

**СПОСОБ ГЕТЕРОГЕННОГО РАДИКАЛЬНОГО
ИНИЦИИРОВАНИЯ ЦЕПНЫХ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.**

А. М. АРУСТАМЯН, И. А. ВАРДАНЯН

Институт химической физики им. А.Б.Налбандяна НАН
Республики Армения, Ереван

Поступило 15.VII.1996

Предложен способ гетерогенного радикального инициирования цепных процессов окисления органических соединений, апробированный на примере низших алифатических альдегидов ($C_1 - C_3$). Способ позволяет определить длину цепи (V) и выявить наличие гетерогенно-гомогенного механизма цепного процесса.

Библ. ссылок 16.

В литературе имеются различные способы генерации активных центров как в газовой фазе (термический, фотохимический и т.д.), так и на поверхности (нитью накала, зарождение цепей на стенках реакционного сосуда, либо на поверхности катализатора) [1].

В настоящем сообщении на основе анализа и обобщения опубликованных работ [2-11] мы предлагаем способ инициирования цепных радикальных реакций окисления органических соединений и определения длины цепи, основанный на предварительной адсорбции (конденсации) пероксидных соединений на поверхности реакционного сосуда и последующем быстром нагреве горючей смеси. Иницирующее действие сводится к генерации активных центров в результате гетерогенного радикального распада пероксидов [8, 12] с частичным выходом активных центров в объем. Радикалы могут инициировать цепную реакцию как на поверхности, так и в приповерхностном слое. Основанием для этого заключения послужили результаты исследований по:

а) Установлению причин понижения температуры воспламенения смесей низших алифатических альдегидов (C_2, C_3) с кислородом, иницированных органическими пероксидами, предварительно адсорбированными при 77 или 249 K на поверхности вертикально установленного кварцевого реактора [2-7]. При быстром нагреве такие смеси воспламенялись на несколько десятков градусов ниже, чем смеси, не содержащие пероксидное соединение. В определенных условиях воспламенение имеет место при температурах, близких к комнатной

(302, 290 K), а при некотором критическом значении диаметра реакционного сосуда низкотемпературное воспламенение вовсе не имеет место. Специальными опытами показано, что введение в условиях минимальной адсорбции (при 333 K) в горючую смесь в газовой фазе пероксида в количестве ≤ 12 Торр не влияет на температуру самовоспламенения смеси, равную, 486 K. Понижение этой температуры до 427 K, а в некоторых случаях до комнатной, наблюдается только в случае адсорбции указанных количеств пероксида при низкой температуре, равной 249 K. Установлено также, что понижение температуры воспламенения горючей смеси вплоть до комнатной (обработка реактора - борная кислота) не связано с самовоспламенением изученного ряда органических пероксидов (CH_3CO_3H , $C_2H_5CO_3H$, гидропероксид и пероксид третичного бутила) в количестве до 15 Торр в кислородной среде ($P_{\text{общ.}} = 100$ Торр).

б) Непосредственной регистрации радикалов RO_2 в газовой фазе в ходе быстрого нагрева предварительно адсорбированных на поверхности реактора молекул пероксидного соединения и обнаруженной корреляции между выходом радикалов и понижением температуры воспламенения [8,9].

в) Зависимости температуры воспламенения от величины диаметра [3] и характера обработки поверхности реакционного сосуда [4,5,7], природы и количества адсорбированного пероксидного соединения [2,4,5,7];

г) Зависимости температуры воспламенения смесей ацетальдегида с кислородом от величины поверхности (S), вводимой в реактор в виде таблетки из азросила A_{175} , на которой предварительно адсорбируется пероксид, и степени его заселенности (ρ) пероксидным соединением [10]. Эксперименты показали, что с ростом величины поверхности в определенных пределах температура воспламенения резко понижается. Экспериментально установлена также зависимость температуры воспламенения от степени заселенности поверхности. Резкое понижение T_R и ее наименьшее значение $(T_R)_{\text{мин}}$ имеет место при некотором оптимальном значении заселенности (ρ)_{оптим.} поверхности азросила молекулами CH_3CO_3H , обеспечивающем оптимальное значение концентраций радикалов RO_2 , приводящих систему к воспламенению. Показано также, что для конкретной величины S , при значении ρ большей или меньшей, чем (ρ) _{оптим.}, воспламенение наблюдается при более высокой температуре по сравнению с $(T_R)_{\text{мин}}$. При постоянном значении ρ увеличение S сперва приводит к резкому понижению T_R , а при дальнейшем увеличении поверхности имеет место повышение T_R , хотя и не столь резкое, как ее падение.

Анализ полученного экспериментального материала позволяет заключить, что с помощью описанного выше гетерогенного способа зарождения цепей возможно инициировать гомогенный газофазный процесс. Радикалы, реагируя с исходным реагентом в газовой фазе или на поверхности, приводят к резкому понижению температуры воспламенения вплоть до комнатной. Этот способ инициирования, возможнос-

ти которого продемонстрированы на системах $CH_3CHO + O_2$ и $C_2H_5CHO + O_2$, можно с уверенностью предложить как для инициирования [8] процесса медленного окисления органических соединений, так и для поджига [11] горючих смесей. Обладающий рядом преимуществ данный способ инициирования был применен в [8] для непосредственного определения одной из важных характеристик цепных процессов как длина цепей (V) в медленных реакциях окисления CH_2O , CH_3CHO , C_2H_5CHO , при малых степенях превращения альдегидов и вклада разветвления в процесс.

