

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.8

ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
В УСЛОВИЯХ КАВИТАЦИИ

С. Д. АРСЕНТЬЕВ

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

Поступило 30 III 2007

Изучено превращение этилена в водных растворах при воздействии ультразвуковых колебаний частотой 22 кГц в условиях кавитации. Установлено, что основным продуктом окисления этилена является формальдегид. Обнаружено, что формальдегид образуется даже в отсутствие кислорода в исходном растворе. Введение кислорода в реагирующую смесь увеличивает скорость накопления формальдегида.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Известно, что под воздействием кавитации направление и скорость химических реакций, протекающих в растворах, могут существенно меняться. В ряде случаев возможно протекание процессов, не осуществимых в обычных условиях [1-6]. Широкие возможности могут открыться при осуществлении в подобных условиях процессов окисления углеводородов. К сожалению, в настоящее время в данной области исследований практически отсутствуют экспериментальные данные. Известно лишь, что при воздействии ультразвука частотой 850 кГц на водные растворы смеси метана с этиленом возможно образование формальдегида и ацетальдегида [7].

Целью настоящей работы было изучение кинетических закономерностей окислительного превращения этилена при озвучивании его водных растворов.

Методика эксперимента

Методика проведения эксперимента описана в работе [8]. Кислород и этилен поступали в систему непосредственно из баллонов. Чистота этилена составляла не менее 99,9%. Кислород содержал ~3-5% азота. Расход газов регулировался вентилями с точностью подачи ~5%. Газы подавались в реактор со скоростью 5-10 *мл/мин*. Перед началом озвучивания производилось насыщение дистиллированной воды этиленом или смесью этилена с кислородом путем барботажа непосредственно в реакторе в течение 60 *мин*.

Озвучивание растворов производилось при амплитуде колебаний торца волновода $A=15$ *мкм* и частоте ультразвуковых колебаний $\nu = 22$ *кГц*.

Анализ газообразных продуктов реакции проводился методом газовой хроматографии. Для определения диоксида углерода, метанола, этанола, ацетальдегида и оксида этилена использовалась хроматографическая колонка (полисорб-1, $l=3$ *м*, $d=3$ *мм*, $T_{\text{кол}}=363$ *К*, $Q=30$ *мл/мин*). Проба на анализ отбиралась из раствора микрошприцом и в жидком виде вводилась в испаритель хроматографа, нагретый до 423 *К*. Монооксид углерода и метан определялись непосредственно в газовой фазе над озвучиваемым раствором с использованием колонки, заполненной молекулярным ситом СаА ($l=2$ *м*, $d=3$ *мм*, $T_{\text{кол}}=363$ *К*, $Q=25$ *мл/мин*). Во всех случаях в качестве газа-носителя использовался гелий, а детектором служил катарометр.

Измерение концентрации формальдегида проводили с использованием хроматроповой кислоты на фотоэлектроколориметре "КФК-2". С этой целью в заданный момент времени озвучивание раствора прекращалось и содержимое реактора анализировалось на содержание формальдегида.

Как показали эксперименты, основным продуктом реакции, накапливающимся в растворе, является формальдегид. Обнаружены также следы ацетальдегида. Оксид этилена в условиях опыта не обнаруживается. Анализ газовой фазы показал наличие незначительных количеств монооксида углерода. В связи с вышесказанным за развитием процесса следили по количеству накапливающегося в растворе формальдегида.

Результаты экспериментов и обсуждение

На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления формальдегида при озвучивании водных растворов этилена. Кр. 1 получена в условиях, когда барботаж этилена производился в течение 60 *мин* до начала озвучивания и прекращался при включении генератора ультразвука. Кр. 2 получена в условиях, когда барботаж этилена начинался за 60 *мин* до начала озвучивания и продолжался до окончания процесса.

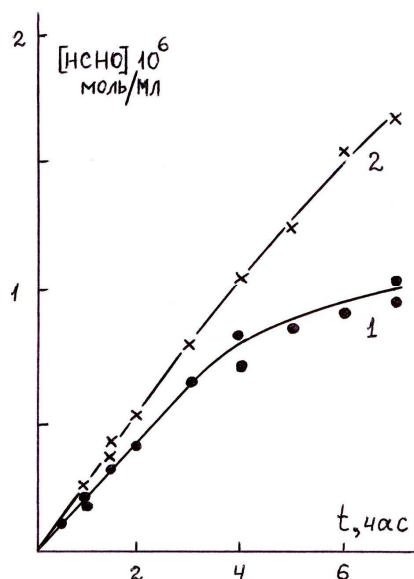


Рис. 1. Кинетика накопления формальдегида при озвучивании водных растворов этилена при $A = 15$ мкм, $\nu = 22$ кГц: • – продувка раствора этиленом в течение 60 мин до начала озвучивания; x – продувка раствора этиленом в течение 60 мин до начала озвучивания с последующим барботажем в течение всего эксперимента.

Как видно из рис. 1, накопление формальдегида с самого начала процесса протекает с максимальной скоростью.

Аналогичные данные получены при использовании в качестве исходного реагента смеси этилена с кислородом (рис. 2). В таблице приведены значения максимальных скоростей накопления формальдегида, полученные при различных условиях.

