

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐԻ
ԵՐԿՐԻ ԱՆՆԱԿ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издается с 1947 г.

Կ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Յ Լ Ե Գ Ի Ա

Ա. Ք. Բարսյան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իճեխյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Կ. Պիրենյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Ցեբ-Ղանիկյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабалян (глав. редактор), Ш. О. Бадалян (зам. глав. редактора),
С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора),
М. Г. Манвелян, А. А. Мантяшян, Г. Т. Мартиросян, С. К. Пиренян,
В. М. Тараян, С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24դ, հեռ. 56-08-31

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24г, тел. 56-08-31

Առուստամյան Ա. Մ., Շահնագարյան Ի. Կ., Փիլիպոսյան Ա. Գ., Նալբանդյան Ա. Բ.—
*Ածխածնի օքսիդի օքսիդացման սեպիցիայի կինետիկայի ուսումնասիրութ-
 թյունը ջրածնի առկայությամբ*: II. *Ջերմաստիճանային կախվածությունը* 3

Առուստամյան Ա. Մ., Շահնագարյան Ի. Կ., Փիլիպոսյան Ա. Գ., Նալբանդյան Ա. Բ.—
*Ածխածնի օքսիդի օքսիդացման սեպիցիայի կինետիկայի ուսումնասիր-
 րությունը ջրածնի առկայությամբ*: III. *Ինքնաբոցավառման երկրորդ
 սահմանը* 14

Առուստամյան Ա. Մ., Շահնագարյան Ի. Կ., Նալբանդյան Ա. Բ.— *Ածխածնի օք-
 սիդի օքսիդացման սեպիցիայի կինետիկայի ուսումնասիրությունը ջրածնի
 առկայությամբ*: IV. *Կախվածությունը ընդհանուր ճնշումից և ջրածնի
 պարունակությունից* 30

Ղազարյան Կ. Գ., Ղարիբյան Տ. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ.— *Շղթայի հարուցման
 սկիզբի ուսումնասիրումը ակիրթումիչների քայքայման զեպում* 27

Ներսիսյան Լ. Ա., Մուրադյան Ա. Ա., Ղարիբյան Թ. Ա., Մարգարիտ Լ. Յա., Նալ-
 բանդյան Ա. Բ.— *Մըջնալգինիդի հետերոզեն-հոմոզեն օքսիդացումը*: I. *Մըջնալգինիդի օքսիդացումը սելենիդի ներկայությամբ* 53

Ներսիսյան Լ. Ա., Ղարիբյան Թ. Ա., Մարգարիտ Լ. Յա., Նալբանդյան Ա. Բ.—
Մըջնալգինիդի հետերոզեն-հոմոզեն օքսիդացումը: II. *Մըջնալգինիդի օք-
 սիդացումը ալյումինի օքսիդի ներկայությամբ* 39

Մինասյան Վ. Ք., Գրիգորյան Գ. Լ., Նալբանդյան Ա. Բ.— *Ջրածնի զերօքսիդի
 հետերոզեն ուղիկայային քայքայումը ածխածնի մոնօքսիդի ներկայու-
 թյամբ* 45

Մանթաշյան Ա. Հ., Խաչատրյան Լ. Ա., Նիսգյան Օ. Մ.— *Շղթաների զարգացման
 մեխանիզմը էթանի թեքմիկ օքսիդացման սեպիցիայում* 49

Ազատյան Ն. Ա.— *Էթիլբենզոլի օքսիդացման արդելակումը հիդրազիններով*: I
 Ազատյան Ն. Ա., Մանթաշյան Ա. Հ.— *Էթիլբենզոլի օքսիդացման սեպիցիայում
 I-պ-մեթօքսիֆենիլ-I-ֆենիլդիլիլիդիդիդի արդելակող ազդեցության
 ուսումնասիրությունը*: II 61

Ղարիբյան Ս. Գ., Մուրադյան Ա. Ա., Ղարիբյան Թ. Ա.— *Հիդրոպերօքսիդային և
 ալկիլպերօքսիդային ուղիկայների քանակական որոշումը էՊՌ սպեկտր-
 ների սեպիցի* 67

Մկրյան Տ. Գ., Չաբանյան Ս. Ա., Մարգարյան Է. Ն., Բարատով Ա. Ն.— *Ատոմար
 թթվածնի սեպիցիայի ուսումնասիրությունը CF₃Br-ի հետ* 72

Սարգսյան Է. Գ., Մալխասյան Ռ. Տ.— *CH₂O-ի օքսիդացման վերջնայութիւնների
 մանրակրկիտ մասս-սպեկտրաչափական անալիզը և զերմըջնաթթվի
 մասս-սպեկտրը* 76

СО Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр.
<i>Арустамян А. М., Шахназарян И. К., Пилипосян А. Г., Налбандян А. Б.</i> — Кинетика медленной реакции окисления окиси углерода в присутствии водорода. II. Зависимость от температуры	3
<i>Арустамян А. М., Шахназарян И. К., Пилипосян А. Г., Налбандян А. Б.</i> — Кинетика медленной реакции окисления углерода в присутствии водорода. III. Второй предел самовоспламенения	14
<i>Арустамян А. М., Шахназарян И. К., Налбандян А. Б.</i> — Кинетика медленной реакции окисления окиси углерода в присутствии водорода. IV. Зависимость от общего давления и содержания водорода в исходной смеси	20
<i>Газарян К. Г., Гарибян Т. А., Налбандян А. Б.</i> — Изучение стадии зарождения цепи при распаде алкилбромидов	27
<i>Нерсисян Л. А., Мурадян А. А., Гарибян Т. А., Марголис Л. Я., Налбандян А. Б.</i> — Гетерогенно-гомогенное окисление формальдегида. I. Окисление формальдегида на силикагеле	33
<i>Нерсисян Л. А., Гарибян Т. А., Марголис Л. Я., Налбандян А. Б.</i> — Гетерогенно-гомогенное окисление формальдегида. II. Окисление формальдегида на окиси алюминия	39
<i>Минасян В. Т., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б.</i> — Гетерогенный радикальный распад перекиси водорода в присутствии окиси углерода	45
<i>Манташян А. А., Хачатрян Л. А., Ниазян О. М.</i> — Механизм развития цепей в реакции окисления этана	49
<i>Азатян Н. А.</i> — Ингибирование окисления этилбензола гидразинами. I	56
<i>Азатян Н. А., Манташян А. А.</i> — Изучение ингибирующего действия 1-р-метокси-фенил-1-фенилпикрилгидразина в реакции окисления этилбензола. II.	61
<i>Гарибян Е. Г., Мурадян А. А., Гарибян Т. А.</i> — Определения по виду ЭПР спектра количественного содержания гидроперекисных и алкилперекисных радикалов	67
<i>Мкрян Т. Г., Чобанян С. А., Саркисян Э. Н., Баратов А. Н.</i> — Изучение реакции атомарного кислорода с CF_3Br	72
<i>Саркисян Э. Г., Малхасян Р. Т.</i> — Масс-спектрометрический анализ продуктоокисления CN_2O и масс-спектр надмуравьиной кислоты	76

CONTENTS

<i>Arustamian A. M., Shahnazarian I. K., Pilitposian A. G., Nalbandian A. B.</i> — Investigations of the Slow Oxidation Reaction Kinetics of Carbon Monoxide in the Presence of Hydrogen. II. Temperature Dependence . . .	3
<i>Arustamian A. M., Shahnazarian I. K., Pilitposian A. G., Nalbandian A. B.</i> — Investigations of the Slow Oxidation Kinetics of Carbon Monoxide in the Presence of Hydrogen. III. The Second Limit of Self-ignition . . .	14
<i>Arustamian A. M., Shahnazarian I. K., Nalbandian A. B.</i> —Investigations of the Slow Oxidation Kinetics of Carbon Monoxide in the Presence of Hydrogen. IV. Its Dependence on the Total Pressure and Hydrogen Content in the Initial Mixture	20
<i>Gazarian K. G., Gharibian T. A., Nalbandian A. B.</i> —Investigation of the Chain Initiation Stage during the Thermal Decomposition of Alkyl Bromides	27
<i>Nersessian L. A., Muradian A. A., Gharibian T. A., Margolis L. Ya., Nalbandian A. B.</i> —Heterogeneous-homogeneous Oxidation of Formaldehyde. I. Oxidation of Formaldehyde in the Presence of Silica . . .	33
<i>Nersessian L. A., Gharibian T. A., Margolis L. Ya., Nalbandian A. B.</i> —Heterogeneous-homogeneous Oxidation of Formaldehyde. II. Oxidation of Formaldehyde on Aluminum Oxide	39
<i>Minasian V. T., Grigorian G. L., Nalbandian A. B.</i> —The Heterogeneous Radical Decomposition of Hydrogen Peroxide in the Presence of Carbon Monoxide	45
<i>Mantashian A. H., Khachatryan L. A., Nazian O. M.</i> —The Chain Propagation Mechanism in the Thermic Oxidation of Ethane	49
<i>Azatian N. A.</i> —The Inhibition of Ethylbenzene Oxidation by Hydrazines. I.	56
<i>Azatian N. A., Mantashian A. H.</i> —Investigation of the Inhibiting Action of <i>l-p</i> -Methoxyphenyl-1-phenylpicrylhydrazine in the Oxidation Reaction of Ethylbenzene. II.	61
<i>Gharibian E. G., Muradian A. H., Gharibian T. A.</i> —A Quantitative Determination of Hydroperoxide and Alkylperoxide Radicals from the Appearance of EPR Spectra	67
<i>Mkrtchyan T. G., Chobanian S. A., Sarkisyan A. N., Baratov A. N.</i> —Investigation of the Reaction of Atomic Oxygen with CF_3Br	72
<i>Sarkisyan E. G., Malkhasyan R. T.</i> —A Detailed Mass-spectrometric Analysis of the Oxidation Products of Formaldehyde and Mass-spectrum of Performic Acid	76

*Номер посвящается
60-летию А. Б. Налбандяна*



Глубокоуважаемый АРАМ БАГРАТОВИЧ!

Президиум АН Армянской ССР, Отделение химических наук, редколлегия «Армянского химического журнала» и вся химическая общественность республики горячо поздравляют Вас со славным юбилеем—семидесятилетием.

Широкое признание получили исследования созданного Вами Института химической физики АН Армянской ССР.

В области окисления органических веществ институт можно считать одним из ведущих по полноте и оригинальности исследований, а также по количеству открытий новых фактов, обогащающих наши представления о кинетике и механизме изучаемых реакций.

Желаем Вам крепкого здоровья и новых больших творческих успехов во славу и процветание химической науки.

КИНЕТИКА МЕДЛЕННОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОКСИ
УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА

II. ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

А. М. АРУСТАМЯН, И. К. ШАХНАЗАРЯН, А. Г. ПИЛИПОСЯН
и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 II 1977

Изучена кинетика медленной реакции в смесях $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$ при 550 и 530°C с содержанием водорода соответственно 5,7 и 8,5% при $P_{\text{общ}} = 530 \text{ тор}$. Проведен расчет на ЭВМ кинетических закономерностей расходования исходных и накопления промежуточных и конечных продуктов при тех же условиях. Получено совпадение опытных и расчетных данных.

Рис. 7, табл. 1, библиографических ссылок 16.

В предыдущей работе [1] была изучена кинетика медленной реакции окисления окиси углерода в присутствии водорода для смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + 0,8\% \text{H}_2$ при 570°C, $P_{\text{общ}} = 530 \text{ тор}$ и оценена константа скорости реакции $\text{HO}_2 + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{OH}$ ($K = 2,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$).

В настоящей работе по методике, описанной в [1], исследовались кинетические закономерности медленного окисления CO в присутствии водорода при 550 и 530° и общем давлении 530 тор для смесей $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$, содержащих 5,7 и 8,5% H_2 . Установленные кинетические закономерности использованы для оценки константы скорости реакции $\text{HO}_2 + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{OH}$ и нахождения ее температурной зависимости в области 530—570°.

Полученные результаты по кинетике расходования CO и H_2 и накопления CO_2 , H_2O , H_2O_2 и радикалов HO_2 при 550 и 530° приведены на рис. 1 и 2. Как видим, все кривые имеют автокаталитический характер. Концентрации перекиси водорода и радикалов HO_2 достигают своего максимума при одном и том же времени контакта. Образование конечных продуктов (H_2O и CO_2) начинает происходить почти одновременно, а время достижения максимальных скоростей их накопления примерно совпадает со временем контакта, при котором концентрации промежуточных продуктов максимальны. Как следует из рис. 1 и 3, при 550 и 570° после достижения максимума концентраций промежуточных продуктов рост концентрации CO_2 и H_2O замедляется. При понижении температуры от 550 до 530° (рис. 1 и 2) время контак-

та, при котором скорости накопления промежуточных и конечных продуктов максимальны, увеличивается от 7—9 до 12—13 сек.

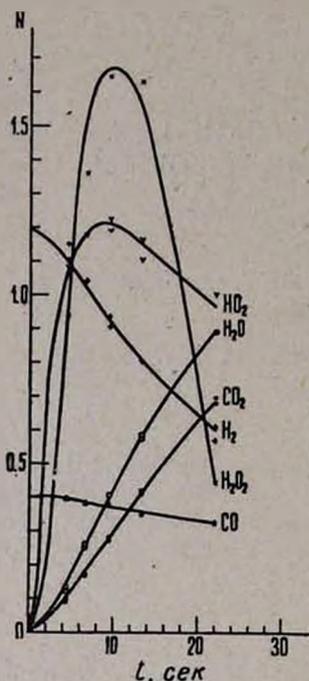


Рис. 1. Кинетические кривые расходования CO, H₂ и накопления H₂O, CO₂, H₂O₂ и радикалов HO₂ для смеси 2CO + O₂ + 5,7% H₂ при P_{общ} = 530 тор, T = 550°. (CO) = N · 10¹⁹; (H₂) = 3N · 10¹⁷; (CO₂) = N · 10¹⁸; (H₂O) = 2N · 10¹⁷; (HO₂) = 2N · 10¹³; (H₂O₂) = 2N · 10¹⁵ част./см³.

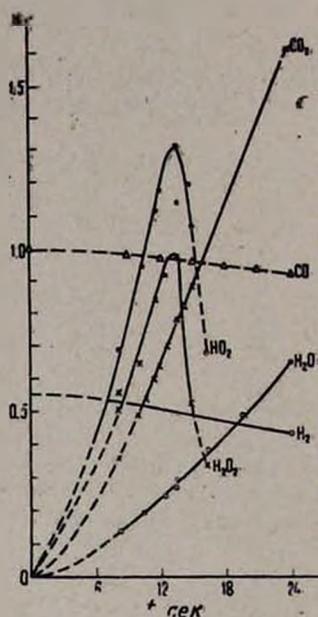


Рис. 2. Кинетические кривые расходования CO, H₂ и накопления H₂O, CO₂, H₂O₂ и радикалов HO₂ для смеси 2CO + O₂ + 8,5% H₂ при P_{общ} = 530 тор, T = 530°. (CO) = 4N · 10¹⁸; (H₂) = N · 10¹⁸; (CO₂) = 2N · 10¹⁷; (H₂O) = 2N · 10¹⁷; (HO₂) = N · 10¹³; (H₂O₂) = 2N · 10¹⁵ част./см³.

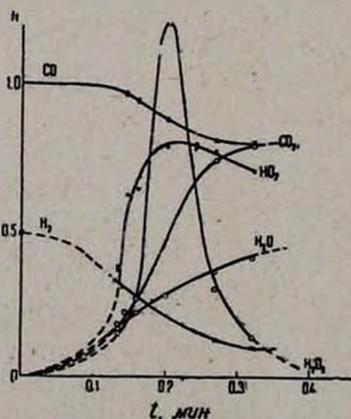
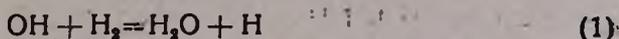
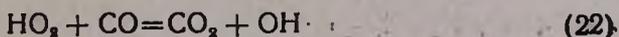


Рис. 3. Кинетические кривые расходования CO, H₂ и накопления H₂O, CO₂, H₂O₂ и радикалов HO₂ для смеси 2CO + O₂ + 0,8% H₂ при P_{общ} = 530 тор, T = 570°. (CO) = 4N · 10¹⁸; (H₂) = N · 10¹⁷; (CO₂) = N · 10¹⁸; (H₂O) = N · 10¹⁷; (HO₂) = 2N · 10¹³; (H₂O₂) = N · 10¹⁵ част./см³.

Если считать, как и в [1], что образование воды происходит по реакции



а CO₂—по реакциям



для скоростей образования H₂O и CO₂ можно записать выражения:

$$\frac{\Delta(\text{H}_2\text{O})}{\Delta t} = K_1 (\text{OH})(\text{H}_2)$$

$$\frac{\Delta(\text{CO}_2)}{\Delta t} = K_{21} (\text{OH})(\text{CO}) + K_{22} (\text{HO}_2)(\text{CO})$$

На основании экспериментальных данных, приведенных в таблице, и рекомендуемых в литературе значений констант скоростей реакций (1) и (21)

$$K_1 = 3,6 \cdot 10^{-11} \exp\left(-\frac{5180}{RT}\right) \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек} \quad [2]$$

$$\lg K_{21} = -12,95 + 3,94 \cdot 10^{-4} \cdot T \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек} \quad [3]$$

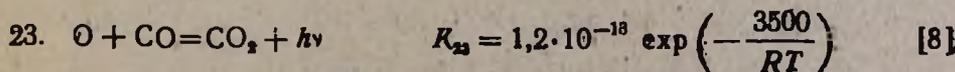
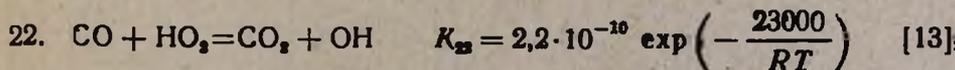
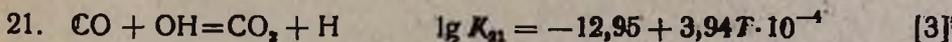
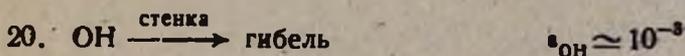
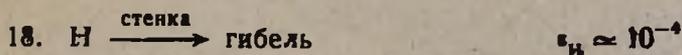
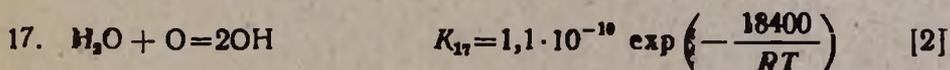
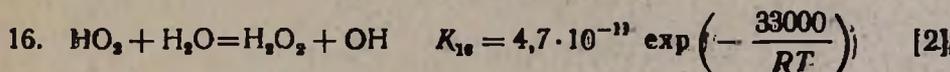
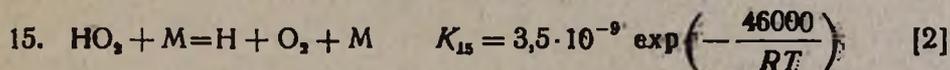
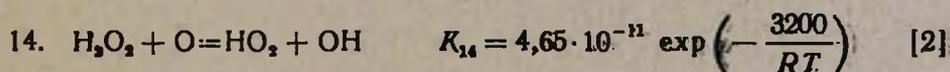
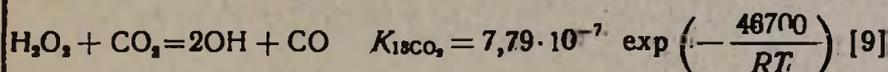
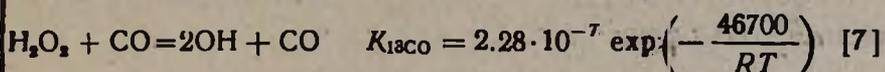
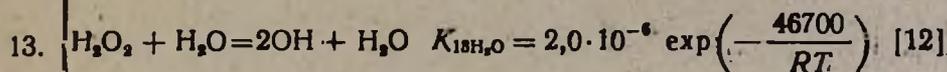
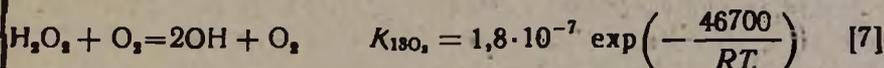
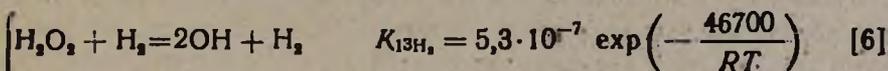
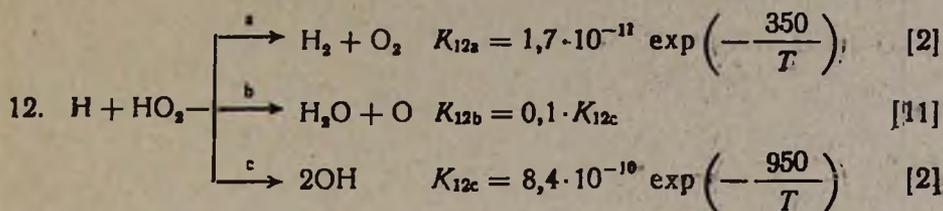
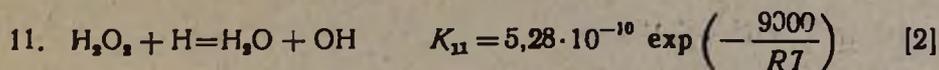
оценка константы скорости реакции (22) приводит к следующим значениям: $1,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$ для 550° и $1,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$ при 530°.