Известно, что длина цепи определяется отношением скоростей процессов продолжения и обрыва цепи ($V = W_p / W_{обр}$) и зависит как от природы самой реакции, так и от условий ее протекания (температура, природа растворителя). При малых степенях превращения и вклада разветвления в общий процесс в качестве V с большей достоверностью может служить величина, равная количеству образовавшихся продуктов реакции, приходящихся на один радикал инициатора, перешедший с поверхности в объем.

Так, длина цепи для CH_3CHO при 323 K оказалась равной $4 \cdot 10^3$, что близко к значению 10^3 , полученному авторами [13]. Длина цепи для C_2H_5CHO при 423 K равна $3,1 \cdot 10^4$, в то время как V для CH_2O оказалась величиной порядка $(1-6) \cdot 10^5$ в интервале температур 523 - 559 K [14]. Видно, что если оцененные значения длины цепей для CH_3CHO , и C_2H_5CHO , в пределах ошибок эксперимента близки к имеющимся в литературе значениям, то длина цепи для CH_2O оказалась аномально высокой (на 2 порядка) [15]. Факт аномально высокого значения длины цепи для трудноокисляемого CH_2O , а также сильное расхождение, а именно, превышение экспериментальных значений над расчетными значениями скоростей образования H_2O_2 по реакции $HO_2 + CH_2O \xrightarrow{K} H_2O_2 + HCO$ с использованием значения K [16] и экспериментальных значений концентраций HO_2 и CH_2O [14] позволяет заключить о гетерогенном характере образования пероксидного соединения - H_2O_2 . Нами сделан следующий важный вывод: если при определении длины цепей с помощью данного способа инициирования получаются аномально высокие значения V , то можно утверждать, что в сложных цепных реакциях имеют место гетерогенные стадии с участием радикалов.

Таким образом, на основании анализа полученного нами обширного материала, касающегося способа инициирования с помощью пероксидных радикалов, генерированных при нагревании адсорбированных на поверхности реактора пероксидных соединений, можно рекомендовать его для гетерогенного инициирования цепных процессов окисления органических соединений, определения длины цепи и выявления гетерогенно-гомогенного механизма протекания цепного процесса.

Օրգանական միացությունների օքսիդացման շղթայական պրոցեսների
հետերոգեն ռադիկալային հարուցման եղանակը

Ա.Մ. Արուստամյան, Ի.Ա. Վարդանյան

Օրգանական միացությունների շղթայական օքսիդացման պրոցեսների համար առաջարկված է հետերոգեն ռադիկալային հարուցման եղանակ, որը փորձարկված է ալիֆատիկ ալդեհիդների վրա (C₁-C₃): Եղանակը հնարավորություն է տալիս որոշել շղթայական պրոցեսների հետերոգեն-հոմոգեն մեխանիզմը:

THE METHOD OF HETEROGENEOUS RADICAL INITIATION
OF CHAIN PROCESSES OF ORGANIC COMPOUNDS OXIDATION .

A.M. ARUSTAMYAN, I.A. VARDANYAN

A method of heterogeneous radical initiation of organic compounds oxidation chain processes has been suggested, aprobatod on aliphatic aldehydes (C₁-C₃). The method allows to determine the chain length ν and to reveal the heterogeneous-homogeneous mechanism of the chain process.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Эмануэль Н. М., Кнорре Л. Г. - Курс химической кинетики . М., Высшая школа, 1984, с. 17.
2. Арустамян А. М., Налбандян А. Б. - ДАН СССР, 1981, т.256, No5, с.1145.
3. Арустамян А. М., Налбандян А. Б. - Хим. физика, 1983, т.8, с.1070.
4. Доруңц А. Г., Арустамян А. М., Налбандян А. Б. - ДАН СССР, 1984, т. 276, No5, с. 1159.
5. Dorunts A.G., Arustamyán A.M., Nalbandyan A.B. Comb. and Flame, 1987, v.69, p.251.
6. Доруңц А. Г., Арустамян А. М., Варданян И. А., Налбандян А. Б. Хим.физика, 1988, т.7, No4, с.564.
7. Доруңц А. Г., Арустамян А. М., Варданян И. А., Налбандян А. Б. Хим. физика, 1988, т.7, No12, с.1709.
8. Доруңц А. Г., Баберцян Л. П., Арустамян А. М., Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. - ДАН СССР, 1987, т.292, No3, с.659.
9. Nalbandyan A.B., Vardanyan I.A., Arustamyán A.M., Dorunts A.G. - Dynamic of Reactive Systems. 1988, Part 1: Flame, v.113, p.58.
10. Arustamyán A.M., Vardanyan I.A. - Abstracts of Works in Progress Posters. 25-th International Symposium on Combustion. The University of California, Irven, 1994, p.317.
11. Доруңц А.Г., Арустамян А.М., Налбандян А.Б. - Физика горения и взрыва, 1988, No6, с.11.
12. Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. - ДАН СССР, 1973, т.212, с.153.
13. Bowen E.J., Tictz E.L. - J.Chem.Soc., 1934, v.234.
14. Баберцян Л. П., Оганесян Э. А., Варданян И. А. - Арм. хим. ж., 1989, т.42, No5, с.279.
15. Семенов Н.Н. - О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд. АН СССР, 1958.
16. Варданян И.А., Сачян Г.А., Налбандян А.Б. - ДАН СССР, 1979, т.193, No1, с.123.