Таблица

Значения максимальных скоростей накопления формальдегида ($\times 10^9$ моль/млхмин) в зависимости от условий проведения процесса.

$A = 15$ мкм, $\nu = 22$ кГц

Реагент	C_2H_4		$C_2H_4 : O_2 = 1 : 1$	
Опыт	1	2	3	4
W_{max}	3,8	4,5	13,7	18,3

1, 3 – продувка раствора исходным реагентом в течение 1 ч до начала озвучивания; 2, 4 – продувка раствора исходным реагентом в течение 1 ч до начала озвучивания с последующим барботажем в течение всего эксперимента.

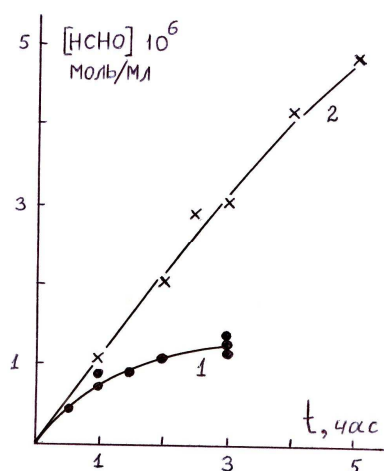


Рис. 2. Кинетика накопления формальдегида при озвучивании водных растворов этилен-кислородной смеси. $C_2H_4:O_2=1:1$, $A = 15$ мм, $\nu = 22$ кГц.: • – продувка раствора смесью в течение 60 мин до начала озвучивания; x – продувка раствора смесью в течение 60 мин до начала озвучивания с последующим барботажем в течение всего эксперимента.

Из приведенных данных можно заключить, что наличие в исходной смеси кислорода приводит к ускорению процесса образования формальдегида и увеличению его концентрации. При этом в случае, когда озвучивание раствора производится без подачи этилена и кислорода, по ходу процесса наблюдается существенное уменьшение скорости накопления формальдегида. Возможными причинами уменьшения скорости могут быть расход исходных реагентов или реакции дальнейшего превращения формальдегида.

Поскольку кавитация усиливает процесс дегазации раствора, то в условиях, когда барботаж этилена прекращается в момент включения ультразвукового генератора, концентрация этилена в растворе должна уменьшаться. При непрерывной подаче этилена в раствор происходит компенсация процесса дегазации. В результате скорость накопления формальдегида в условиях непрерывного барботажа должна быть выше, что и наблюдается в эксперименте (табл.).

Таким образом, нами установлено, что при озвучивании водных растворов этилена образуется формальдегид, скорость накопления которого растет при введении в раствор кислорода. Увеличению скорости накопления формальдегида способствует также непрерывная подача реагентов в систему.

**ԷԹԻԼԵՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄԻՆԵՍԵՐՈՒՄ
ԿԱՎԻՏԱՑԻԱՅԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ**

Ս. Դ. ԱՐՍԵՆՏԵՎ

Ուսումնասիրված է էթիլենի փոխակերպումը ջրային լուծույթներում 22 կՀց հաճախականության գերձայնային տատանումների ազդեցությամբ, կավիտացիայի պայմաններում: Պարզվել է, որ էթիլենի օքսիդացման հիմնական արգասիք է հանդիսանում ֆորմալդեհիդը: Բացահայտվել է, որ ֆորմալդեհիդը առաջանում է նույնիսկ ելային լուծույթում թթվածնի բացակայության դեպքում: Մոլեկուլյար թթվածնի առկայությունը ռեակցիոն խառնուրդում մեծացնում է ֆորմալդեհիդի կուտակման արագությունը:

**OXIDATION OF ETHYLENE IN WATER SOLUTION UNDER
THE EFFECT OF CAVITATION**

S. D. ARSENTIEV

The conversion of ethylene dissolved in water under the effect of ultrasonic vibration has been studied. Experiments were carried out in a quartz cell with water-cooling. In order to estimate the intensity of ultrasonic vibration the amplitude of displacement of the tip of wave conductor was measured. In order to detect reaction products and determine their concentration the process was stopped at the certain time and a part of reacting mixture was removed for chromatographic and photocolometric analysis. It was shown that when the intensity of vibration at frequency 22 kHz provides the appearance of the cavitation then the oxidation of ethylene is observed. At this formaldehyde was found to be the main molecular product accumulated in solution. Oxidation process occurs even in the absence of molecular oxygen in initial solution. The addition of oxygen sharply increases the rate of formaldehyde accumulation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Маргулис М.А.* Основы звукохимии. М., Высшая школа, 1984, 272 с.
- [2] *Weissler A., Cooper H.* // J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 1769.
- [3] *Renaud P.* // J. Chem. Phys., 1951, v. 48, p. 336.
- [4] *Дмитриева А.Ф., Маргулис М.А.* // Журнал физической химии, 1985, т. 59, №10, с. 2620.
- [5] *Margulis M.A.* // 8-th Conference of the European Society of Sonochemistry ESS-8, Villasimius, Italy, 14-19 September, 2002, p. 160.
- [6] *Маргулис М.А.* // Химия высоких энергий, 2004, т. 38, №3, с. 163.
- [7] *Эльпинер И.Е., Сокольская А.В.* // Журнал физической химии, 1971, т. 45, №12, с. 3071.
- [8] *Арсентьев С.Д.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №3, с. 18.