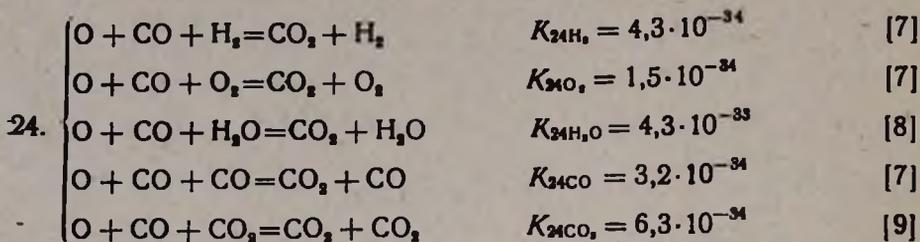
Таблица

T, °C	t ₂ , сек	t ₁ , сек	Δt, сек	Δ(H ₂ O), част/см ³	Δ(CO ₂), част/см ³	Δ(H ₂ O), Δt част/см ³ ·сек	Δ(CO ₂), Δt част/см ³ ·сек	Текущие координаты при (t _к) _{max}		
								(H ₂), част/см ³	(CO), част/см ³	(HO ₂), част/см ³
550	9,4	6,6	2,8	2,9 · 10 ¹⁶	1,0 · 10 ¹⁷	1,03 · 10 ¹⁶	3,57 · 10 ¹⁶	2,91 · 10 ¹⁷	3,8 · 10 ¹⁶	2,4 · 10 ¹³
530	14,25	12,75	1,5	1,0 · 10 ¹⁷	2,4 · 10 ¹⁷	7 · 10 ¹⁵	1,6 · 10 ¹⁶	5 · 10 ¹⁷	4 · 10 ¹⁶	1,3 · 10 ¹³

Для проверки обоснованности пренебрежения другими возможными реакциями, могущими привести к образованию воды и CO₂, рассмотрим наиболее полную схему окисления CO в присутствии H₂, представляющую собой общепринятый механизм окисления водорода [12], дополненный известными в литературе реакциями с участием CO [4].

Реакции	Константы скорости	Литература
0. $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}$	$K_0 = 9,1 \cdot 10^{-11} \exp\left(-\frac{58200}{RT}\right)$	[2]
0'. $\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$	$K'_0 = 3,73 \cdot 10^{-13} \exp\left(-\frac{60000}{RT}\right)$	[5]
1. $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$K_1 = 3,6 \cdot 10^{-11} \exp\left(-\frac{5180}{RT}\right)$	[2]
2. $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$	$K_2 = 3,7 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{16900}{RT}\right)$	[2]
3. $\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$	$K_3 = 3,0 \cdot 10^{-14} \exp\left(-\frac{8960}{RT}\right)$	[2]
4. $\left\{ \begin{array}{l} \text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2 \\ \text{H} + \text{O}_2 + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{O}_2 \\ \text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \\ \text{H} + \text{O}_2 + \text{CO} = \text{HO}_2 + \text{CO} \\ \text{H} + \text{O}_2 + \text{CO}_2 = \text{HO}_2 + \text{CO}_2 \end{array} \right.$	$K_{\text{H}_2} = 1,38 \cdot 10^{-32} \exp\left(\frac{1300}{RT}\right)$	[6]
	$K_{\text{O}_2} = 0,483 \cdot 10^{-32} \exp\left(\frac{1300}{RT}\right)$	[7]
	$K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,38 \cdot 10^{-31} \exp\left(\frac{1300}{RT}\right)$	[8]
	$K_{\text{CO}} = 1,0074 \cdot 10^{-32} \exp\left(\frac{1300}{RT}\right)$	[7]
	$K_{\text{CO}_2} = 2,028 \cdot 10^{-32} \exp\left(\frac{1300}{RT}\right)$	[9]
	5. $\text{HO}_2 \xrightarrow{\text{стенка}} \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \frac{3}{4} \text{O}_2$	$\varepsilon_{\text{HO}_2} < 10^{-4}$
6. $\text{HO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	$K_6 = 1,2 \cdot 10^{-12} \exp\left(-\frac{18800}{RT}\right)$	[2]
6а. $\text{HO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	$K_{6a} = 1,6 \cdot 10^{-13} \exp\left(-\frac{24000}{RT}\right)$	[8]
7. $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$K_7 = 1,41 \cdot 10^{-11} \exp\left(-\frac{1000}{RT}\right)$	[2]
8. $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{стенка}} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} < 10^{-6}$	[10]
9. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$K_9 = 1,7 \cdot 10^{-12} \exp\left(-\frac{1820}{RT}\right)$	[2]
10. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{H}_2 + \text{HO}_2$	$K_{10} = 2,81 \cdot 10^{-12} \exp\left(-\frac{1900}{RT}\right)$	[2]





Для констант скорости большинства реакций в таблице приведены значения, рекомендованные в справочнике [2]. Отметим, что отличие абсолютных значений этих констант скорости и использованных ранее в работе [12] в исследуемом интервале температур несущественно.

Для оценки скоростей процессов 9, 11, 12, 23, 24 и их вклада в образование конечных продуктов на основе рассматриваемой схемы аналитически рассчитаны концентрации активных центров Н, О и ОН в точке максимума при 550° с использованием рекомендованных в литературе значений констант скоростей всех элементарных актов.

Расчет методом квазистационарных концентраций приводит к следующим выражениям для активных центров:

$$(H) = - \frac{c_1(b_2 d_2 - b_2 d_2) + b_1(c_2 d_2 + c_2 d_2)}{a_1(b_2 d_2 + b_2 d_2) + b_1(a_2 d_2 - a_2 d_2)},$$

$$(O) = \frac{a_1}{b_1} (H) + \frac{c_1}{b_1},$$

$$(OH) = \frac{a_2}{d_2} (H) + \frac{b_2}{d_2} (O) + \frac{c_2}{d_2},$$

где

$$a_1 = K_2(O_2) + K_{12b}(HO_2);$$

$$a_2 = K_2(O_2) + K_{11}(H_2O_2) + 2K_{12c}(HO_2);$$

$$a_3 = [K_2 + K_{4H_2}(H_2) + K_{4O_2}(O_2) + K_{4H_2O}(H_2O) + K_{4CO}(CO) + K_{4CO_2}(CO_2)](O_2) + (K_{10} + K_{11})(H_2O_2) + (K_{12a} + K_{12b} + K_{12c})(HO_2) + K_{15};$$

$$b_1 = K_3(H_2) + K_{14}(H_2O_2) + K_{17}(H_2O) + K_{23}(CO) + K_{19} + K_{24H_2}(H_2)(CO) + K_{24O_2}(O_2)(CO) + K_{24H_2O}(H_2O)(CO) + K_{24CO}(CO)^2 + K_{24CO_2}(CO_2)(CO);$$

$$b_2 = K_3(H_2) + K_{14}(H_2O_2) + 2K_{17}(H_2O);$$

$$b_3 = K_3(H_2);$$

$$c_1 = K_0(CO)(O_2);$$

$$c_2 = K_{6a}(HO_2)(H_2) + 2K_{13H_2}(H_2O_2)(H_2) + 2K_{13O_2}(H_2O_2)(O_2) + 2K_{13H_2O}(H_2O_2)(H_2O) + 2K_{13CO}(H_2O_2)(CO) + 2K_{13CO_2}(H_2O_2)(CO_2) + K_{19}(HO_2)(H_2O) + K_{22}(CO)(HO_2);$$

$$c_3 = K_0(H_2)(O_2) + K_8(HO_2)(H_2) + K_{15}(HO_2)(M);$$

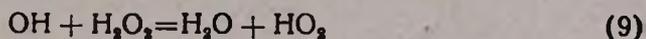
$$d_2 = K_1(H_2) + K_9(H_2O_2) + K_{21}(CO) + K_{20};$$

$$d_3 = K_1(H_2) + K_{21}(CO).$$

Подставляя в полученные выражения измеренные на опыте при 550° исходные концентрации реагентов (CO, H₂, O₂), концентрации промежуточных (HO₂, H₂O₂) и конечных продуктов (CO₂, H₂O) при $(t_k)_{max} = 8,0$ сек и значения констант скоростей реакций для концентраций активных центров, получим следующие величины:

$$(H) = 8,0 \cdot 10^{10}, \quad (O) = 2,0 \cdot 10^{10}, \quad (OH) = 1,8 \cdot 10^{10} \text{ част/см}^3.$$

Располагая найденными значениями концентраций H, O и OH, можно оценить вклад следующих возможных реакций в образование воды



и реакций

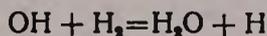


в образование CO₂.

Сравнивая рассчитанные и экспериментально определенные значения скоростей образования воды

$$\frac{W_{H_2O}^{экс.}}{W_{H_2O}^{(1)}} = 1,27; \quad \frac{W_{H_2O}^{экс.}}{W_{H_2O}^{(11)}} = 20; \quad \frac{W_{H_2O}^{экс.}}{W_{H_2O}^{(12b)}} = 2,06 \cdot 10^2; \quad \frac{W_{H_2O}^{экс.}}{W_{H_2O}^{(9)}} = 31.$$

видим, что принятая в первом приближении реакции (1)



является основной реакцией, приводящей к образованию воды.

Из сопоставления экспериментальной скорости образования CO₂ с рассчитанными значениями скоростей по путям (23) и (24)

$$\frac{W_{CO_2}^{экс.}}{W_{CO_2}^{(23)}} = 35, \quad \frac{W_{CO_2}^{экс.}}{W_{CO_2}^{(24)}} = 1,73 \cdot 10^2$$

следует, что роль последних незначительна.

Из логарифмической зависимости значений констант скорости реакции $HO_2 + CO = CO_2 + OH$, рассчитанных на основе первого приближения, от обратной температуры (рис. 4) находим энергию актива-

ции этого процесса, оказавшуюся равной $23 \pm 2,0$ ккал. Общее выражение константы скорости запишется в виде

$$K_{22} = (1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-10} \exp \left(-\frac{23000 \pm 2000}{RT} \right)$$

что хорошо согласуется с данными работ [7, 13—16].

Для количественного описания кинетики медленной реакции $2\text{CO} + \text{O}_2$ на основе наиболее полной схемы реакции, включающей 24 основных элементарных процесса, мы использовали ЭВМ «Раздан-3». Нами применялся метод Рунге-Кутты численного интегрирования систем дифференциальных уравнений. Программа решения задачи была составлена на алгоритмическом языке «АЛГОЛ-60». Относительная

погрешность расчетов не превышала 10^{-6} . Задача решалась следующим образом: до значения $t = 10^{-4}$ сек решалась полная система дифференциальных уравнений с интервалом 10^{-5} сек. После этого значения приравнивались к нулю следующие уравнения:

$$\frac{d(\text{H})}{dt} = \frac{d(\text{O})}{dt} = \frac{d(\text{OH})}{dt} = 0$$

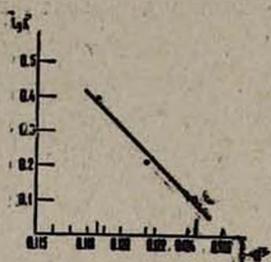


Рис. 4. Зависимость $\lg K$ от $\frac{1}{T}$.

Выражения для концентраций OH , H и O через H_2 , O_2 , CO , H_2O , H_2O_2 , CO_2 и HO_2 , найденные из этих алгебраических уравнений,

подставлялись на каждом шаге интегрирования в оставшиеся дифференциальные уравнения.

Как показали расчеты, решения на ЭВМ с использованием всех приведенных выше значений констант скорости находились в неплохом согласии с опытом для смесей, содержащих 5,7 и 8,5% H_2 соответственно при 550 и 530°, и заметно отличались от экспериментальных данных в случае смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + 0,8\%$ H_2 при 570°.

Чтобы добиться согласия между результатами расчета и опытными данными для всех температур в допустимых пределах варьировались константы скорости ряда важнейших элементарных актов. Анализ показал, что уменьшением лишь одной константы скорости реакции (23) в 3 раза удается получить хорошее совпадение расчетных и опытных данных как при 530 и 550°, так и при 570°. Было установлено также, что результаты расчета практически не зависят от изменения константы скорости K_{12c} в пределах $(0,84 - 3,1) \cdot 10^{-9} \cdot \exp(-950/T)$ см³/молек·сек, и поэтому можно брать для нее значение $K_{12c} = 3,1 \cdot 10^{-9} \cdot \exp(-950/T)$ см³/молек·сек вместо приведенного выше в схеме. Такой выбор этой константы, как будет показано в следующей работе, диктовался необходимостью более точного описания экспериментальных данных, связанных с положением второго предела самовоспла-

менения. Укажем также, что изменение K_0 в пределах $1.6 \cdot 10^{-13} \exp(-5700/RT)$ [12] — $9,1 \cdot 10^{-11} \exp(-5820/RT)$ [2] не сказывалось на результатах расчета.

Расчетные кинетические кривые для 550, 530 и 570° приводятся на рис. 5—7. Из их сопоставления с экспериментальными данными, приведенными на рис. 1—3, следует, что рассчитанные кинетические кривые так же, как и опытные, имеют автокаталитический характер. Вычисленные значения максимальных концентраций промежуточных продуктов H₂O₂ и HO₂, а также максимальной скорости накопления конечных CO₂ и H₂O согласуются с опытными.

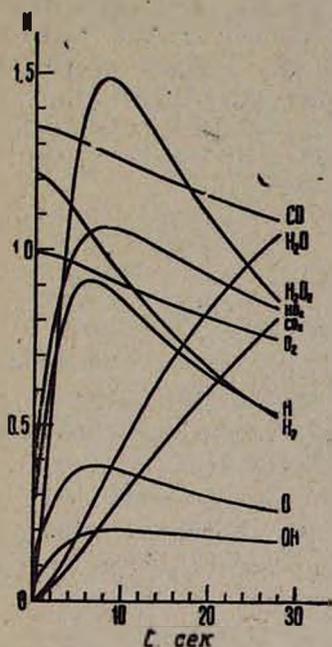


Рис. 5. Кинетические кривые расхода CO, H₂, O₂ и накопления H₂O, CO₂, H₂O₂, радикалов HO₂, OH и атомов H и O, полученные на ЭВМ для смеси 2CO + O₂ + 5,7% H₂ при $P_{\text{общ}} = 530 \text{ тор}$, $T = 550^\circ$. $(CO) = N \cdot 10^{19}$; $(O_2) = N \cdot 10^{19}$; $(H_2) = 3N \cdot 10^{17}$; $(CO_2) = N \cdot 10^{19}$; $(H_2O) = 2N \cdot 10^{17}$; $(HO_2) = 2N \cdot 10^{13}$; $(H_2O_2) = 2N \cdot 10^{15}$; $(H) = N \cdot 10^{11}$; $(O) = N \cdot 10^{11}$; $(OH) = N \cdot 10^{11} \text{ част/см}^3$.

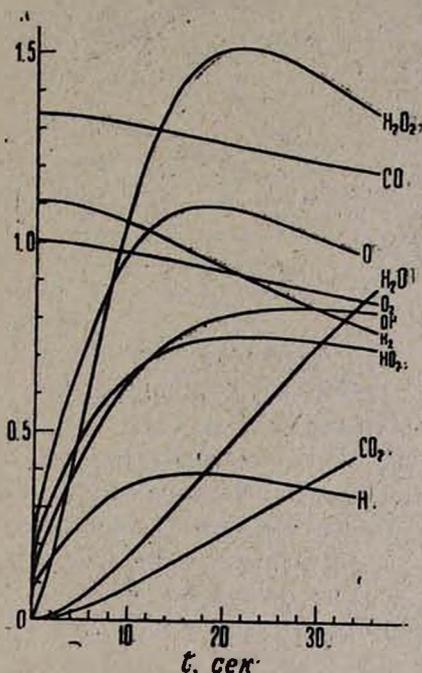


Рис. 6. Кинетические кривые расхода CO, O₂, H₂ и накопления H₂O, CO₂, H₂O₂, радикалов HO₂, OH и атомов O и H для смеси 2CO + O₂ + 8,5% H₂ при $P_{\text{общ}} = 530 \text{ тор}$, $T = 530^\circ$, полученные на ЭВМ. $(CO) = 3N \cdot 10^{19}$; $(O_2) = 2N \cdot 10^{19}$; $(H_2) = 5N \cdot 10^{17}$; $(CO_2) = N \cdot 10^{19}$; $(H_2O) = 2N \cdot 10^{17}$; $(HO_2) = 2N \cdot 10^{13}$; $(H_2O_2) = 2N \cdot 10^{15}$; $(H) = N \cdot 10^{11}$; $(O) = N \cdot 10^{11}$; $(OH) = N \cdot 10^{11} \text{ част/см}^3$.

Так же, как и на опыте, рассчитанная концентрация H₂O₂ достигает своего максимального значения при том же времени контакта, при котором наблюдается максимум концентрации радикалов HO₂. Вычисленное значение этого времени контакта $(t_x)_{\text{max}}$ практически

совпадает с опытным при 550°, превышает его в 1,5 раза при 530° и меньше опытного в 2 раза при 570°. На всех представленных рисунках приводятся также полученные расчетным путем кинетические кривые накопления радикалов OH, атомов O и H.

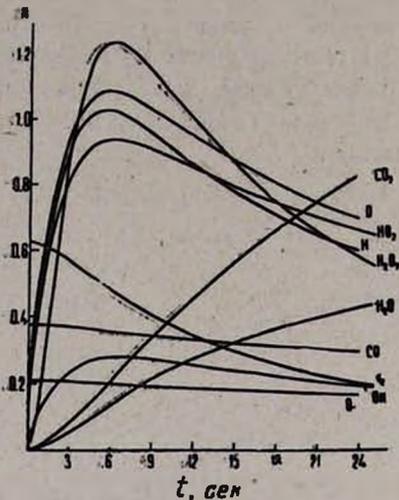


Рис. 7. Кинетические кривые расхода CO, O₂, H₂ и накопления H₂O, CO₂, H₂O₂, радикалов HO₂, OH и атомов O и H для смеси 2CO + O₂ + 0,8% H₂ при P_{общ} = 530 тор, T = 570°, полученные на ЭВМ. (CO) = N · 10¹⁹; (O₂) = N · 10¹⁹; (H₂) = N · 10¹⁷; (CO₂) = N · 10¹⁸; (H₂O) = 2N · 10¹⁷; (HO₂) = 2N · 10¹³; (H₂O₂) = N · 10¹³; (H) = N · 10¹¹; (O) = N · 10¹¹; (OH) = N · 10¹¹ част/см³.

При машинном решении при малых временах контакта (0,1—0,3 сек) обнаружено нарушение S-образности формы кинетической кривой для всех активных центров во всех исследуемых случаях, что, по-видимому, связано с тем, что не учтены некоторые акты инициирования цепей, специфичные для системы CO—O₂—H₂.

Таким образом, полученное совпадение экспериментальных данных с расчетными позволяет утверждать, что выбранная полная схема хорошо описывает кинетику окисления окиси углерода в изученном интервале температур.

