—2 порядка выше известных в литературе значений [13, 14]. Этот несколько неожиданный результат говорит о том, что образование пе-

роксида водорода в данном случае в основном не связано со стадией (2), идущей в объеме, поскольку количества радикалов, которые фиксируются в газовой фазе, не могут обеспечить детектируемые количества  $H_2O_2$ . На твердой же поверхности количество образовавшихся радикалов при распаде  $H_2O_2$  больше такового в газовой фазе, согласно [16]. Поэтому если принять, что процесс инициируется радикалами на твердой поверхности, то  $\nu$  резко уменьшается. По всей видимости, реакция локализуется на поверхности или в приповерхностном слое.

Доказательство вышесказанной точки зрения относительно возможности гетерогенного характера стадий (1) и (3) можно получить в ходе изучения адсорбции и реакции радикалов RCO на поверхности, в частности, методом ИК спектроскопии.

Полученные в настоящей работе результаты имеют много общего с имеющими место при окислении высших алифатических альдегидов. Так, например, при изучении окисления пропионового альдегида был сделан вывод, что кинетические особенности реакции в зависимости от природы и величины поверхности в значительной мере обусловлены реакциями радикалов на поверхности, в частности, радикалов RCO.

### ՅՈՐՄԱԿԻԶԻԿԻ ՑԱՄՐՁԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ՄՏԱԴԻԱՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Լ. Պ. ԲԱԲԵՐՏՅԱՆ, Է. Ա. ՀՈՎՀԱՆԵՍՅԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

*Ուսումնասիրված է  $CH_2O$  ցածր շերտաառիճանային օքսիդացման ռեակցիան, ինիցիված ադսորբված  $H_2O_2$  տաքացումով առաջացած պերօքսիդային ռադիկալներով: Արված է հետևություն, որ հետերոգեն ինիցիման պայմաններում ի հայտ են գալիս ռադիկալների մասնակցությամբ ընթացող հետերոգեն ստադիաներ:*

### ON HETEROGENOUS STAGES OF LOW TEMPERATURE OXIDATION OF FORMALDEHYDE

L. P. BABERTSIAN, E. A. HOVHANESSIAN, I. A. VARDANIAN  
and A. B. NALBANDIAN

A low temperature oxidation of  $CH_2O$  initiated by peroxide radical generated by heating of adsorbed  $H_2O_2$  has been studied. It has been established that under the conditions of heterogenous initiation the heterogenous stages with radicals participation could be disclosed.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1973, т. 212, № 1, с. 153.
2. Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 2, с. 107.
3. Бахчаджян Р. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1986, т. 5, № 3, с. 393.
4. Луспарян А. П., Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1986, т. 38, № 5, с. 333.

5. Нерсисян Л. А., Мурадян А. А., Гарибян Т. А., Марголис Л. Я., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж, 1978, т. 31, № 1, с. 33.
6. Гарибян Т. А., Григорян Р. Р., Марголис Л. Я., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1977, т. 234, № 1, с. 90.
7. Арустамян А. М., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1981, т. 256, № 5, с. 1145.
8. Дорунц А. Г., Баберцян Л. П., Арустамян А. М., Оганесян Э. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1987, т. 292, № 3, с. 659.
9. Налбандян А. Б., Манташян А. А. — Элементарные процессы в медленных газо-фазных реакциях, Ереван, АН Арм ССР, 1975.
10. Spence R. — J. Chem. Soc., 1939, p. 649.
11. Calvert J. G. — J. Phys. Chem., 1937, v. 61, p. 1206.
12. Gorin E. — Acta Physicochem URSS, 1938, v. 9, p. 681.
13. Варданян И. А., Сачян Г. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1979, т. 193, № 1, с. 123.
14. Варданян И. А., Ян С., Налбандян А. Б. — Кин. и кат., 1981, т. 22, № 4, с. 845.
15. Trenwith A. B. — J. Chem. Soc., 1963, № 9, p. 426.
16. Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1977, т. 235, № 2, с. 381.

Армянский химический журнал, т. 42, № 5, стр. 284—288 (1989 г.)

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.862.369(088.8)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФТОРИДА АЛЮМИНИЯ С ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ

З. А. ГЕВОРКЯН, С. С. КАРАХАНЯН, С. А. САГАРУНЯН и Е. М. ХЕЧУМЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 XI 1987

В связи с разработкой технологии регенерации твердых отходов алюминиевой промышленности исследовано взаимодействие фторида алюминия с гидроксидом натрия. Установлено, что скорость реакции зависит от самой медленной стадии процесса—растворения фторида алюминия в растворе гидроксида натрия, и в исследуемой области практически не зависит от скорости вращения мешалки. Определены суммарный временной порядок и кажущаяся константа скорости реакции. Установлено, что при температуре 180° и времени контакта фаз 45 мин реакция практически завершается.

Рис. 5, табл. 1, библиограф. ссылок 5.

Алюминиевая промышленность является одним из основных источников загрязнения окружающей среды фтором. При электролитическом производстве алюминия полезные компоненты, помимо газовой фазы, переходят также в твердые отходы в виде криолита, фторида алюминия и глинозема, которые при выбросе теряются, загрязняя окружающую среду. Анализ твердых отходов Канакерского алюминиевого завода показал следующий средний химический состав, масс. %:  $\text{Na}_2\text{AlF}_6$ —30,4,  $\text{AlF}_3$ —6,0,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —30,0, сажа и смола—28,98,  $\text{SiO}_2$ —1,31,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —1,5,  $\text{SO}_4^{2-}$ —2,5. Известны способы переработки этих отходов каустической содой, позволяющие извлекать из них полезные ком-