ԱՄԻԱՍԵՆԻ ՕՔԱՒԻԴԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՌԻՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶՐԱՍԵՆԻ ԱՌԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

II. ԶԵՐՄԱՑՆԻՃԱՆԱՑԻՆ ԿԱԿՎԱՍՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Մ. ԱՌՈՒՍԱՄՑԱՆ, Ի. Կ. ՇԱՀԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Գ. ՓԻՒՊՈՍՅԱՆ
 և Ա. Բ. ՆԱԻՐԱՆԻՅԱՆ

2CO + O₂ + X% H₂ խառնուրդի համար ուսումնասիրված է դանդաղ ռեակցիայի կինետիկան P = 530 տոր ճնշման տակ T = 550 և 530°C շերտաստիճաններում ջրածնի համապատասխանաբար 5,7 և 8,5% առկայությամբ: Նույն պայմաններում էՂՄ-ի օգնությամբ կատարված է ելանյութերի սպառման, միջանկյալ և վերջնային նյութերի կուտակման կինետիկ օրինաչափությունների հաշվարկի:

Ստացված փորձնական և հաշվարկային տվյալները համընկնում են:

INVESTIGATION OF THE SLOW OXIDATION REACTION KINETICS
OF CARBON MONOXIDE IN THE PRESENCE OF HYDROGEN

II. TEMPERATURE DEPENDENCE

A. M. ARUSTAMIAN, I. K. SHAHNAZARIAN, A. G. PILIPOSIAN
and A. B. NALBANDIAN

The slow reaction kinetics has been investigated for the mixture $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$ at $T = 550$ and 530°C at a pressure of 530 torr, with hydrogen contents of 5.7 and 8.5 per cent, respectively.

Calculation of the kinetic regularities of the expense of initial compounds and of the accumulation of intermediate and final products has been made by a computer under the same conditions. Experimental data and calculated results have been found to coincide.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. М. Арустамян, И. К. Шахназарян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 29, 287 (1976).
2. D. L. Baulch, D. D. Drysdale, D. G. Horne, A. G. Lloyd, Evaluated Kinetic Data for high Temperature Reactions, vol. 1, Leeds, 1972.
3. D. L. Baulch, D. D. Drysdale, Comb. and Flame, 23, 215 (1974).
4. Б. Льюис, Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, Изд. «Мир», М., 1968; Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян, сб. «Кинетика цепных реакций окисления», Изд. АН СССР, М., 1950; R. R. Baldwin, D. Jackson, E. W. Walker, S. J. Webster, X International Symp. on Combustion., 1965, p. 423.
5. C. H. Jang, A. L. Berlad, J. Chem. Soc., 9, 1661 (1974).
6. R. R. Baldwin, D. Jackson, E. W. Walker, S. J. Webster, Trans. Far. Soc., 63, 1665, 1667 (1967).
7. R. R. Baldwin, D. Jackson, A. Melvin, B. N. Rossiter, Int. J. Chem. Kin., vol. 4, 277 (1972).
8. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, Справочник, Изд. «Наука», М., 1970.
9. А. Б. Налбандян, Б. В. Вовводский, Механизм окисления и горения водорода, Изд. АН СССР, 1949.
10. D. E. Hoare, G. B. Peacock, G. R. D. Ruxton, Trans. Far. Soc., 63, 2498 (1967).
11. R. R. Baldwin, M. E. Fuller, J. S. Hillman, D. Jackson, R. W. Walker, J. Chem. Soc., Faraday Transaction I, 4, 635 (1974).
12. I. K. Shakhnazaryan, G. A. Sachyan, A. G. Philipossyan, A. B. Nalbandyan, Int. J. Chem. Kin., vol. 6, 693 (1974).
13. И. А. Варданян, Т. М. Дангян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 205, 619 (1972).
14. М. С. Хачатрян, В. В. Азатян, Н. И. Парсамян, Арм. хим. ж., 25, 5 (1972).
15. Alan G. Lloyd, Int. J. Chem. Kin., 6, 169 (1974).
16. В. В. Азатян, ДАН СССР, 196, 617 (1971).

КИНЕТИКА МЕДЛЕННОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОКСИ
УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА

III. ВТОРОЙ ПРЕДЕЛ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ

А. М. АРУСТАМЯН, И. К. ШАХНАЗАРЯН, А. Г. ПИЛИПОСЯН
и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 II 1977

Экспериментально изучен второй предел самовоспламенения для смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$ (где $X=1, 3$ и $5, 7$). На основе рассмотренного механизма с помощью ЭВМ рассчитан второй предел самовоспламенения для этих смесей. Получено хорошее совпадение опытных и расчетных значений.

Рис. 4, библиограф. ссылок 3.

В работе [1] было получено хорошее соответствие между установленными на опыте кинетическими закономерностями расходования исходных и накопления промежуточных и конечных продуктов реакции окисления $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$ и расчетными данными, полученными с помощью ЭВМ.

Представлялось важным установить в какой мере принятая для расчетов схема окисления окиси углерода в состоянии описать второй предел самовоспламенения в зависимости от содержания H_2 в реагирующей смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$, давления и температуры.

Методика и результаты эксперимента

Верхний предел самовоспламенения определялся в случае смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + 5,7\% \text{H}_2$ методом прямого впуска реагирующей смеси в нагретый эвакуированный реакционный сосуд ($l=20 \text{ см}$, $d=1,6 \text{ см}$), обработанный борной кислотой. Воспламенение регистрировалось визуально через кварцевое окошечко, установленное в печи.

Участок верхнего предела, измеренный методом прямого впуска в интервале $420-472^\circ$, изображен крестиками на кр. 1 рис. 1. Определение верхнего предела выше 472° методом непосредственного всплеска становится невозможным, т. к. период индукции и время ввода и выравнивания давления реагирующей смеси становятся неизмеримыми. В результате смесь воспламеняется раньше, чем ее давление достигает предельного значения. Для получения продолжения

верхнего предела мы воспользовались методом «откачки»: в нагретый реакционный сосуд напускается окись углерода с водородом при давлении заведомо выше предельного, затем подается в нужном соотношении кислород, после чего смесь откачивается до появления вспышки. Второй предел для той же смеси, измеренный этим методом, нанесен точками на кр. 1, рис. 1. Как видно из рисунка, верхний предел, определенный методом «откачки», является прямым продолжением его участка, измеренного методом прямого впуска реагирующей смеси. Более того, значения верхнего предела в интервале $420-472^\circ$, определенные обоими способами, практически совпадают. Методом «откачки» были измерены верхние пределы также для смесей $2CO + O_2 + 3,0\% H_2$ и $2CO + O_2 + 1,0\% H_2$. Они изображены кр. 1 на рис. 2 и 3;

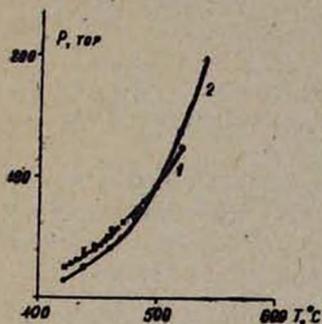


Рис. 1. Второй предел самовоспламенения, измеренный методами: \times — прямого впуска, \bullet — «откачки» (кр. 1) и рассчитанный на ЭВМ (кр. 2) для смеси $2CO + O_2 + 5,7\% H_2$.

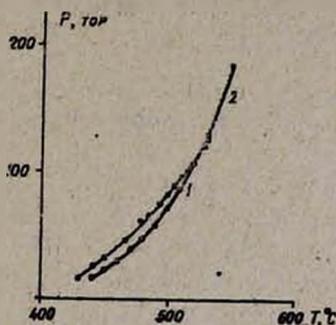


Рис. 2. Второй предел самовоспламенения: 1 — измеренный методом «откачки»; 2 — рассчитанный на ЭВМ, для смеси $2CO + O_2 + 3,0\% H_2$.

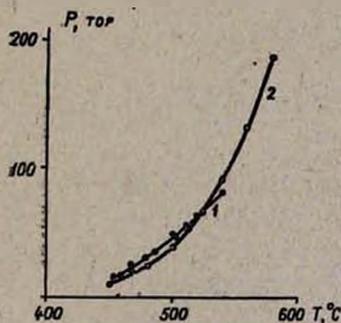


Рис. 3. Второй предел самовоспламенения: 1 — измеренный методом «откачки», 2 — рассчитанный на ЭВМ для смеси $2CO + O_2 + 1,0\% H_2$.

соответственно. Из сравнения кр. 1 всех трех рисунков следует, что с уменьшением содержания водорода в смеси происходит понижение величины предельного давления при заданной температуре и смещение положения всего верхнего предела в сторону более высоких темпера-

тур. Следует указать, что данные, полученные для смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + 1,0\% \text{H}_2$ в области низких температур ($430\text{--}480^\circ$), находятся в хорошем согласии с результатами работы Ениколопяна и Налбандяна [2]. Из этих же рисунков видно, что верхний предел удается измерить методом «откачки» до определенной температуры, которая тем ниже, чем выше содержание водорода в смеси. Эту ограниченность метода, скорее всего, можно связать с ингибирующим действием на второй предел продуктов (CO_2 и H_2O) медленной реакции, довольно существенной при высоких давлениях и температурах. Специальными опытами было показано, что при добавлении к смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + 5,7\% \text{H}_2$ $2,5\% \text{CO}_2$ при 500° второй предел самовоспламенения понижается от 97 до 80 *тор* и полностью исчезает при добавлении $3,6\% \text{CO}_2$. Аналогичное явление наблюдалось и для смесей $2\text{CO} + \text{O}_2 + 3,0\% \text{H}_2$ и $2\text{CO} + \text{O}_2 + 1,0\% \text{H}_2$.

Расчет второго предела самовоспламенения на ЭВМ

Для нахождения величины второго предела самовоспламенения в системе $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$ определенного состава при заданной, постоянной температуре на ЭВМ решалась программа, составленная для медленной реакции окисления CO в присутствии H_2 [1], с вариацией величины давления. При каждом значении давления следили за ходом расчетных кинетических кривых всех активных центров— H , O , OH и HO_2 . Давление, при котором наблюдается резкое изменение характера кинетических кривых, мы принимали за критическое.

В используемой программе для медленной реакции, по которой устанавливались критические давления на втором пределе самовоспламенения, делалось следующее допущение: начиная с $t = 10^{-4}$ *сек* приравнивались к нулю уравнения

$$\frac{d(\text{H})}{dt} = \frac{d(\text{O})}{dt} = \frac{d(\text{OH})}{dt} = 0$$

Для получения точного решения при предельном давлении и уточнения величины самого предельного давления была составлена вторая, так называемая «взрывная» программа, которая предусматривала решение во всем временном интервале полной системы дифференциальных уравнений с начальным шагом, равным 10^{-5} *сек*. Решение по этой «взрывной» программе требовало гораздо большего машинного времени (50—60 час.), чем решение одного варианта на основе программы для медленной реакции (30—60 мин.).

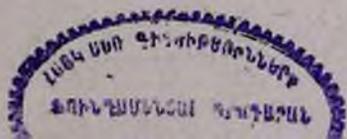
Значения второго предела для смесей $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$ (где $X=5,7; 3,0; 1,0$), рассчитанные на основе программы для медленной реакции с использованием набора констант скорости, установленного нами в [1], с рекомендуемым в литературе значением для K_{12c} оказались несколько ниже опытных.

Приблизить расчетные значения второго предела к опытным можно было, как показали наши расчеты, путем увеличения константы скорости реакции разветвления ($K_2' = 1,2 K_2^{\text{рек}}$) с одновременным уменьшением константы скорости реакции гомогенного обрыва ($K_{41}' = \frac{K_{41}^{\text{рек}}}{1,7}$, где $l = O_2, CO$), определяющих величину второго предела самовоспламенения [3]. Между тем, указанное изменение этих двух констант в случае медленной реакции приводит, в свою очередь, к появлению заметного отклонения расчетных кинетических закономерностей от опытных, причем возникшее превышение в данном случае не удается устранить всевозможными вариациями в допустимых пределах констант скорости реакций 5—8, 13, 18—20, 22—24 [1], не вызывая при этом отклонения расчетных значений давления на втором пределе от опытных.

Проведенный на ЭВМ детальный анализ влияния всех элементарных актов механизма, рассмотренного в [1], как на медленную реакцию, так и на второй предел самовоспламенения показал, что увеличение в 3,7 раза одной лишь константы скорости $K_{12c}^{\text{рек}}$ ($K_{12c}' = K_{12c}^{\text{рек}} \cdot 3,7$) в вышеуказанном наборе констант скорости, установленном в случае медленной реакции, позволяет приблизить расчетные значения второго предела самовоспламенения к опытным без существенного воздействия на медленную реакцию.

Рассчитанные значения второго предела на основе программы для медленной реакции для удобства сравнения в каждом конкретном случае представлены кр. 2 на рис. 1—3. Как видим, машинный расчет дает значения вторых пределов самовоспламенения, практически совпадающие с опытными значениями, определенными при различных температурах. В полном согласии с опытом предел повышается и смещается в область низких температур с увеличением содержания водорода в реагирующей смеси.

На примере смеси $2CO + O_2 + 3,0\% H_2$ при 520° покажем, как устанавливались рассчитанные значения верхнего предела самовоспламенения (кр. 2, рис. 1—3) и как они уточнялись с использованием «взрывной» программы. На рис. 4 приводятся кинетические кривые накопления активных центров, рассчитанные на основе программы для медленной реакции при давлениях 107 и 108 тор. Как видно из рисунка, при $P = 108$ тор кривые выходят на стационарные значения, в то время как при $P = 107$ тор наблюдается изменение хода кинетических кривых всех активных центров. В рассматриваемом случае давление $P = 107$ тор мы принимаем за взрывное. Кинетические закономерности накопления всех активных центров, рассчитанные на основе «взрывной» программы при давлениях 107, 108, 106 тор, представлены кр. 1', 2', 3'. При $P = 108$ тор кр. 2' для всех центров аналогичны соответствующим кр. 2, т. е. также имеют характер медленной реакции. Как следует из рисунка, в отличие от решения, полученного для медленной



реакции, отчетливо устанавливающего в качестве предельного давления 107 *тор*, решение «взрывной» программы при этом давлении (кр. 1') не дает явной взрывной картины процесса и в этом случае давление в 107 *тор* является как бы «предвзрывным». При $P=106$ *тор* решение «взрывной» программы приводит при $t=0,194$ сек. к резко выраженному максимуму концентраций на кр. 3'. Максимальные концентрации Н, О и ОН при этом предельном давлении достигают соответственно следующих значений: $2,74 \cdot 10^{14}$, $1,73 \cdot 10^{14}$ и $1,94 \cdot 10^{14}$ *част/см³*, что превышает их максимальные концентрации при $P=107$ и 108 *тор* на два порядка. Максимальная же концентрация радикалов HO_2 увеличивается при этом примерно в 3 раза.

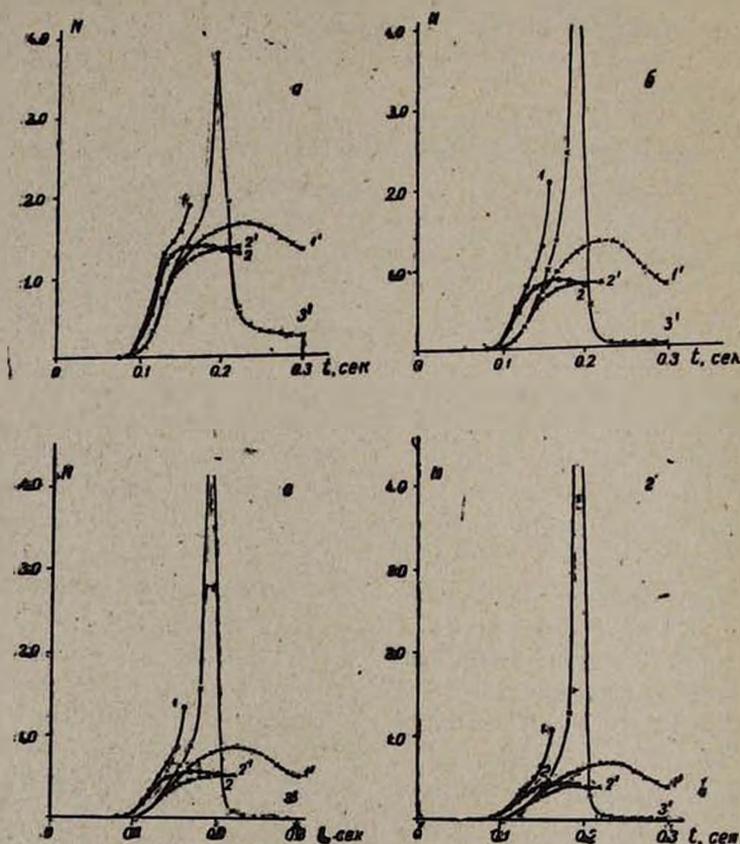


Рис. 4. Кинетические кривые накопления активных центров: а — H_2 , б — H , в — O , г — OH , рассчитанные на ЭВМ на основе программы для медленной реакции при $P=107$ и 108 *тор* (кр. 1, 2) и «взрывной» программы при $P=107$, 108 и 106 *тор*, (кр. 1', 2', 3') при 520° для смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + 3,0\% \text{H}_2$ (HO_2) = $N \cdot 10^{13}$; (H) = $N \cdot 10^{12}$; (OH) = $N \cdot 10^{11}$; (O) = $N \cdot 10^{13}$ *част/см³*.

Из вышесказанного можно заключить, что для смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + 3,0\% \text{H}_2$ при 520° точным значением второго предела самовоспламенения является давление, равное 106 *тор*, что на 1 *тор* отличается от

его значения, рассчитанного на основе программы для медленной реакции. Получение точного предельного давления на основе «взрывной» программы для всех рассмотренных выше смесей при различных температурах показало, что при 520° и выше оно отличается от взрывного давления, рассчитанного на основе программы для медленной реакции, всего лишь на 1 тор, т. е. менее 1%, и полностью совпадает с ним при низких температурах.

Таким образом, расчет второго предела самовоспламенения, проведенный на ЭВМ, в системе CO—O₂—H₂ позволяет заключить, что выбранная наиболее полная схема окисления окиси углерода в присутствии водорода объясняет как медленную реакцию выше второго предела, так и возникновение второго предела самовоспламенения.

ԱՄԵԱՄԵՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԹԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶՐԱՄԵՆԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

III. ԻՆԲԱՐՈՑԱՎԱԾՄԱՆ ԵՐԿՐՈՐԴ ՍԱՀՄԱՆԸ

Ա. Մ. ԱՐՈՒՍՏԱՄՅԱՆ, Ի. Կ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Գ. ՓԻԼԻՊՈՍՅԱՆ
Լ Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Փորձնականորեն ուսումնասիրված է ինքնարոցավառման երկրորդ սահմանը $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$ խառնուրդի համար (որտեղ $X=1, 3$ և $5,7\%$)։ Դիտարկված մեխանիզմի հիման վրա էՂՄ-ի օգնությամբ այդ խառնուրդների համար կատարված է ինքնարոցավառման երկրորդ սահմանի հաշվարկը։ Ստացված փորձնական և հաշվարկային արժեքները համընկնում են։

INVESTIGATIONS OF THE SLOW OXIDATION KINETICS OF CARBON MONOXIDE IN THE PRESENCE OF HYDROGEN

III. THE SECOND LIMIT OF SELF-IGNITION

A. M. ARUSTAMIAN, I. K. SHAHNAZARIAN, A. G. PILIPOSIAN
and A. B. NALBANDIAN

The second limit of self-ignition for mixtures $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\text{H}_2$ (where $X=1.0, 3.0$ and 5.7%) has been studied. The second limit of self-ignition for these mixtures has been calculated by means of a computer on the basis of the mechanism observed. A good coincidence of experimental and calculated values has been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. М. Арустамян, И. К. Шахназарян, А. Г. Пилипосян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 31, 3 (1978).
2. Н. С. Ениколопян, А. Б. Налбандян, сб. «Кинетика цепных реакций окисления», Изд. АН СССР, М., 1950.
3. Н. Н. Семенов, Некоторые проблемы химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.

КИНЕТИКА МЕДЛЕННОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОКСИ
УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДАIV. ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ОБЩЕГО ДАВЛЕНИЯ И СОДЕРЖАНИЯ
ВОДОРОДА В ИСХОДНОЙ СМЕСИ

А. М. АРУСТАМЯН, И. К. ШАХНАЗАРЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 II 1977

Исследованы кинетические закономерности медленной реакции для смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$, содержащей различные количества водорода (5,7; 2,8 и 1,1%) при общем давлении 530 тор и 530°C . Для смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + 5,7\% \text{H}_2$ при 550° изучена зависимость от общего давления. Полученные с помощью ЭВМ соответствующие кинетические закономерности находятся в согласии с опытными.

Рис. 6, табл. 2, библиографические ссылки 3.

В предыдущих работах [1—3] была выбрана наиболее полная схема окисления окиси углерода в присутствии небольших добавок водорода, хорошо описывающая как кинетику медленной реакции выше второго предела самовоспламенения при различных температурах, так и второй предел самовоспламенения в этой системе.

В настоящей работе проведено экспериментальное изучение кинетики медленной реакции при различных давлениях и составах реагирующей смеси ($2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$). Экспериментальные данные сопоставлялись с расчетными, полученными с помощью ЭВМ, на основе схемы реакции, рассмотренной в [2].

В опытах использовалась методика, подробно описанная в [1]. Концентрация воды определялась по давлению паров при размораживании конденсата в проградированный объем.

На рис. 1—3 приводятся кинетические кривые расходования исходных (H_2 , CO), накопления промежуточных (HO_2 , H_2O_2) и конечных (H_2O , CO_2) продуктов при общем давлении 530, 400 и 300 тор для смеси состава $2\text{CO} + \text{O}_2 + 5,7\% \text{H}_2$ при 550° . Как видно из рисунков, медленное окисление окиси углерода в присутствии водорода в исследуемой области изменения общего давления имеет автокаталитический характер. Концентрации промежуточных продуктов (H_2O_2 и радикалов HO_2) достигают максимального значения примерно при тех же временах контакта, при которых скорости накопления промежуточных продуктов (CO_2 и H_2O) максимальны. Этот факт позволяет

заключить, что скорость цепного разветвленного процесса лимитируется реакциями активных центров с реагентами CO и H₂.

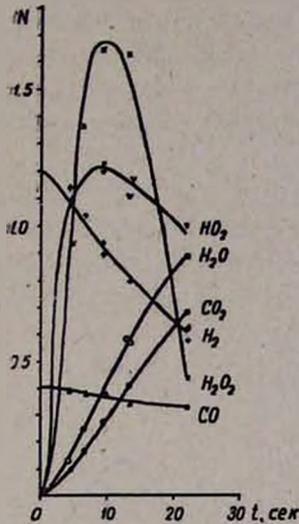


Рис. 1. Кинетические кривые расходования CO, H₂ и накопления H₂O, CO₂, H₂O₂ и радикалов HO₂ для смеси 2CO + O₂ + 5,7% H₂ при P=530 тор, T=550°C. (CO)=N·10¹⁹; (H₂)=3N·10¹⁷; (HO₂)=2N·10¹³; (CO₂)=N·10¹⁸; (H₂O)=2N·10¹⁷; (H₂O₂)=2N·10¹⁵ част/см³.

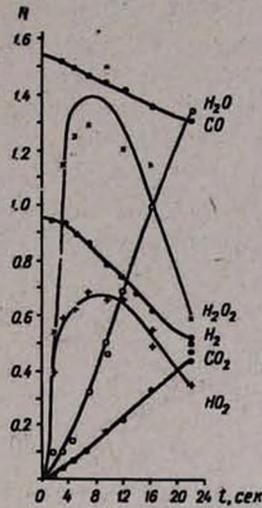


Рис. 2. Кинетические кривые расходования CO, H₂ и накопления H₂O, CO₂, H₂O₂ и радикалов HO₂ для смеси 2CO + O₂ + 5,7% H₂ при P=400 тор, T=550°C. (CO)=2N·10¹⁷; (H₂)=3N·10¹⁷; (HO₂)=3N·10¹³; (CO₂)=N·10¹⁸; (H₂O)=N·10¹⁷; (H₂O₂)=2N·10¹⁵ част/см³.

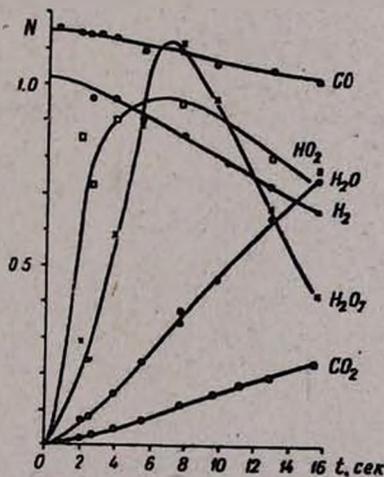


Рис. 3. Кинетические кривые расходования CO, H₂ и накопления H₂O, CO₂, H₂O₂ и радикалов HO₂ для смеси 2CO + O₂ + 5,7% H₂ при P=300 тор, T=550°C. (CO)=2N·10¹⁸; (H₂)=2N·10¹⁷; (HO₂)=3N·10¹³; (CO₂)=N·10¹⁸; (H₂O)=N·10¹⁷; (H₂O₂)=2N·10¹⁵ част/см³.

Из рисунков видно также, что образование конечных продуктов начинается почти одновременно. После достижения максимума скорость их накопления, как и скорость расходования водорода, замедляется. Из сравнения рисунков следует, что с уменьшением общего давления реагирующей смеси в диапазоне 530—300 *тор* происходит понижение максимальных концентраций перекиси водорода и радикалов HO_2 и уменьшение максимальных скоростей расходования водорода и накопления конечных продуктов.

Для установления влияния содержания водорода в исходной смеси на кинетику медленной реакции окисления окиси углерода исследовалась смесь состава $2\text{CO} + \text{O}_2 + X\% \text{H}_2$ при общем давлении 530 *тор* и температуре 550°.

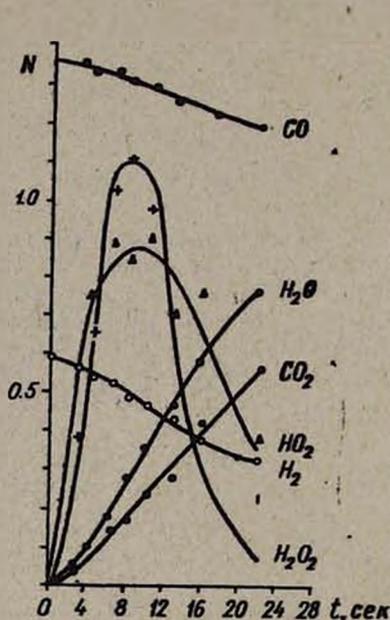


Рис. 4. Кинетические кривые расходования CO , H_2 и накопления H_2O , CO_2 , H_2O_2 и радикалов HO_2 для смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + 2,8\% \text{H}_2$ при $P=530 \text{ тор}$, $T=550^\circ\text{C}$. $(\text{CO})=3\text{N}\cdot 10^{18}$; $(\text{H}_2)=3\text{N}\cdot 10^{17}$; $(\text{HO}_2)=2\text{N}\cdot 10^{13}$; $(\text{CO}_2)=\text{N}\cdot 10^{18}$; $(\text{H}_2\text{O})=\text{N}\cdot 10^{17}$; $(\text{H}_2\text{O}_2)=2\text{N}\cdot 10^{15} \text{ част/см}^3$.

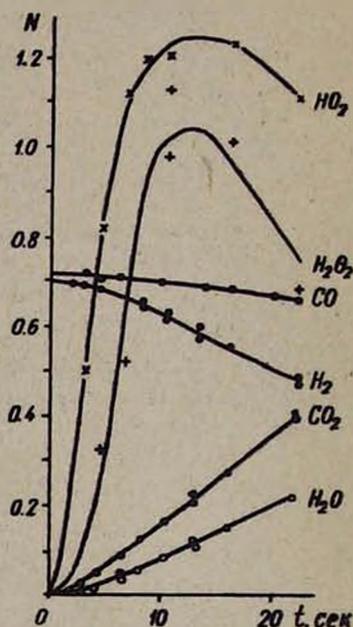


Рис. 5. Кинетические кривые расходования CO , H_2 и накопления H_2O , CO_2 , H_2O_2 и радикалов HO_2 для смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + 1,1\% \text{H}_2$ при $P=530 \text{ тор}$, $T=550^\circ\text{C}$. $(\text{CO})=6\text{N}\cdot 10^{18}$; $(\text{H}_2)=\text{N}\cdot 10^{17}$; $(\text{HO}_2)=\text{N}\cdot 10^{13}$; $(\text{CO}_2)=\text{N}\cdot 10^{18}$; $(\text{H}_2\text{O})=\text{N}\cdot 10^{17}$; $(\text{H}_2\text{O}_2)=\text{N}\cdot 10^{15} \text{ част/см}^3$.

Кинетические закономерности расходования исходных и накопления промежуточных и конечных продуктов для смесей, содержащих различные количества водорода (5,7; 2,8 и 1,1%), представлены на рис. 1, 4 и 5. Из рисунков видно, что при уменьшении содержания водорода в смеси автокаталитичность процесса сохраняется. Он сопровождается понижением максимальных концентраций H_2O_2 и радикалов HO_2 , а также уменьшением максимальных скоростей расходова-

ния H₂ и накопления H₂O и CO₂ с одновременным небольшим смещением $(t_x)_{max}$ в сторону больших значений.

Чтобы выяснить, объясняет ли рассматриваемая нами схема [2] вышеописанные экспериментальные данные на ЭВМ были рассчитаны кинетические закономерности расходования исходных реагентов и накопления промежуточных и конечных продуктов при 550° для смеси 2CO+O₂+5,7% H₂ при общем давлении 530, 400 и 300 тор, а также для смеси 2CO+O₂, содержащей 2,8 и 1,1% H₂ при P_{общ} = 530 тор.

В расчетах был использован тот же набор констант скоростей элементарных реакций, который приводил к правильному описанию экспериментальных данных, приведенных в [2. 3].

Расчетные кинетические кривые для смеси 2CO+O₂+5,7% H₂ при 530 тор и 550° приводятся на рис. 6. Из сравнения рис. 1 и 6 видим, что расчет дает такую же кинетическую картину процесса, что и опыт.

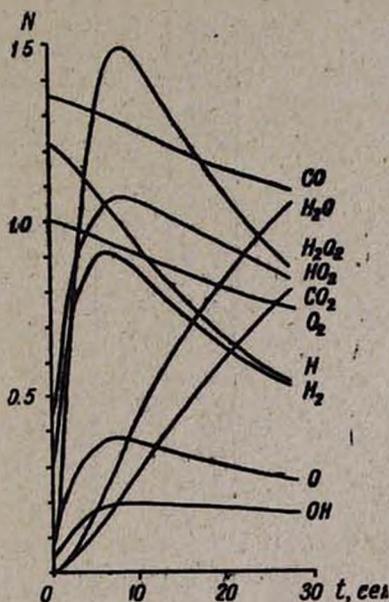


Рис. 6. Кинетические кривые расходования CO, H₂, O₂ и накопления H₂O, CO₂, H₂O₂, атомов H, O и радикалов HO₂, OH, полученные на ЭВМ для смеси 2CO + O₂ + 5,7% H₂ при P = 530 тор, T = 550°C. (CO) = 3N · 10¹⁸; (O₂) = 2N · 10¹⁸; (H₂) = 3N · 10¹⁷; (H₂O) = 2N · 10¹⁷; (H₂O₂) = 2N · 10¹⁸; (CO₂) = = N · 10¹⁸; (H) = (O) = (OH) = N · 10¹¹; (HO₂) = = 2N · 10¹³ част/см³.

Максимальные значения концентраций радикалов HO₂ и перекиси водорода, скоростей накопления H₂O и CO₂ и расходования H₂, а также соответствующие им времена контакта, полученные при различных давлениях и составах реагирующей смеси, приводятся в табл. 1 и 2.

Как видим, экспериментальные и расчетные значения хорошо согласуются друг с другом. Расчет на ЭВМ в полном согласии с опытом указывает на понижение максимальных концентраций радикалов HO₂ и H₂O₂, максимальных скоростей накопления H₂O и CO₂ и расходования H₂ как с уменьшением общего давления реагирующей смеси, так и с понижением процентного содержания водорода в ней. При этом точка максимума во втором случае сдвинута в сторону больших времен контакта. Как видно из табл. 1, в расчетах наблюдается

$P_{\text{общ. тор}}$	$(t_k)_{\text{max}}$ сек		$(\text{NO}_2)_{\text{max}} \cdot 10^{12}$ част./см ³		$(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{max}} \cdot 10^{15}$ част./см ³	
	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
530	7—9	8,0	2,4	2,13	3,3	2,97
400	7—9	8—7	2,0	1,83	2,8	2,70
300	7—9	4—6	1,9	1,65	2,2	2,00

% H_2	$(t_k)_{\text{max}}$ сек		$(\text{NO}_2)_{\text{max}} \cdot 10^{12}$ част./см ³		$(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{max}} \cdot 10^{15}$ част./см ³	
	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
5,7	7—9	8,0	2,4	2,13	3,3	2,97
2,8	8—10	10,0	1,7	1,59	2,2	1,88
1,1	10—14	17,0	1,2	1,00	1,0	0,86

Таблица 1

$(W_{H_2O})_{\max} \cdot 10^{16}$, част/см ³ ·сек		$(W_{CO_2})_{\max} \cdot 10^{16}$, част/см ³ ·сек		$(W_{H_2})_{\max} \cdot 10^{16}$, част/см ³ ·сек	
эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
1,03	1,03	3,57	3,40	1,10	1,05
0,70	0,81	2,5	2,50	0,63	0,83
0,60	0,73	1,7	1,97	0,58	0,74

Таблица 2

$(W_{H_2O})_{\max} \cdot 10^{16}$, част/см ³ ·сек		$(W_{CO_2})_{\max} \cdot 10^{16}$, част/см ³ ·сек		$(W_{H_2})_{\max} \cdot 10^{16}$, част/см ³ ·сек	
эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
1,03	1,03	3,57	3,4	1,10	1,05
0,47	0,42	2,90	2,8	0,45	0,39
0,10	0,10	2,00	1,9	0,13	0,10

небольшое уменьшение $(t_x)_{max}$ с понижением общего давления, что, естественно, должно иметь место при приближении ко второму пределу. В пределах ошибок эксперимента это уменьшение на опыте заметить не удалось.

Совпадение экспериментальных и расчетных данных в совокупности с результатами наших предыдущих исследований [2, 3] позволяет заключить, что рассмотренная полная схема окисления окиси углерода в присутствии небольших добавок H₂ с использованием единственного оптимального набора констант скорости ее элементарных актов правильно описывает кинетику медленной реакции выше второго предела самовоспламенения и второй предел самовоспламенения в этой системе.

ԱՄԽԱՄՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՋՐԱՄՆԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

IV. ԿԱԿՎԱՍՏՈՒԹՅՈՒՆԸ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ՃԵՇՈՒՄԻՑ ԵՎ ՋՐԱՄՆԻ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՑ

Ա. Մ. ԱՐՈՒՍԱՄՅԱՆ, Ի. Կ. ՇԱՀՆԱՋԱՐՅԱՆ Ե Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԱՆ

Ուսումնասիրված է ածխածնի օքսիդի օքսիդացման դանդաղ ռեակցիայի կինետիկան շրաժնի 1,1, 2,8 և 5,7% պարունակությամբ P=530 տոր, T=550°C պայմաններում:

2CO+O₂+5,7% H₂ խառնուրդի համար ուսումնասիրված է կախվածությունը ընդհանուր ճնշումից T=550°C շերտաստիճանում:

էՂՄ-ի օգնությամբ ստացված կինետիկ օրինաչափությունները համընկնում են փարձնականի հետ:

INVESTIGATION OF THE SLOW OXIDATION KINETICS OF CARBON MONOXIDE IN THE PRESENCE OF HYDROGEN

IV. ITS DEPENDENCE ON THE TOTAL PRESSURE AND HYDROGEN CONTENT IN THE INITIAL MIXTURE

A. M. ARUSTAMIAN, I. A. SHAHNAZARIAN and A. B. NALBANDIAN

The slow oxidation reaction kinetics of carbon monoxide has been studied in the presence of 1.1, 2.8 and 5.7 per cent of hydrogen at $P_{tot} = 530 \text{ torr}$ and $T = 550^\circ\text{C}$. Its dependence on the total pressure has been studied for the mixture $2\text{CO} + \text{O}_2 + 5.7\% \text{H}_2$ at $T = 550^\circ\text{C}$. The kinetic regularities obtained by means of a computer are in agreement with the experimental ones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. М. Арустамян, И. К. Шахназарян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 29, 287 (1967).
2. А. М. Арустамян, И. К. Шахназарян, А. Г. Пилипосян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 31, 3 (1978).
3. А. М. Арустамян, И. К. Шахназарян, А. Г. Пилипосян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 31, 14 (1978).

ИЗУЧЕНИЕ СТАДИИ ЗАРОЖДЕНИЯ ЦЕПИ ПРИ
РАСПАДЕ АЛКИЛБРОМИДОВ

К. Г. ГАЗАРЯН, Т. А. ГАРИБЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 XII 1976

Исследована стадия зарождения цепи при термическом распаде *n*- и изопропилбромидов, а также *n*-, *изо*-, втор- и трет-бутилбромидов в интервале температур 600—720°C и давления 0,1—0,15 тор. Показано, что скорость распада *n*-пропилбромидов примерно в 10 раз больше скорости распада изопропилбромидов. В случае изомеров бромистого бутана различие в скоростях в 1,5—3,5 раза. Измерены энергии активации распада всех вышеуказанных соединений.

Рис. 3, библиографических ссылок 15.

По Семенову [1, 2], в термической реакции распада галоидных алкилов в отсутствие инициаторов зарождение цепи возможно в результате реакции $R\Gamma \rightarrow R + \Gamma - Q$. Так, в [3—5] по разложению галоидалкилов было найдено, что измеренные энергии активации распада последних действительно близки к энергии Q разрываемых С-Г связей.

Однако есть случаи, когда непосредственный распад на молекулы оказывается энергетически более выгодным, чем распад на радикалы [6, 7]. Это означает, что энергия активации прямого молекулярного распада $[E]$ может быть заметно меньше энергии разрыва С-Г связи ($Q_{с-г}$).

В случае, когда оба типа распада энергетически близки между собой, в системе протекают как молекулярная реакция, так и реакция радикального распада. Вопрос заключается в конкуренции между ними, в их относительных скоростях, что особенно четко проявляется при анализе механизма распада алкилбромидов [8, 9]. Распад последних с точки зрения влияния химического строения на соотношение скоростей молекулярного и радикального распада проанализирован Семеновым [1].

В настоящее время имеется очень мало работ по изучению стадии зарождения цепи при распаде алкилбромидов. Это в основном работы Шилова [7], Бледес и Мэрфи [8], выполненные при помощи толуольного метода. Лишь одна работа [10] посвящена непосредственному изучению стадии зарождения цепи при распаде алкилгалоидов (CH_3I ,

C_2H_5Br , C_3H_7Br , C_4H_9Br) с помощью кинетического метода вымораживания радикалов в сочетании с ЭПР [11]. В этой работе исследования проводились при низких давлениях (0,05 тор) в присутствии кислорода или его следов, т. к. авторами работы было показано, что кислород лишь способствует стабилизации радикалов. Были получены энергии активации распада вышеуказанных соединений, оказавшиеся близкими к соответствующим энергиям разрыва связей С-Г. Выявлены две температурные области протекания реакции—гомогенная и гетерогенная. Однако в работе не ставилась цель изучить распад этих соединений с точки зрения строения и реакционной способности и не контролировалась чистота исследуемых соединений (примеси изомеров).

Настоящая работа посвящена изучению стадии зарождения цепи при распаде нормального и изопропилбромидов, а также нормального, вторичного, третичного и изобутилбромидов с помощью кинетического метода вымораживания радикалов [11].

Экспериментальная часть

Исследования проводились на вакуумной струевой установке. Реагирующая смесь готовилась в колбах. Для исследования брались хроматографически чистые вещества: *n*- и изопропилбромиды и *n*- и изобутилбромиды в виде готовых реактивов и трет- и вторбутилбромиды, синтезированные по методу [12]. Чистота полученных соединений контролировалась на хроматографе ЛХМ-8МД, на колонке длиной 3 м, газ-носитель—гелий, $T=100^\circ C$, 10% силиконового каучука на хроматоне-1. Затем все вещества подвергались вакуумной перегонке. Эксперименты проводились при больших линейных скоростях струи и малом давлении (0,1—0,15 тор) в кварцевом реакторе ($d=0,8$ см), предварительно промытом HF для уменьшения гетерогенной рекомбинации радикалов. Надо отметить, что гетерогенные факторы играют немаловажную роль при распаде алкилбромидов, т. к. воспроизводимые результаты получаются лишь после обработки реактора реакцией в течение недели. Давление в растворе регулировалось с помощью стеклянных вентилях на входе и выходе реактора. Интервал исследуемых температур 600—720°C. Продукты направлялись на узел вымораживания, помещенный в резонатор ЭПР спектрометра. Опыты проводились в области линейности накопления радикалов от времени эксперимента.

Распад *n*- и изопропилбромидов изучался при давлении 0,1 тор с разбавлением N_2 и CO_2 в присутствии кислорода (CO_2 использовался в качестве матрицы для лучшей стабилизации радикалов). Исследования проводились в интервале 578—722° для изопропилбромида и 640—720° для *n*-пропилбромида при временах контакта 0,02—0,1 сек. За 15 мин. эксперимента в узле вымораживания фиксировались измеримые концентрации перекисных радикалов. Последние образуются в

присутствии кислорода в результате быстрой реакции $R+O_2=RO_2$. На рис. 1 приведена кинетика накопления перекисных радикалов при 660° для смесей: $n-C_3H_7Br:10N_2:O_2$ (кр. 1) и $изо-C_3H_7Br:10N_2:O_2$ (кр. 2).

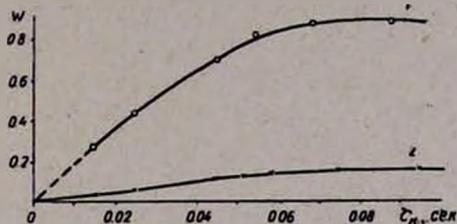


Рис. 1. Кинетика накопления радикалов при распаде: 1 — n -пропилбромида, 2 — $изо$ -пропилбромида, при $660^\circ C$ и давлении $0,1 \text{ тор}$ в смеси $1R_1O_2:10N_2$.

Как видно из рис. 1 (кр. 1), выход радикалов при распаде $n-C_3H_7Br$ примерно в 10 раз превышает выход радикалов при распаде $изо-C_3H_7Br$ в идентичных условиях. Такое же соотношение (10–12 раз) концентраций выморозенных радикалов сохранилось при разных составах смесей (с разбавлением N_2 и CO_2 , а также в чистых веществах со следами O_2) и соответственно различных парциальных давлениях реагента. На рис. 2 приведена температурная зависимость выхода радикалов в области стационарных концентраций для распада $n-C_3H_7Br$ (1) и $изо-C_3H_7Br$ (2). Как видно из рисунка, в случае $изо-C_3H_7Br$ при 630° имеется излом прямой, объясняемый, как и прежде [10], вкладом гетерогенной составляющей зарождения цепей. Эффективные энергии активации, полученные из наклонов прямых в случае $изо-C_3H_7Br$, оказались равными $47,2 \text{ ккал/моль}$ для высоких температур и $5,5 \text{ ккал/моль}$ для гетерогенной низкотемпературной составляющей. $E_{эф}$ для $n-C_3H_7Br$ в области $640–720^\circ$ равна 39 ккал/моль . Распад n -пропилбромида в области более низких температур нами не изучался, т. к. ранее он был подробно изучен [11] в широком интервале температур ($560–700^\circ C$). Полученное в [11] значение эффективной энергии активации в высокотемпературной области с точностью до 2 ккал/моль совпало с полученной нами величиной.

Опыты по распаду изомеров бромистого бутила (n -, $изо$ -, трет. и втор) проводились в интервале $630–730^\circ$ при давлении $0,15 \text{ тор}$ в смеси $C_4H_9Br:O_2:10CO_2$. Для исследуемых температур были получены кинетические кривые накопления радикалов. На рис. 3 для примера приведены кинетические кривые накопления радикалов для $n-C_4H_9Br$ при 644 , 678 и $720^\circ C$. Кривые накопления при распаде $изо$ -, втор- и трет- C_4H_9Br имеют аналогичный вид. Из рис. 3 видно, что при всех температурах концентрации радикалов вначале растут со временем контакта и затем достигают постоянных значений. Установление стационарных концентраций можно объяснить равенством скоростей зарождения радикалов и их гетерогенной рекомбинации. Опыты прово-

дильсь при сохранении линейности накопления от времени эксперимента.

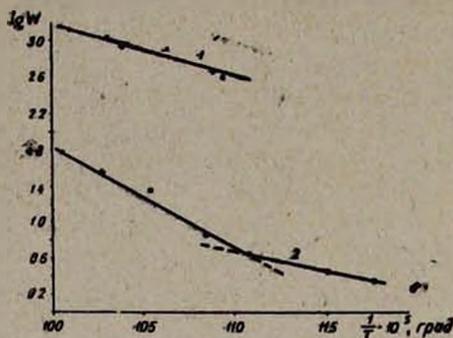


Рис. 2. Температурная зависимость скорости накопления радикалов: 1 — *n*-пропилабромид, 2 — изопронилабромид.

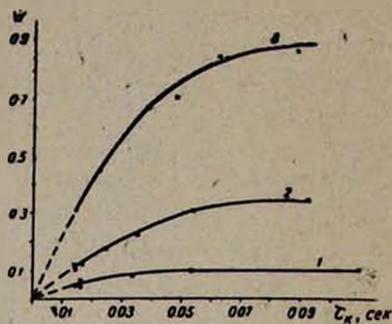


Рис. 3. Кинетика накопления радикалов при распаде *n*-бутилабромида при температуре: 1 — 644; 2 — 678, 3 — 720°C. Смесь C_4H_9Br : O_2 : $10CO_2$.

Как и в случае пропила- и изопронилабромидов, из экспериментальных данных, выражающих зависимость скорости зарождения радикалов от температуры, в области стационарных концентраций были вычислены эффективные энергии активации для распада всех вышеуказанных соединений. Они оказались близкими по величине к энергии активации распада нормального и вторичного бутилбромидов и равными 49 и 51 ккал/моль, соответственно. Эффективные энергии активации распада *изо*- и *трет*-бутилбромидов оказались значительно ниже энергии разрыва соответствующих С-Г связей. Так, при распаде *изо*- C_4H_9Br полученные значения $E_{эфф} = 20$, а *трет*- C_4H_9Br — 30 ккал/моль. Столь низкие значения энергий активации позволяют заключить, что распад этих изомеров бромистого бутила протекает преимущественно гетерогенно — на стенках реактора. Об этом свидетельствует, в частности, плоская воспроизводимость опытов. К такому же выводу пришел автор [14].

Нами были поставлены эксперименты для сравнения выходов радикалов при распаде всех вышеуказанных соединений в идентичных условиях. При различных температурах и временах контакта соотношение концентраций радикалов сохранилось и равнялось

$$\text{для } \frac{n-C_4H_9Br}{\text{изо}-C_4H_9Br} = 1,4; \quad \frac{n-C_4H_9Br}{\text{трет}-C_4H_9Br} = 2; \quad \frac{n-C_4H_9Br}{\text{втор}-C_4H_9Br} = 3 + 3,5$$

что хорошо согласуется с теоретическим [1].

Из экспериментальных данных следует, что скорость радикального распада *n*- C_4H_9Br ~ 12 раз превышает скорость распада *изо*- C_4H_9Br , а энергия активации в первом случае на 8 ккал/моль меньше, что находится в соответствии с оценкой Семенова [1]. В случае же

бромистого бутила в исследуемом интервале (600—720°C) возможны внутренние перестройки, так что вклад одного изомера в дугу трудно учесть. С этим, по-видимому, можно связать и меньшее, чем в случае изомеров пропилбромида, отличие в скоростях.

Как видно из приведенных экспериментальных данных, энергия активации распада нормального бутилбромида примерно на 10 ккал/моль больше, чем в случае *n*-C₃H₇Br. В работе [1] было также отмечено различие в энергии активации распада этих соединений на 6 ккал/моль, хотя нормальный бутилбромид по строению и похож на пропилбромид. Таким образом, при распаде всех изученных соединений зарегистрированы радикалы, свидетельствующие о наличии радикального пути распада. Измеренные энергии активации даже в области высоких температур несколько ниже энергии связи С-Г и имеют разные значения для различных изомеров. Это, по-видимому, можно связать с большим вкладом гетерогенного образования радикалов, причем влияние поверхности на различные изомеры различно.

ՇՂԹԱՅԻ ՀԱՐՈՒՑՄԱՆ ԱԿՏԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒՄԸ ԱԼԿԻԼԲՐՈՄԻԴՆԵՐԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ

Կ. Գ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Տ. Ա. ԳԱՐԻԲՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է շղթայի հարուցման ակտը նորմալ և իզոպրոպիլբրոմիդների, ինչպես նաև բուտիլբրոմիդի բոլոր իզոմերների ջերմային քայքայման դեպքում, 600—720°C ջերմաստիճանային տիրույթում, 0,15 տոր ճնշման տակ: Ցույց է տրված, որ ռադիկալային քայքայումը ընթանում է տարբեր արագությամբ (նորմալ պրոպիլբրոմիդի քայքայման արագությունը 12—15 անգամ բարձր է իզոպրոպիլբրոմիդի քայքայման արագությունից): Բուտիլբրոմիդի իզոմերների քայքայման դեպքում արագությունների հարաբերությունը կազմում է 1,5—3,5: Որոշված են բոլոր վերոհիշյալ միացությունների քայքայման ակտիվացման էներգիաները:

INVESTIGATION OF THE CHAIN INITIATION STAGE DURING THE THERMAL DECOMPOSITION OF ALKYL BROMIDES

K. G. GAZARIAN, T. A. GARIBIAN and A. B. NALBANDIAN

The chain initiation stage during the thermal decomposition of normal and isopropyl bromides as well as of all butyl bromide isomers has been studied in the temperature range of 600—720°C and at a pressure of 0.15 torr. It has been shown that the radical decomposition proceeds at various rates, the decomposition rate of *n*-propyl bromide being approximately 15 times higher than that of isopropyl bromide. The ratio of the decomposition rates of butyl bromide isomers was from 1.5 to 3.5. The decomposition activation energies of all the above-mentioned compounds have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958, стр. 342.
2. Н. Н. Семенов, Усп. хим., 21, 641 (1952).
3. Р. О. Райс, К. К. Райс, Свободные алифатические радикалы, ОНТИ-Химтеорет, Л., 1937, стр. 25.
4. M. Szwarc, A. H. Shaw, J. Chem. Phys., 19, 656 (1951).
5. C. H. Leigh, M. Szwarc, J. Chem. Phys., 20, 403 (1953).
6. Н. Н. Семенов, Г. Б. Сергеев, Г. Н. Капралова, ДАН СССР, 105, 301 (1955).
7. А. Е. Шилов, ДАН СССР, 198, 601 (1954).
8. A. T. Blades, G. W. Murphy, J. Am. Chem. Soc., 74, 6219 (1952).
9. A. Maccoll, P. J. Thomas, J. Am. Chem. Soc., 7, 2445 (1955).
10. Т. А. Гарибян, Р. Р. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 24, 95 (1972).
11. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм.ССР, Ереван, 1975, стр. 56.
12. Синт. орг. преп. под ред. Гильмана, ИЛ, 1949, том 1, 119.
13. Г. Б. Сергеев, ДАН СССР, 106, 298 (1956).
14. J. H. S. Green, G. D. Harden, A. Maccoll, P. J. Thomas, J. Chem. Phys., 21, 178 (1953).

ГЕТЕРОГЕННО-ГОМОГЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА

I. ОКИСЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА НА СИЛИКАГЕЛЕ

Л. А. НЕРСЕСЯН, А. А. МУРАДЯН, Т. А. ГАРИБЯН, Л. Я. МАРГОЛИС и
А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 XI 1977

Кинетическим методом вымораживания радикалов изучена реакция каталитического окисления формальдегида на силикагеле (уд. поверхность $300 \text{ м}^2/\text{г}$) в интервале $570\text{--}630^\circ\text{C}$. Показано, что в изученных условиях окисление альдегида протекает по гетерогенно-гомогенному механизму. Доказательством этого является обнаружение в газовой фазе гидроперекисных радикалов, переходящих с поверхности катализатора в объем.

Рис. 3, библиограф. ссылок 9.

В работе [1] методом раздельного калориметрирования в потоке показано, что окисление метана на различных катализаторах протекает по гетерогенно-гомогенному механизму. Установлено [2], что при гетерогенно-гомогенном окислении метана в газовой фазе присутствуют большие концентрации свободных перекисных радикалов. Поскольку формальдегид является главным промежуточным продуктом окисления метана, то изучение кинетических закономерностей его каталитического окисления имеет важное значение для установления механизма окисления метана на гетерогенных катализаторах.

Гомогенное окисление формальдегида достаточно хорошо изучено [3—5]. Показано, что на него сильное влияние оказывают гетерогенные факторы (природа и состояние стенки реактора). Так например, в реакторах, обработанных борной кислотой, окисление формальдегида протекает автокаталитически, продуктами реакции являются CO , H_2O и перекись водорода. В реакторах, обработанных солями металлов, окисление формальдегида практически с самого начала идет с максимальной скоростью, а в продуктах обнаруживаются CO и H_2O . Показано также, что в реакторе, обработанном борной кислотой, в интервале $500\text{--}700^\circ$ в реакционной зоне обнаруживаются гидроперекисные радикалы, максимальная концентрация которых достигает $\sim 10^{14} \text{ част/см}^3$.

Работ по гетерогенно-каталитическому окислению формальдегида сравнительно мало. Существенная роль объемных стадий установлена

при окислении формальдегида на железо-молибденовом катализаторе в интервале 200—400° [7]. В этом случае продуктами реакции являются CO , H_2O и незначительное количество муравьиной кислоты. Гетерогенно-гомогенный характер окисления CH_2O на силикагеле, окиси алюминия и серебрянном катализаторе показан в [1, 8]. Продуктами реакций на этих катализаторах являются CO , CO_2 , H_2O и H_2 . В зависимости от катализатора и условий проведения опытов изменяется соотношение как между продуктами реакций, так и между гетерогенными и гомогенными стадиями.

Можно было предположить, что, как и при гетерогенно-гомогенном окислении метана, переход реакции окисления формальдегида в объем должен сопровождаться появлением в газовой фазе нестабильных промежуточных продуктов—свободных радикалов, являющихся ведущими активными центрами гомогенного окисления формальдегида. Поэтому представлялось интересным исследовать каталитическое окисление формальдегида кинетическим методом вымораживания радикалов [6], позволяющим не только фиксировать свободные радикалы, но и изучать закономерности их накопления в зависимости от разных параметров проведения реакции.

Экспериментальная часть

Реакция каталитического окисления формальдегида изучалась в проточном реакторе с использованием кинетического метода вымораживания радикалов в сочетании с ЭПР спектрометром [6]. Реактор представлял кварцевую трубку диаметром 8 мм и высотой 30 мм. Удельная поверхность использованного катализатора—силикагеля марки КСК, составляла 300 м²/г. Для опытов отбиралась фракция 0,5—1 мм, объем катализатора равнялся 0,8 см³. Капилляр для вытягивания части прореагировавшей реакционной смеси находился в непосредственной близости к слою катализатора. Формальдегид получался термической возгонкой α -полиоксиметилена. Поток очищенного воздуха в колбе с α -полиоксиметиленом насыщался парами формальдегида, а затем подавался в реакционный сосуд. Концентрация CH_2O в исходной смеси регулировалась изменением температуры в колбе с α -полиоксиметиленом. Содержание формальдегида в исходной смеси и на выходе из реактора, а также концентрации продуктов реакции определялись методом газо-адсорбционной хроматографии. Для анализа CH_2O и CO_2 применялась 3-метровая колонка диаметром 3 мм, наполненная порapakом N; газ-носитель—гелий, скорость 60 мл/мин; ток на нити катарометра—160 ма. H_2 , CO , O_2 и N_2 определялись на 5-метровой колонке ($d=3$ мм) с молекулярным ситом 13X; газ-носитель—аргон; скорость 40 мл/мин; ток на нити катарометра—80 ма.

Результаты и их обсуждение

Окисление формальдегида на силикагеле проводилось при атмосферном давлении в интервале 570—630°, в условиях, близких к началу заметной реакции окисления метана на этом катализаторе. Концентрация формальдегида в исходной смеси с воздухом составляла 2,3%. Опыты показали, что основными продуктами окисления альдегида на силикагеле являются CO , CO_2 , H_2 и H_2O , а в газовой фазе выше 530° обнаруживаются свободные радикалы, идентифицированные как гидрперекисные [9].

В изученном интервале времен контакта и температур максимальная конверсия CH_2O в пустом реакторе достигает 8%, причем гидрперекисные радикалы не были обнаружены.

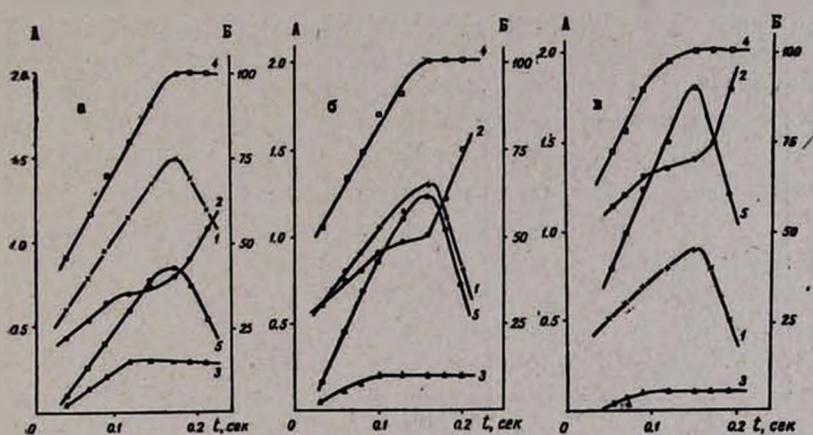


Рис. 1. Кинетика окисления CH_2O на окиси алюминия при 570 (а), 600 (б) и 630° (в). 1 — CO , 2 — CO_2 , 3 — H_2 , 4 — конверсия CH_2O , 5 — концентрация радикалов HO_2 . Состав реакционной смеси (об. %): 2,3 CH_2O , 97,7 воздуха. А — $C_{\text{CO}}, C_{\text{CO}_2}, \text{H}_2$, об. %; $C_{\text{HO}_2} \cdot 10^{-13}$ част/см³, Б — конверсия CH_2O , %.

Кинетические кривые расходования формальдегида, накопления свободных радикалов и продуктов окисления на силикагеле при 570, 600, 630° приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что, как и при окислении метана на силикагеле [1], в изученном интервале времен контакта и температур максимальное значение концентрации свободных радикалов (кр. 5) наблюдается при том времени контакта, при котором выход окиси углерода (кр. 1) максимальный. При этом времени контакта наблюдается также полная конверсия CH_2O (кр. 4) в продукты реакции. Выход CO_2 (кр. 2) со временем контакта непрерывно растет, и только в области времен контакта, когда количества CO и радикалов приближаются к максимальным значениям, наблюдается некоторое торможение образования CO_2 . Наряду с CO и CO_2 в продуктах реакции присутствует H_2 (кр. 3), концентрация которого

достигает стационарного значения уже при малых временах контакта.

Сильное влияние на процесс окисления оказывает изменение температуры (рис. 1). С повышением температуры изменяется соотношение CO_2 и CO в пользу двуокиси углерода, уменьшается содержание водорода в продуктах реакции, быстрее устанавливается его стационарная концентрация, а максимумы накопления CO и радикалов смещаются в область малых времен контакта. Однако, если максимальное количество CO с ростом температуры уменьшается, то концентрация гидроперекисных радикалов в точке максимума увеличивается, достигая при 630° $1,8 \cdot 10^{13}$ *част/см³*.

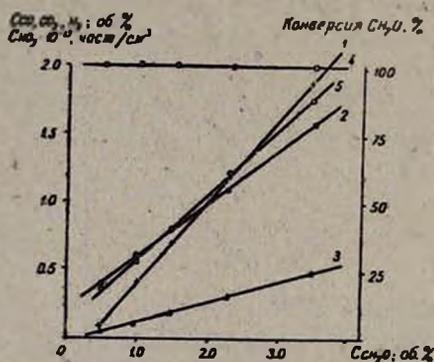


Рис. 2. Зависимость концентраций продуктов: 1 — CO , 2 — CO_2 , 3 — H_2 , 4 — конверсии CH_2O , 5 — концентрации радикалов NO_2 от содержания CH_2O при его окислении на окиси алюминия. Температура опытов 600° , время контакта 0,16 сек.

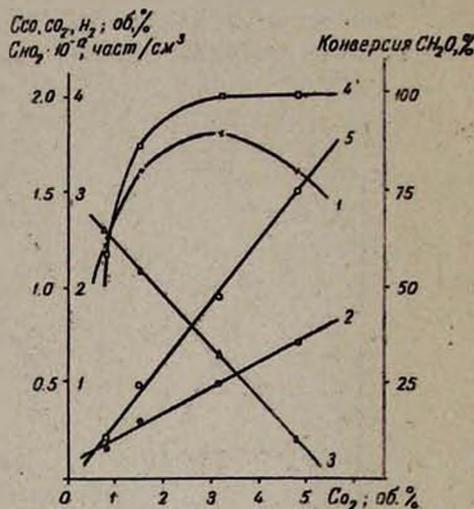


Рис. 3. Зависимость концентраций продуктов: 1 — CO , 2 — CO_2 , 3 — H_2 , 4 — конверсии CH_2O , 5 — концентрации радикалов NO_2 от содержания кислорода при окислении CH_2O на окиси алюминия. Температура опытов 600°C , время контакта 0,16 сек.

На рис. 2 и 3 приведены экспериментальные данные по влиянию концентраций формальдегида и кислорода в реакционной смеси на выход конечных и промежуточных продуктов в процессе окисления CH_2O при 600° и времени контакта 0,16 сек. Как видно из рис. 2, с увеличением концентрации CH_2O в 6 раз содержание гидроперекисных радикалов в газовой фазе возрастает только в 5 раз, а CO_2 — в 4 раза. Более резко возрастают концентрации CO (в 19 раз) и H_2 (в 10 раз). Во всем интервале изменения концентрации наблюдается полная конверсия CH_2O в продукты реакции. Из полученных данных следует, что с повышением концентрации CH_2O в исходной смеси увеличивается скорость окислительного дегидрирования альдегида с образованием CO

и H_2 . Одновременно возрастает роль гомогенных стадий, на что указывает рост концентраций свободных радикалов в газовой фазе.

Влияние концентрации кислорода на выход продуктов и радикалов несколько иное (рис. 3). С увеличением количества O_2 от 0,8 до 4,8 об. % возрастают только концентрации радикалов HO_2 (в 7,5 раз) и CO_2 (в 4,7 раза), концентрация же H_2 уменьшается в 6,5 раза. Количество CO в продуктах достигает максимального значения при содержании кислорода в реакционной смеси 3,2 об. %. Эксперименты показывают, что при малых концентрациях кислорода протекает дегидрирование CH_2O с образованием CO и H_2 . В этом случае только 60% исходного альдегида превращается в продукты реакции. По мере увеличения содержания кислорода конверсия CH_2O возрастает, CO и H_2 начинают окисляться до CO_2 и воды, облегчается переход радикалов с поверхности в объем.

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные показывают, что окисление формальдегида на силикагеле протекает по гетерогенно-гомогенному механизму. В процессе окисления альдегида с поверхности катализатора в объем переходят гидроперекисные радикалы, являющиеся ведущими центрами гомогенной реакции. По мере развития реакции окисления переход радикалов HO_2 с поверхности силикагеля в объем становится более интенсивным.

Расчитанные из температурной зависимости времена достижения одной и той же степени превращения энергии активации окисления формальдегида на силикагеле и образования радикалов HO_2 оказались равными 15 и 13 ккал/моль, соответственно. Сравнительно небольшая величина энергии активации образования гидроперекисных радикалов является подтверждением предположения о гетерогенной природе их зарождения.

ՄՐՋՆԱԼԻԿԵԶԻԿԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ-ՀՈՄՈԳԵՆ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ

1. ՄՐՋՆԱԼԻԿԵԶԻԿԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ՍԻԼԻԿԱԳԵԼԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Լ. Ա. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ, Ա. Ա. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ, Ք. Ա. ՂԱՐԻՔՅԱՆ,

Լ. ՅԱ. ՄԱՐԳՐՈՒԻՍ Ե Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԴՅԱՆ

Հետազոտված է մրջնադեհի գոյությունը սիլիկագելի ներկայությամբ 570—630° շերմաստիճանային տիրույթում: Ռադիկալների սառեցման մեթոդի օգնությամբ ցույց է տրված օգտագործված կատալիզատորի ներկայությամբ ալդեհի գոյության հետերոգեն-հոմոգեն բնույթը:

HETEROGENEOUS-HOMOGENEOUS OXIDATION
OF FORMALDEHYDE

I. OXIDATION OF FORMALDEHYDE IN THE PRESENCE OF SILICA

L. A. NERSESSIAN, A. A. MURADIAN, T. A. GHARIBIAN, L. Ya. MARGOLIS
and A. B. NALBANDIAN

The oxidation reaction of formaldehyde on silica (specific surface of $300 \text{ m}^2/\text{g}$) in the temperature range of $570\text{--}630^\circ\text{C}$ was investigated. The heterogeneous-homogeneous character of the oxidation of the aldehyde in the presence of the catalyst under investigation has been confirmed by the method of radical freezing combined with ESR measurements.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Нерсисян, А. Н. Коган, Л. Я. Марголис, Арм. хим. ж., 27, 725 (1974).
2. Л. А. Нерсисян, И. А. Варданян, Е. М. Кегеян, Л. Я. Марголис, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 220, 605 (1975).
3. А. М. Маркевич, Л. Ф. Филиппова, ЖФХ, 33, 2214 (1959).
4. И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Кин. и кат. 11, 1115 (1970).
5. И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 191, 130 (1970).
6. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Ереван, 1975, 183.
7. В. Н. Бибин, Б. И. Попов, Кин. и кат. 9, 620 (1968).
8. Л. А. Нерсисян, А. Н. Коган, Р. М. Флид, Л. Я. Марголис, Арм. хим. ж., 28, 3 (1975).
9. Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 24, 304 (1971).

ГЕТЕРОГЕННО-ГОМОГЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА

II. ОКИСЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА НА ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

Л. А. НЕРСЕСЯН, Т. А. ГАРИБЯН, Л. Я. МАРГОЛИС и А. Б. НАЛБАНДЯՐ

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 XI 1977

Исследована реакция окисления формальдегида на окиси алюминия (уд. поверхность $180 \text{ м}^2/\text{г}$) в интервале $570\text{—}630^\circ\text{C}$. Методом вымораживания радикалов показан гетерогенно-гомогенный характер окисления альдегида в присутствии использованного катализатора. Установлено, что переход гидроперекисных радикалов с поверхности силикагеля происходит значительно интенсивнее, чем с поверхности окиси алюминия.

Рис. 3, библиографические ссылки 2.

В предыдущем сообщении [1] показано, что в интервале $570\text{—}630^\circ$ окисление формальдегида на силикагеле протекает по гетерогенно-гомогенному механизму, доказательством чего является обнаружение гидроперекисных радикалов в газовой фазе.

Ранее [2] методом отдельного калориметрирования в потоке было показано, что в процессе каталитического окисления формальдегида доля гетерогенной реакции на окиси алюминия в несколько раз больше, чем на силикагеле. Поэтому интересно было изучить реакцию окисления формальдегида на окиси алюминия кинетическим методом вымораживания радикалов и сравнить с опытными данными окисления альдегида на силикагеле [1].

Методика эксперимента и анализ продуктов описаны в [1]. В качестве катализатора использовалась γ -окись алюминия с удельной поверхностью $180 \text{ м}^2/\text{г}$. В опытах применялась фракция $0,5\text{—}1 \text{ мм}$, а объем катализатора составлял $0,8 \text{ см}^3$.

Результаты и их обсуждение

Окисление формальдегида на окиси алюминия изучалось при атмосферном давлении в интервале $570\text{—}630^\circ$. Концентрация формальдегида в реакционной смеси с воздухом составляла $2,3 \text{ об.}\%$. Как и на силикагеле, в присутствии окиси алюминия в продуктах реакции окисления формальдегида обнаруживаются CO , CO_2 , H_2 и H_2O , а гидроперекисные радикалы в газовой фазе удается фиксировать лишь при температурах выше 560° .

На рис. 1 представлены кинетические кривые конверсии формальдегида (кр. 4), накопления CO , CO_2 , H_2 и свободных радикалов (кр. 5) при 570, 600, 630°. Аналогично опытным данным, полученным на силикагеле, на окиси алюминия максимумы накопления окиси углерода и

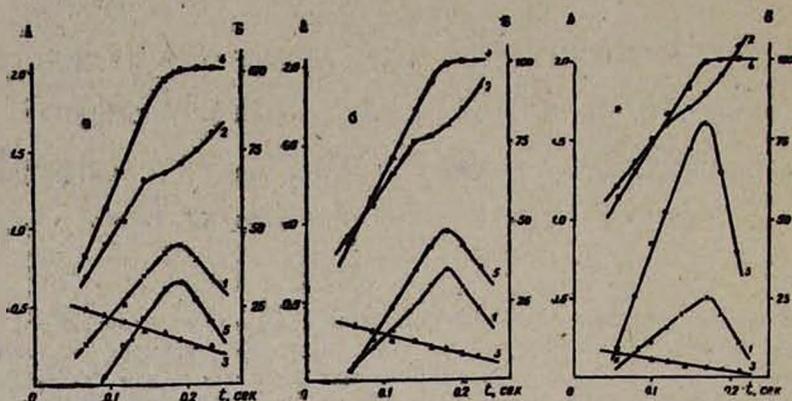
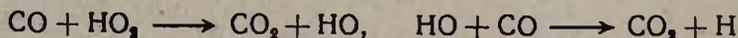
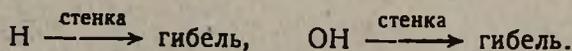


Рис. 1. Кинетика окисления CH_2O на силикагеле при 570 (а), 600 (б) и 630°С (в): 1 — CO , 2 — CO_2 , 3 — H_2 , 4 — конверсия CH_2O , 5 — концентрация радикалов HO_2 . Состав реакционной смеси (об. %): CH_2O — 2,3; воздух — 97,7. А — C_{CO} , CO_2 , H_2 , об. %, Б — конверсия CH_2O , %.

радикалов достигаются при одном и том же времени контакта, а уменьшение скорости образования двуокиси углерода наблюдается в области времен контакта, когда концентрации CO и радикалов приближаются к максимальным значениям. Как и в присутствии силикагеля, с повышением температуры максимумы накопления CO и радикалов смещаются в область малых времен контакта. Однако, несмотря на общие закономерности, при окислении формальдегида на силикагеле и окиси алюминия наблюдаются некоторые отличия. Так, при одинаковой температуре максимумы накопления CO и гидроперекисных радикалов на окиси алюминия достигаются при большем времени контакта. Уменьшение концентрации радикалов после достижения максимумов на силикагеле и окиси алюминия может быть связано как с их рекомбинацией, так и реакциями



и



В присутствии окиси алюминия максимальная концентрация гидроперекисных радикалов в 11—14 раз меньше, чем на силикагеле, меньше также соотношение CO к CO_2 и с повышением температуры оно уменьшается, что говорит о превращении CO в CO_2 .

Кроме окислов углерода, в продуктах обнаружен водород. В отличие от опытных данных, полученных на силикагеле, концентрация водорода с увеличением времени контакта непрерывно уменьшается. Повышение температуры также приводит к уменьшению концентрации водорода в продуктах реакции. Наблюдаемые закономерности накопления водорода можно объяснить большой скоростью окисления H_2 на поверхности окиси алюминия. Действительно, хроматографический анализ воды в продуктах реакции окисления CH_2O на Al_2O_3 и SiO_2 показал, что с увеличением времени контакта количество воды на окиси алюминия непрерывно растет, а на силикагеле после некоторого роста остается неизменным.

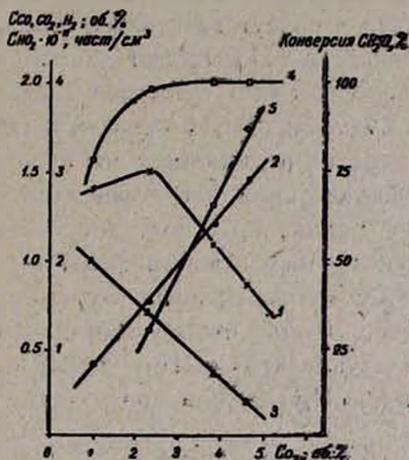
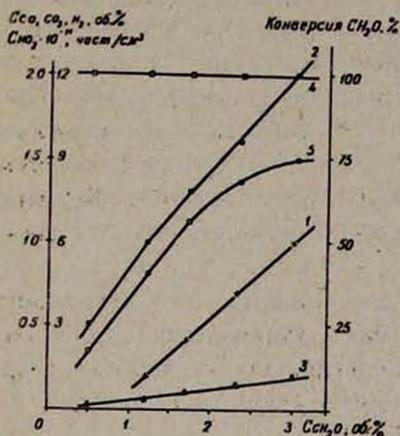


Рис. 2. Зависимость концентраций продуктов: 1 — CO, 2 — CO₂, 3 — H₂, 4 — конверсия CH₂O, 5 — концентрация радикалов HO₂ от содержания CH₂O при его окислении на силикагеле. Температура опытов 600°C, время контакта 0,18 сек.

Рис. 3. Зависимость концентраций продуктов: 1 — CO, 2 — CO₂, 3 — H₂, 4 — конверсия CH₂O, 5 — концентрация радикалов HO₂ от содержания кислорода при окислении CH₂O на силикагеле. Температура опытов 600°C, время контакта 0,18 сек.

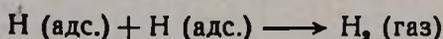
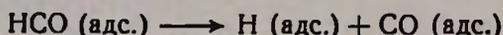
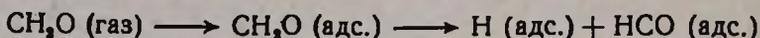
На рис. 2 и 3 приведены зависимости концентраций конечных и промежуточных продуктов от содержания формальдегида и кислорода в исходной газовой смеси в процессе окисления CH_2O на окиси алюминия при 600° и времени контакта 0,18 сек. При концентрации альдегида 0,5 об. % основным продуктом окисления является двуокись углерода; образуется также незначительное количество H_2 (рис. 2). Начиная с концентрации CH_2O 1,2 об. % в продуктах наряду с CO_2 и H_2 обнаруживается CO. Дальнейшее увеличение содержания горючего до 3 об. % приводит к росту концентрации CO (в 5 раз), CO_2 (в 2 раза), H_2 (в 4 раза) и гидроперекисных радикалов; (в 2 раза). Полученные опытные данные показывают, что на окиси алюминия с увеличением содержания CH_2O в реакционной смеси скорость окислительного дегидрирования возрастает незначительно. (небольшой рост кон-

центрации CO и H_2). В отличие от силикагеля, на поверхности окиси алюминия формальдегид легко превращается в CO_2 и H_2O .

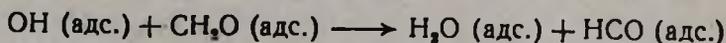
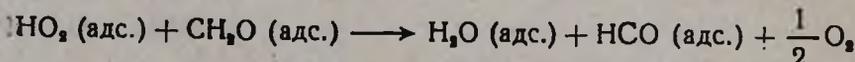
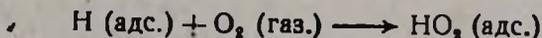
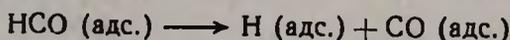
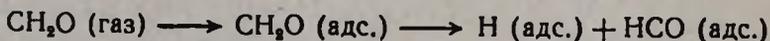
Изучение влияния концентрации кислорода на окисление CH_2O показало, что при содержании O_2 в исходной смеси до 1 об. % количество перекисных радикалов в газовой фазе ниже чувствительности радиоспектрометра, при 4,6 об. % концентрация радикалов возрастает приблизительно в 3 раза. Одновременно в продуктах реакции уменьшаются концентрации CO и H_2 в результате их окисления в CO_2 и H_2O .

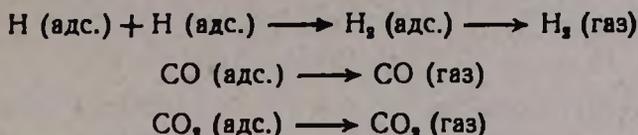
Энергии активации образования радикалов и окисления CH_2O на окиси алюминия, вычисленные из температурной зависимости времени достижения одной и той же степени превращения, равны 8 и 23 ккал/моль, соответственно. Энергия активации окисления формальдегида в присутствии окиси алюминия на 7 ккал/моль меньше, чем на силикагеле [1]. Однако для образования радикалов в присутствии окиси алюминия требуется энергия активации на 10 ккал/моль больше. Формальдегид хорошо окисляется на поверхности окиси алюминия, но переход радикалов с его поверхности в объем связан с большими энергетическими затратами, чем с поверхности силикагеля. Вероятно, связь радикалов с поверхностью силикагеля намного меньше, чем с поверхностью окиси алюминия.

Сумма полученных экспериментальных данных дает возможность предположить некоторые стадии окисления формальдегида в присутствии катализаторов. При небольших концентрациях кислорода превращение CH_2O можно представить следующей стадийной схемой:



В этом случае переход радикалов с поверхности катализаторов в объем незначительный. С увеличением парциального давления кислорода механизм окисления CH_2O изменяется и может быть представлен следующей схемой:

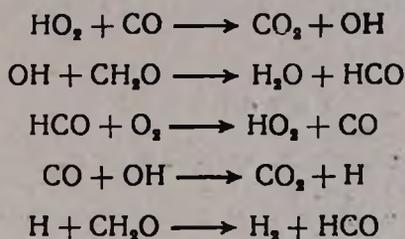




Частичный переход радикалов с поверхности в объем может происходить в результате отрыва радикалов HO_2 от поверхности



В дальнейшем идут реакции гомогенного преобразования



Таким образом, из полученных экспериментальных данных следует, что окисление CH_2O на силикагеле и окиси алюминия протекает по гетерогенно-гомогенному механизму. Впервые в процессе каталитического окисления альдегида в газовой фазе обнаружены свободные радикалы, которые, переходя с поверхности в объем, становятся ведущими активными центрами гомогенной реакции.

ՄՐՋՆԱԼԻԿԵԶԻԿԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ-ՀՈՄՈԳԵՆ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ

II. ՄՐՋՆԱԼԻԿԵԶԻԿԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ԱՅՑՈՒՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ.

Լ. Ա. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ, Բ. Ա. ՂԱՐԻՔՅԱՆ, Լ. ՅԱ. ՄԱՐԳՈՒԽՅԱՆ
 և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԿՅԱՆ

Թաղիկալենբրի ստոնցման մեթոդով հետազոտված է յւրջնալիբհիդի օքսիդացումը ալյումինի օքսիդի ներկայությամբ 570—630° ջերմաստիճանային տիրույթում: Ցույց է տրված, որ ալիբհիդի օքսիդացումն ընթանում է հետեւորոգեն-հոմոգեն մեխանիզմով:

HETEROGENEOUS-HOMOGENEOUS OXIDATION OF FORMALDEHYDE

II. OXIDATION OF FORMALDEHYDE ON ALUMINUM OXIDE

L. A. NERSESSIAN, T. A. GHARIBIAN, L. Ya. MARGOLIS
and A. B. NALBANDIAN

The oxidation of formaldehyde on aluminum oxide (specific surface of $180 \text{ m}^2/\text{g}$) in the temperature range of $570\text{--}630^\circ\text{C}$ was investigated. The heterogeneous-homogeneous character of the oxidation of formaldehyde has been confirmed by the method of radical freezing.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Нерсесян, А. А. Мурсдян, Т. А. Гарибян, Л. Я. Марголис, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 31, 33 (1978).
2. Л. А. Нерсесян, И. А. Варданян, Е. М. Кегеян, Л. Я. Марголис, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 220 (3), 605 (1975).

УДК 541.124+541.127+541.138.86

ГЕТЕРОГЕННЫЙ РАДИКАЛЬНЫЙ РАСПАД ПЕРЕКИСИ
ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА

В. Т. МИНАСЯН, Г. Л. ГРИГОРЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 XI 1977

Изучено гетерогенное радикальное разложение H_2O_2 на различных поверхностях (кварц и Pt) в присутствии CO. Показано, что в температурном интервале 200—500°C CO реагирует на поверхности с активными частицами, образованными при разложении H_2O_2 , давая CO_2 .

Эффективная энергия активации для кварцевого реактора составляет 18—22, для платины 6 ккал/моль.

Рис. 2, библиографические ссылки 5.

В работе [1] с помощью кинетического метода вымораживания радикалов [2] было показано, что пары перекиси водорода на различных твердых поверхностях разлагаются на свободные радикалы, часть которых переходит в газовую фазу и проявляется в виде радикалов HO_2 . С целью установления механизма гетерогенного радикального распада H_2O_2 важно выяснить, в результате каких элементарных реакций на поверхности или в газовой фазе образуются обнаруживаемые радикалы HO_2 . Можно думать, что подобно гетерогенному распаду надкислот [3, 4], на твердой поверхности образуются два радикала OH адс. С целью их обнаружения мы, следуя [5], провели распад перекиси водорода с добавками окиси углерода и изучили выход двуокиси углерода в зависимости от температуры в кварцевом реакторе без насадки, при ее наличии, а также на платиновой сетке. Опыты проводились на вакуумно-струевой установке. Окись углерода собиралась в стеклянных емкостях, откуда пропускалась через концентрированный раствор H_2O_2 (~95%), после чего вместе с парами H_2O_2 поступала в реактор. Давление CO в реакторе варьировалось от 50 до 200 мм рт.ст., давление паров H_2O_2 составляло 1 тор. Реактором служила кварцевая трубка ($l=50$ мм, $d=15$ мм). Предварительно реактор промывался разбавленным водным раствором плавиковой кислоты. На выходе из реактора образующиеся продукты реакции конденсировались в ловушке, погруженной в жидкий азот. Результаты опытов показали, что в присутствии CO в реакции гетерогенного разложения перекиси как на кварце, так и на платиновой сетке, помещенной в основание реактора перпендикулярно потоку ($d=0,2$ мм, $S=2,15$ см²), об-

разуется в заметных количествах CO_2 . Предварительными опытами показано, что в отсутствие H_2O_2 при взаимодействии окиси углерода с кислородом двуокись углерода не образуется. Анализ CO_2 проводился хроматографически. Для получения воспроизводимых данных реактор подвергался обработке реакцией в течение нескольких дней. На рис. 1 представлены зависимости скоростей образования CO_2 от

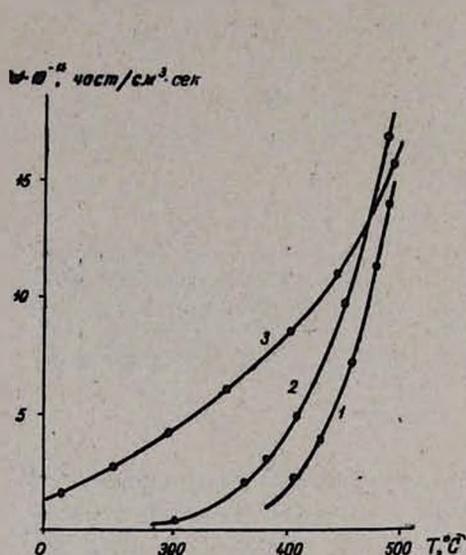


Рис. 1. Зависимость скорости образования CO_2 от температуры на различных поверхностях: 1 — кварц, $t_k = 1,5$ сек; 2 — кварц с насадкой, $t_k = 0,45$ сек; 3 — платина, $t_k = 0,002$ сек.

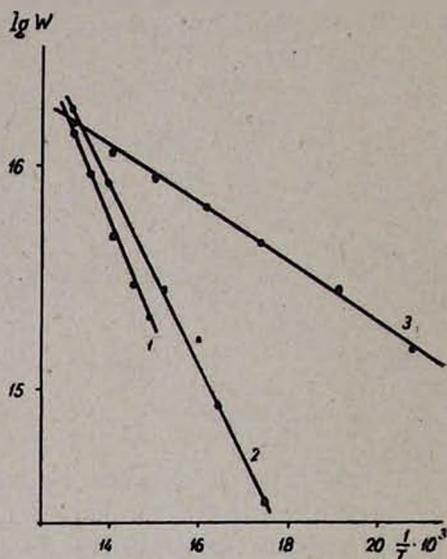
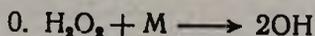


Рис. 2. Зависимость $\lg W$ от $1/T$ (по данным рис. 1): 1 — кварц, 2 — кварц с насадкой, 3 — платина.

температуры в пустом реакторе, в реакторе, заполненном насадкой в виде мелких кусочков кварца и на платиновой сетке. Видно, что, если в пустом реакторе образование CO_2 с измеримой скоростью начинается лишь с 400° , то в реакторе с насадкой — с 350° , а в реакторе с платиновой сеткой — с 200° , т. е. на 200° ниже, чем в пустом, хотя времена контакта составляют 1,5, 0,45 и 0,002 сек., соответственно. Опыты показали, что скорость образования CO_2 в изученном интервале 50—200 мм рт.ст. не зависит от давления CO . На рис. 2 представлена зависимость $\lg W$ от $1/T$, вычисленная по данным рис. 1. Определенные по полученным прямым эффективные энергии активации образования CO_2 в реакторе с платиновой сеткой (кр. 3) составляют ~ 6 , в кварцевом реакторе ~ 18 — 22 ккал/моль (кр. 1, 2). Рассмотрим возможность образования CO_2 в газовой фазе по следующей цепной схеме:



2. $\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2$
3. $\text{HO}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$
4. $\text{HO}_2 + \text{стенка} \longrightarrow \text{гибель}$

В стационарном режиме для скорости образования CO_2 получим выражение

$$\frac{d(\text{CO}_2)}{dt} = 2k_0 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{M}] + \frac{4k_0 k_3}{k_4} [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{M}] [\text{CO}]$$

где



из которого следует, что скорость образования CO_2 должна зависеть от концентрации CO , что не наблюдается на опыте. Учитывая известные значения k_0 , k_3 , k_4 [2], для эффективной энергии активации образования CO_2 получаются значения от 47 до 60 ккал/моль для коротких и длинных цепей, соответственно, что намного больше значения $E_{\text{эфф}}$, полученного для реакции распада H_2O_2 на платине, даже в том случае, когда инициирование цепей происходит на ее поверхности. Из этих данных следует, что в наших условиях гомогенное образование CO_2 невозможно. Разные зависимости скоростей образования CO_2 от температуры на различных поверхностях, рост скорости с увеличением поверхности и независимость скорости образования CO_2 от концентрации CO говорят о том, что образование углекислоты идет на поверхности по следующим возможным реакциям:



На основании полученных результатов можно предложить следующую схему образования радикалов HO_2 в процессе гетерогенного распада H_2O_2 :

1. $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{адс.}) \longrightarrow 2\text{OH} (\text{адс.})$.
2. $\text{OH} (\text{адс.}) + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2 (\text{адс.}) + \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{HO}_2 (\text{адс.}) \longrightarrow \text{частичный выход в объем}$

ՋՐԱՍԻՆ ԳԵՐՈՔՍԻՂԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ԱՍԽԱՍԻ ՄՈՆՈՔՍԻՂԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Վ. Ք. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԻՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ջրածնի գերօքսիդի հետերոգեն քայքայումը ածխածնի մոնօքսիդի ներկայությամբ կվարցի և պլատինի մակերեսների վրա: Ցույց է տրվել, որ 200-ից մինչև 500°C շերտաստիճանային տիրույթում CO -ն մա-

կերեսի վրա ռեակցիայով H_2O_2 -ի քայքայումից առաջացած ակտիվ կենտրոններին հետ վեր է ածվում CO_2 -ի: CO_2 -ի առաջացման արդյունաբերական ակտիվացման էներգիան կվարցի դեպքում 18—22 կկալ/մոլ է, իսկ պլատինի դեպքում՝ 6 կկալ/մոլ:

Ստացված արդյունքները թույլ են տալիս եզրակացնել, որ H_2O_2 -ի հետերոգեն ռադիկալային քայքայման ընթացքում առաջացած ակտիվ կենտրոններից միայն HO_2 -ն է զգալի քանակությամբ դուրս գալիս ծավալ:

THE HETEROGENEOUS RADICAL DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE IN THE PRESENCE OF CARBON MONOXIDE

V. T. MINASSIAN, G. L. GRIGORIAN and A. B. NALBANDIAN

The heterogeneous radical decomposition of hydrogen peroxide on various surfaces (quartz and Pt) in the presence of carbon dioxide was studied. It was shown that carbon monoxide reacts on the surface with active centers formed from the decomposition of hydrogen peroxide and is transformed into carbon dioxide at temperatures in the range of 200—500°C.

The activation energies of carbon dioxide formation have been estimated as 18—22 and 6 *kcal/mole* in the cases of quartz and platinum, respectively.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Л. Григорян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 235, 381 (1977).
2. А. Б. Налбандян, А. А. Мантян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Ереван, 1975.
3. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН ССР, 212, 406 (1973).
4. Г. О. Багдасарян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 224, 359 (1975).
5. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 234, 386 (1977).

МЕХАНИЗМ РАЗВИТИЯ ЦЕПЕЙ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНА

А. А. МАНТАШЯН, Л. А. ХАЧАТРЯН и О. М. НИАЗЯН

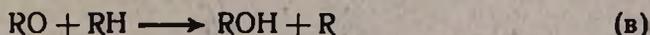
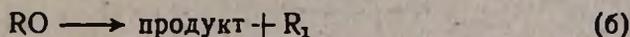
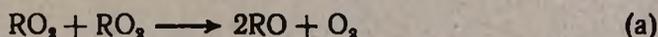
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 VII 1977

Изучено термическое окисление этана в струевых и статических условиях. При этом обнаружены перекисные радикалы в больших количествах $(0,8-2) \cdot 10^{13}$ *част/см³*. Изучена кинетика накопления кислородсодержащих продуктов (CH_3OH , CH_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3CHO). Предложен новый механизм развития цепей в реакции термического окисления этана.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 11.

Исследование фотоиницированного окисления простейших углеводородов—метана и этана, а также термического окисления метана и пропана [1—3] кинетическим методом вымораживания радикалов [4] позволило вскрыть новые черты механизма окисления углеводородов. В частности показано, что перекисные радикалы вступают в реакцию квадратичного взаимодействия, а не изомеризации и распада, образуя алкоксильные радикалы, которые и приводят к возникновению кислородсодержащих продуктов и дальнейшему развитию цепей.



В данной работе обосновываются реакции квадратичного взаимодействия (а) и образования кислородсодержащих продуктов (б) и (в) при термическом окислении этана.

Методика работы та же, что и в [2, 3]. Этан окислялся в струевых и статических условиях. В струевых условиях реакция проводилась со смесью состава 2,5 C_2H_6 :1 O_2 :3 N_2 при атмосферном давлении в интервале 310—434°C. Цилиндрический реактор (объем 750 мл) промывался слабокислым водным раствором плавиковой кислоты.

Проводился полный анализ продуктов реакции. Наряду с известными [5, 6] был обнаружен ряд новых продуктов, таких как пропан, пропилен, окись пропилена, ацетон (выше 380°), а на поздних стадиях реакции также следы *n*-бутана. В [7] обнаружены бутан и пропан в небольших количествах при температурах выше 600°.

Анализ реагентов и продуктов проводился хроматографически и фотоэлектроколориметрически по аналогии с [8]. С помощью кинетического метода вымораживания радикалов обнаружены перекисные радикалы типа RO_2 (рис. 1а). Опыты показали, что в широком интервале температур ($330-434^\circ$) при разных составах смеси вид спектра ЭПР зарегистрированного радикала меняется не сильно и наложение радикалов HO_2 не наблюдается. Для сравнения на рис. 1б приведен спектр перекисного радикала, полученного при термическом окислении метана [2, 9] в том же реакторе.

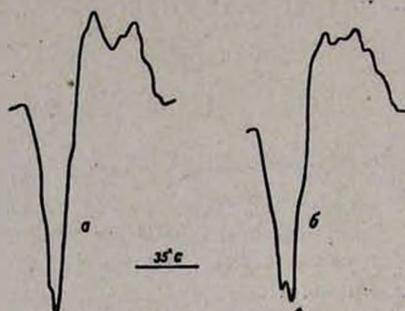


Рис. 1. Спектры ЭПР перекисных радикалов, зарегистрированные при термическом окислении: а — этана, б — метана.

В статических условиях окислению подвергалась смесь $2C_2H_6 : O_2$ при 363° и $P_{\text{нач}} = 573 \text{ тор}$ (объем реактора—485 мл). Кинетические кривые накопления кислородсодержащих продуктов реакции приведены на рис. 2. Анализируемые количества смеси этилена в этих условиях не обнаруживались. В таблице приведены скорости накопления кислородсодержащих продуктов в статических и струевых условиях.

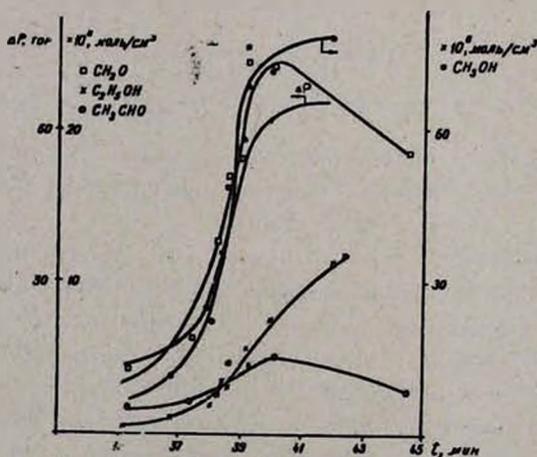


Рис. 2. Кинетические кривые накопления кислородсодержащих продуктов в статических условиях. Смесь $2C_2H_6 : O_2$, $P_{\text{нач}} = 573 \text{ тор}$, $T = 363^\circ C$.

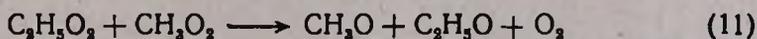
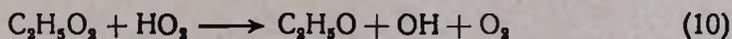
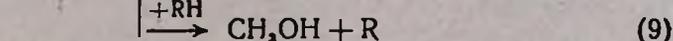
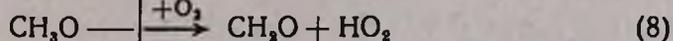
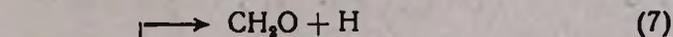
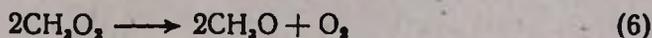
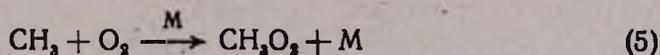
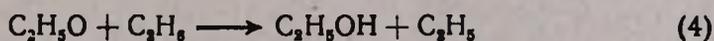
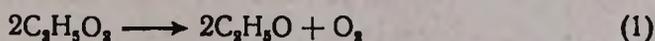
Таблица

Кислородсодержащие продукты окисления смеси

I — $C_2H_6 : O_2 = 2 : 1$ ($363^\circ C$, $P_{нач} = 573$ тор) иII — $2,5C_2H_6 : 1O_2 : 3N_2$ ($434^\circ C$, $P_{нач} = 690$ тор)

Вещество	I	II
	$W_{max} \cdot 10^{-15}$ част/см ³ ·сек	$W \cdot 10^{-14}$ част/см ³ ·сек при $t_x = 40$ сек
CH ₃ OH	4,26	0,557
CH ₂ O	1,12	0,93
CH ₃ CHO	0,12	0,90
C ₂ H ₅ OH	0,227	—

В области максимальной скорости реакции по ДР при временах контакта от 38 мин. до 39 мин. 20 сек. производилось накопление перекисных радикалов и этим путем измерены максимальные концентрации их в зоне реакции по методике, описанной в [2, 3]. Экспериментально измеренная концентрация радикалов оказалась равной (1,5—2) · 10¹³ част/см³. При столь высоких концентрациях становятся вероятными квадратичные реакции продолжения цепи радикалов RO₂ с образованием более активных алкоксильных радикалов, которые ответственны за дальнейшее развитие цепей.



По этой схеме образование кислородсодержащих продуктов (CH₂O, CH₃CHO, CH₃OH и C₂H₅OH) связано с реакциями радикалов C₂H₅O₂, C₂H₅O, CH₃O₂ и CH₃O. Из экспериментальных данных скоростей накопления кислородсодержащих продуктов можно оценить концентрацию радикалов RO₂. На основании рассмотренной схемы можно получить следующие кинетические уравнения:

$$\frac{d[\text{CH}_2\text{O}]}{dt} = K_2[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}] + [K_7 + K_8(\text{O}_2)][\text{CH}_2\text{O}]$$

Предположив квазистационарность по центрам $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, CH_2O и пренебрегая скоростью реакций гибели радикалов по сравнению со скоростью реакций продолжения цепи (достаточно длинные цепи [6]), получим

$$\frac{d[\text{CH}_2\text{O}]}{dt} = 2K_1[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2] + 2K_8[\text{CH}_2\text{O}_2] + 2K_{11}[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2][\text{CH}_2\text{O}_2] + K_{10}[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2][\text{HO}_2] - K_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}][\text{RH}] - K_5[\text{CH}_2\text{O}][\text{RH}] - K_3[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}] \quad (a)$$

Для приближенного решения выражения (a) можно считать, что $K_1 \approx K_8 \approx K_{11} \approx K_{10} \approx 10^{-11} - 10^{-12}$ $\text{см}^3/\text{част} \cdot \text{сек}$ [10]. Примем, что $[\text{CH}_2\text{O}_2] \approx [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2]$, т. к. по реакционноспособности эти радикалы должны мало отличаться. При этом зарегистрированный спектр ЭПР радикалов можно рассматривать как наложение двух радикалов CH_2O_2 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ (рис. 1а и 1б).

Поскольку наложение спектра HO_2 на ЭПР спектре (рис. 1а) не наблюдается, то реакцией (10) можно пренебречь. В этом случае выражение (a) принимает следующий вид:

$$W_{\text{CH}_2\text{O}} + W_{\text{CH}_2\text{CHO}} + W_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + W_{\text{CH}_3\text{OH}} = 6K[\text{RO}_2]^2$$

или суммарная скорость образования кислородсодержащих продуктов

$$W = 6K[\text{RO}_2]^2,$$

откуда

$$[\text{RO}_2] = \sqrt{\frac{W}{6K}}$$

Исходя из того, что скорости образования кислородсодержащих продуктов при данных временах контакта существенно не отличаются от скоростей накопления этих продуктов, согласно данным таблицы $W = 5,727 \cdot 10^{15}$ $\text{част}/\text{см}^3 \cdot \text{сек}$.

Для значения $K = 10^{-12}$ $\text{см}^3/\text{част} \cdot \text{сек}$ концентрация перекисных радикалов, которая может обеспечивать измеренную на опыте скорость, составляет

$$[\text{RO}_2] \approx 3,12 \cdot 10^{13} \text{ част}/\text{см}^3$$

Измеренная концентрация радикалов при максимальной скорости накопления продуктов $\sim 2 \cdot 10^{13}$ $\text{част}/\text{см}^3$, что неплохо согласуется с расчетными данными, если учесть, что при измерении концентрации радикалов в эксперименте не учитывалась доля погибающих активных центров на щели диафрагмы и в пути к узлу вымораживания. Даже при минимальных значениях $K = 4 \cdot 10^{-13} - 1,7 \cdot 10^{-13}$ $\text{см}^3/\text{част} \cdot \text{сек}$ [11, 12] рассчитанная концентрация RO_2 составляет $(4,9 - 7,4) \cdot 10^{13}$ $\text{част}/\text{см}^3$.

Опыты, проведенные в струевых условиях, позволившие проводить измерения при небольших временах контакта на начальных стадиях превращения, привели к тем же результатам.

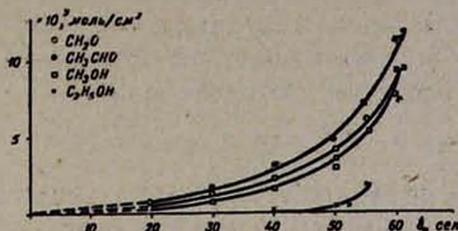


Рис. 3. Кинетические кривые накопления кислородсодержащих продуктов в струевых условиях. Смесь $2,5C_2H_6 : 1O_2 : 3N_2$, $P_{нач} = 690 \text{ тор}$, $T = 434^\circ C$.

На рис. 3 приведены кинетические кривые накопления продуктов реакции CH_2O , CH_3OH , C_2H_5OH и CH_3CHO при атмосферном давлении смеси $2,5C_2H_6 : 1O_2 : 3N_2$, при 434° .

Максимальные концентрации перекисных радикалов, измеренные в периоде индукции при временах контакта $\tau_x = 40 \text{ сек.}$, составляли $\sim 8 \cdot 10^{12} \text{ част/см}^3$.

По данным таблицы, суммарная скорость накопления кислородсодержащих продуктов при временах контакта 40 сек. составляла

$$W_{CH_3OH} + W_{CH_2O} + W_{CH_3CHO} = 2,38 \cdot 10^{14} \text{ част/см}^3 \cdot \text{сек}$$

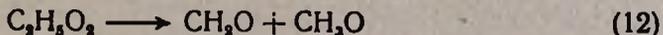
Пользуясь выражением $[RO_2] = \sqrt{\frac{W}{6K}}$, получаем при

$$K = 10^{-12} \text{ см}^3/\text{част} \cdot \text{сек} \quad [RO_2]_{расч} = 6,30 \cdot 10^{13} \text{ част/см}^3$$

$$K = 4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{част} \cdot \text{сек} \quad [RO_2]_{расч} = 1 \cdot 10^{13} \text{ част/см}^3$$

$$K = 1,75 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3/\text{част} \cdot \text{сек} \quad [RO_2]_{расч} = 1,55 \cdot 10^{13} \text{ част/см}^3$$

что также хорошо согласуется с экспериментальными данными. Такие же результаты получаются и при более низких температурах. Можно показать, что реакция изомеризации $C_2H_5O_2$ радикалов не объясняет измеренную на опыте максимальную скорость образования продуктов. В реакции изомеризации (12)



образуется алкоксильный радикал, который, в свою очередь, может превратиться в формальдегид по реакциям (7, 8) и в метиловый спирту реакции (9). В этом случае экспериментальная скорость образования формальдегида $W_{вксл} \approx 2W_{расч}$.

$$[C_2H_5O_2] = \frac{W_{CH_2O} (вксл)}{K_{12}} = \frac{1,12 \cdot 10^{15}}{10^{13} \cdot 10^{-\frac{20000}{2,3 \cdot RT}}} = 7,45 \cdot 10^8 \text{ част/см}^3$$

Если считать, что для реакции изомеризации $E_{12}=30$ ккал/моль, то даже в этом случае $[C_2H_5O_2]=2,38 \cdot 10^{12}$ част/см³, что на порядок меньше измеренной на опыте величины.

В заключение отметим, что по схеме, основанной на реакциях изомеризации и распада перекисных радикалов, невозможно объяснить также образование этилового спирта, обнаруженного нами и другими авторами [5—7] в продуктах окисления этана.

ՀԴՔԱՆԵՐԻ ԶԱՐԳԱՑՄԱՆ ՄԵԿԱՆԻԶՄԸ ԷՔԱՆԻ ԹԵՐՄԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՑՈՒՄ

Ա. Ա. ՄԱՆՏԱՇՅԱՆ, Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Օ. Մ. ՆԻԱԶՅԱՆ

Էթանի թերմիկ օքսիդացման ստատիկ [$C_2H_6:O_2=2:1$, $P=573$ մմ Hg սյուն, $T=363^\circ$] և շիթային [$2,5(C_2H_6):O_2:3N_2$, $P=690$ մմ Hg սյուն, $T=434^\circ$] պայմաններում ուսումնասիրված են թթվածին պարունակող միացությունների [CH_3OH , CH_2O , C_2H_5OH և CH_3CHO] կուտակման կինետիկաները և չափված է պերօքսիդային ռադիկալների կոնցենտրացիան [$(0,8 \div 2) \cdot 10^{13}$ մասնիկ/սմ³] համապատասխանաբար շիթային և ստատիկ պայմաններում:

Ցույց է տրված շիթաների զարգացման նոր մեխանիզմի հնարավորությունը:

THE CHAIN PROPAGATION MECHANISM IN THE THERMIC OXIDATION OF ETHANE

A. A. MANTASHIAN, L. A. KHACHATRIAN and O. M. NIAZIAN

The thermic oxidation of ethane under flow (reaction mixture 2.5 $(C_2H_6):1(O_2):3(N_2)$, $P_{in}=690$ torr, $T=434^\circ$) and static (reaction mixture $2C_2H_6:O_2$, $P_{in}=573$ torr, $T=363^\circ$) conditions has been studied.

The concentration of peroxide radicals in the reaction zone has been measured by the radical freezing method $(0.8 \div 2) \cdot 10^{13}$ part/cm³ in flow and static systems, respectively. The formation of the main oxygen-containing reaction products (CH_3OH , CH_2O , C_2H_5OH , CH_3CHO) in the gas phase oxidation of ethane may be explained by the mutual reaction of alkylperoxide radicals and by the further chain propagation reactions of the more active RO radicals.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Манташян, М. А. Бейбутян, А. С. Саакян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 202, 120 (1972).
2. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниазян, ЖФХ, 41, 341 (1977).

3. *Е. А. Поладян, Г. Л. Григорян, Л. А. Хачатрян, А. А. Манташян*, Кин и кат., 17, 304 (1976).
4. *А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, ЖФХ, 46, 3030 (1972).
5. *Р. Н. Мошкина, С. С. Поляк, Н. Ф. Мастеровой, А. Б. Налбандян*, Кин. и кат., 14, 1105 (1973).
6. *J. H. Knox, C. H. J. Wells*, Trans. Far. Soc., 59, 2786, 2801 (1963).
7. *R. J. Sampson*, J. Chem. Soc., 1963, 5095.
8. *Е. А. Поладян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян*, Арм. хим. ж., 28, 160 (1975).
9. *Л. А. Хачатрян, Е. М. Кегеян, О. М. Нисзян, И. А. Варданян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, ДАН СССР, 224, 1363 (1975).
10. *I. Heicklen*, Intern. Oxidation Symp., 1, 343 (1967).
11. *D. A. Parkes*, Abstracts of Papers XV Symp. on Comb. Tokyo, 1974, p. 150.
12. *W. G. Alcock*, Mile, Comb. and Flame, 24, 125 (1975).

УДК 547.534.1:542.943:[547.234]:542.943.8

ИНГИБИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА ГИДРАЗИНАМИ. I

Н. А. АЗАТЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 XI 1977

Изучена антиокислительная активность семи гидразинов на модельной реакции окисления этилбензола как в целом неразветвленном (60°), так и в целом вырожденно-разветвленном процессе. Показано, что лишь 1-*p*-метоксифенил-1-фенилпикриалгидразин является эффективным антиоксидантом, сравнимым с применяемым в промышленности ингибитором П-23. Остальные изученные гидразины посредством ингибируют низкотемпературное окисление, а высокотемпературное окисление вообще не тормозят.

Рис. 2, табл. 1, библ. ссылок 4.

Гидразин и его производные применяются как антиоксиданты каучуков, полиолефинов и других полимерных материалов. Однако информация о применении таких антиоксидантов содержится лишь в патентной литературе [1—3]. Механизм и количественная характеристика антиокислительного действия этих соединений практически не исследованы. В последние годы в ИХФ АН СССР разработан комплекс методов для количественной оценки различных химических соединений как потенциальных стабилизаторов полимеров. Предварительную оценку эффективности химических соединений, их тестирование начинают с количественной оценки их активности на модельных реакциях, их способности замедлять инициированные цепные реакции окисления. В качестве критерия количественной оценки эффективности можно использовать различные кинетические параметры.

В настоящей работе на модельной реакции окисления этилбензола изучено ингибирующее действие семи гидразинов. Они синтезированы в Ереванском отделе органического синтеза ВНИИ ИРЕА. Гидразины аналитически чистые, температуры их плавления совпадают с литературными. Этилбензол и инициатор—динитрил-2-азо-*bis*-изомасляной кислоты, очищались, как описано в [4].

Изучалось ингибирование как низкотемпературного инициированно-го окисления (60°С, цепной неразветвленный процесс), так и высокотемпературного (120°С) вырожденно-разветвленного окисления.

При 60° в опытах задавалась определенная, всегда постоянная скорость инициирования W_i , равная $5 \cdot 10^{-8}$ М/сек. Для каждого инги-

битора определена зависимость начальной скорости окисления W_0 , от его концентрации. Скорость окисления определялась на основании кинетики поглощения кислорода на манометрической установке. Зависимость между скоростью окисления и концентрацией ингибитора $[InH]$ можно использовать для количественной характеристики эффективности ингибитора, определения величины k_7 —константы скорости реакции ингибитора с перекисным радикалом окисляющегося соединения



поскольку известно, что

$$k_7 = \frac{k_2(RH) \cdot W_0}{f(InH) \cdot W_0} \quad (1)$$

где f —число цепей, обрываемых одной молекулой ингибитора, k_2 —константа скорости реакции продолжения цепи. По зависимости W_0 , от $[InH]^{-1}$ определяют k_7 , зная остальные величины.

В основе расчета k_7 по этому методу, довольно часто применяемому в последнее время, лежит предположение о том, что

$$k_7(InH)(RO_2) \gg k_6(RO_2)^2 \quad (2)$$

Если принять, что правая часть неравенства должна быть на порядок больше левой, то расчет для $10k_6(RO_2)$ дает значение 2,24. Величины k_7 , рассчитанные по уравнению (1), для соединений I—V (табл.) оказались в пределах 10^2 — 10^3 л/моль·сек. Концентрации ингибиторов в опытах менялись в пределах $1,5 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ М. Использовать большие $[InH]$ для выполнения неравенства (2) было невозможно, т. к. при этом начальная скорость окисления становилась практически равна нулю и не могла быть определена. Таким образом, из-за малых величин k_7 и $[InH]$ неравенство (2) в большинстве случаев не выполнялось, и мы сочли необходимым для сравнения антиокислительной активности изучаемых соединений использовать не величину k_7 , а другой критерий.

За количественную характеристику эффективности нами принята концентрация ингибитора, приводящая к одной и той же скорости окисления, равной $2,5 \cdot 10^{-7}$ М/сек. Скорость неингибированного окисления равна $9,6 \cdot 10^{-7}$ М/сек.

В таблице ингибиторы расположены в порядке возрастания их эффективности. Для сравнения отметим, что для обеспечения $W_0 = 2,5 \cdot 10^{-7}$ М/сек требуется $7,1 \cdot 10^{-5}$ М широко используемого на практике ингибитора—2,4,6-три-трет. бутилфенола (П—23). Сравнение приведенных в таблице величин с концентрацией П—23 показывает, что изученные гидразины являются в основном плохими ингибиторами цепного неразветвленного окисления. Лишь соединения VI и VII близки по своим антиокислительным свойствам к П—23 и ионулу. Так, для по-

Таблица

Относительная эффективность гидразинов как ингибиторов
цепного неразветвленного окисления этилбензола. $T=60^{\circ}\text{C}$

Соединение	Концентрация, обеспечивающая $W_{O_2} = 2,5 \cdot 10^{-7}$ М/сек, 10^3 М
	3,4
	1,95
	1,5
	1,4
	0,6
	0,1
	0,032

лучения той же скорости окисления гидразина VII требуется даже в два раза меньше, чем П-23.

Изучена также зависимость периода торможения τ от концентрации ингибиторов; за τ принято время поглощения $1,0 \cdot 10^{-5}$ л кислорода. На рис. 1 показаны эти зависимости для ингибиторов I—VI. Как видно из рисунка, зависимость τ от концентрации гидразинов, как вообще для большинства известных ингибиторов, линейна в пределах использованных нами концентраций. Для VII наблюдается резкое увеличение τ при незначительных изменениях $[InH]$ выше $2,5 \cdot 10^{-5}$ М (рис. 2).

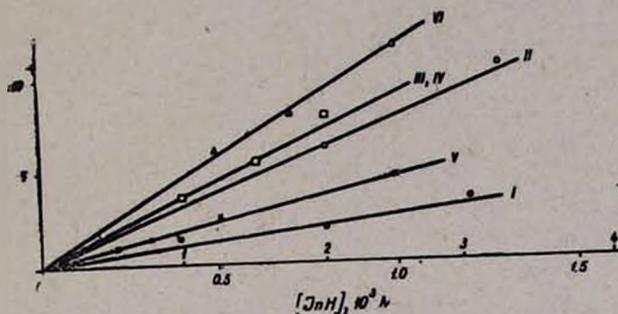


Рис. 1. Зависимость периода индукции от концентрации ингибитора. Римскими цифрами обозначены порядковые номера ингибиторов, приведенных в таблице. Для ингибиторов I—IV — верхний масштаб по оси абсцисс, для V и VI — нижний.

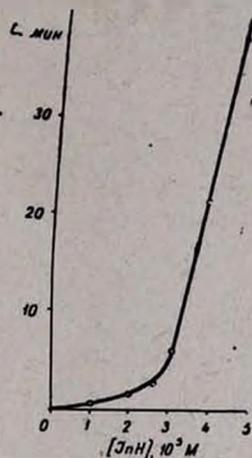


Рис. 2. Зависимость периода индукции от концентрации гидразина VII — 1-р-метоксифенил-1-фенилпикрилгидразина.

Введение соединений I—VI в этилбензол при его высокотемпературном вырожденно-разветвленном окислении показало, что различия в их активности нивелируются, они не ингибируют окислительный процесс. Кинетика накопления гидроперекиси при окислении чистого этилбензола и этилбензола с прибавкой гидразина (концентрация $1 \cdot 10^{-5}$ М) практически одинакова. Лишь соединение VII является исключением — оно тормозит окисление этилбензола подобно П-23, период торможения ими при $[InH] = 1 \cdot 10^{-5}$ М одинаков и равен 3 час. (за τ принято время накопления $5 \cdot 10^{-3}$ М гидроперекиси).

Из изложенного можно заключить, что 6 гидразинов из изученных семи являются посредственными ингибиторами низкотемпературного окисления этилбензола и теряют свои ингибирующие свойства при высокотемпературном окислении. Лишь соединение VII является исключением.

Автор приносит глубокую благодарность Р. О. Матевосяну за предоставление гидразинов.

Էթիլբենզոլի օքսիդացման ԱՐԳԵԼԱԿՈՒԲԸ ՀԻԴՐԱԶԻՆՆԵՐՈՎ. I

Ն. Ա. ԱԶԱՏՅԱՆ

Էթիլբենզոլի օքսիդացման մոդելային ռեակցիայի վրա ուսումնասիրված է յոթ հիդրազինների արգելակող ակտիվությունն ինչպես շղթայական ոչ ճյուղավորված (60°), այնպես էլ շղթայական այլասերված ճյուղավորված պրոցեսների դեպքում: Ցույց է տրված, որ էֆեկտիվ հակաօքսիդիչ է հանդիսանում միայն 1-պ-մեթօքսիֆենիլ-1-ֆենիլպիկրիլ հիդրազինը, որն իր ակտիվությամբ համեմատելի է արդյունաբերության մեջ կիրառվող П-23 հակաօքսիդիչի հետ: Ուսումնասիրված մյուս հիդրազինները միջին հակաօքսիդիչներ են ցածր ջերմաստիճանային օքսիդացման պրոցեսների համար, իսկ բարձր ջերմաստիճանային օքսիդացումն ընդհանրապես չեն արգելակում:

THE INHIBITION OF ETHYLBENZENE OXIDATION
BY HYDRAZINES. I

N. A. AZATIAN

The antioxidant activity of seven hydrazines on the model reaction of ethylbenzene oxidation has been studied both in the chain nonbranched (60°C) and in the chain degenerate-branched (120°C) processes. Only 1-*p*-methoxyphenyl-1-phenylpicrylhydrazine was shown to be an effective antioxidant comparable with (П-23) applied in industry. The other investigated hydrazines have been found to be weak inhibitors for low temperature oxidation processes, and have no inhibiting effect at all in high temperature oxidation processes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ам. пат. № 630725 от 8.4.63
2. Ам. пат. № 1324649 от 6.6.62
3. Ам. пат. № 558777 от 27.6.57
4. Э. Г. Козлова, В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпиктох, Кни и кат., 5, 868 (1964).

УДК 547.534.1:542.943:[547.234]:542.943.8

ИЗУЧЕНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ 1-*p*-МЕТОКСИ- ФЕНИЛ-1-ПИКРИЛГИДРАЗИНА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА. II

Н. А. АЗАТЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 XI 1977

Изучено ингибирующее действие 1-*p*-метоксифенил-1-фенилпикрилгидразина в реакции инициированного окисления этилбензола при 60°C. Путем отбора проб из реакции на различных стадиях ее развития и добавления их в реагирующую систему, не содержащую ингибитор, показано, что в процессе расхода ингибитора возникают новые продукты и свободные радикалы, оказывающие на реакцию более сильное тормозящее действие, чем исходный ингибитор.

С помощью радиоспектрометра ЭПР и спектрофотометра СФ-4 изучены кинетические закономерности образования и расходования этих продуктов в реакции ингибированного окисления.

Рис. 6, библиографические ссылки 4.

В предыдущем сообщении* было показано, что 1-*p*-метоксифенил-1-фенилпикрилгидразин является эффективным ингибитором окисления этилбензола. Незначительное увеличение его концентрации приводило к резкому возрастанию ингибирующего эффекта. Это необычное поведение ингибитора в неразветвленной цепной реакции более подробно изучено в настоящей работе.

Изучалась кинетика поглощения кислорода в реакции инициированного окисления этилбензола при 60° при различных добавках ингибитора. Было замечено, что при некоторых концентрациях ингибитора скорость поглощения кислорода в течение реакции уменьшается. Например, при $C = 2,75 \cdot 10^{-5}$ М скорость поглощения кислорода до 4 мин. от начала реакции почти в 2 раза больше, чем позже (рис. 1а). Наблюдаемые закономерности могли быть связаны с возникновением в ходе реакции нового соединения, обладающего более сильными ингибирующими свойствами, чем исходный ингибитор.

Для проверки этого предположения была проведена серия опытов, в которых процесс ингибированного окисления прерывался на различных стадиях, часть реакционной смеси отбиралась и изучалось ее ингибирующее действие на процесс окисления этилбензола. Опыты проводились в следующей последовательности. Раствор ингибитора в этилбензоле с исходной концентрацией $C = 5 \cdot 10^{-5}$ М заливался в окисли-

* см. стр. 56.

тельную ячейку манометрической установки, добавлялся инициатор и при 60° проводилось окисление. Скорость иницирования равнялась $5 \cdot 10^{-8}$ М/сек. На рис. 1 (б) приведена кинетика поглощения кислорода в этом опыте. Далее проводился ряд опытов с таким же исходным раствором, но с прерыванием в различные моменты времени от начала реакции, реакционный раствор разбавлялся в 2,5 раза раствором ингибитора в этилбензоле. Следовательно, концентрация ингибитора в новом растворе была меньше или равна $2 \cdot 10^{-5}$ М. Новый раствор помещался в окислительную ячейку и на манометрической установке прослеживалась кинетика поглощения им кислорода. Эта кинетика сравнивалась с кинетикой поглощения кислорода раствором 1-р-метоксифенил-1-фенилпирокрилгидразина с исходной концентрацией $2 \cdot 10^{-5}$ М.

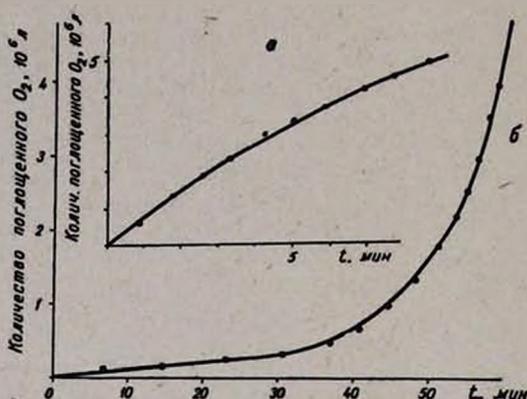


Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода при концентрации ингибитора: а — $2,75 \cdot 10^{-5}$ М, б — $5 \cdot 10^{-5}$ М.

На рис. 2 приведена кинетика поглощения кислорода в опыте с исходной концентрацией $2 \cdot 10^{-5}$ М (кр. 1) и в случае, когда опыт с $C = 5 \cdot 10^{-5}$ М прерван на 12 мин., раствор разбавлен в 2,5 раза и определена кинетика поглощения кислорода (кр. 2). Если бы в ходе реакции не образовывался ингибитор эффективнее исходного, кр. 2 должна была лежать выше кр. 1. Однако кр. 2 лежит ниже кр. 1—за одно и то же время в случае (2) поглощается меньшее количество кислорода, чем в случае (1), т. е. процесс в (2) тормозится лучше.

Из рис. 2 видно также, что период индукции τ (время выхода на скорость ненингибированной реакции) при (2) равен 10 мин. Отложив на графике зависимость τ от времени прерывания опыта, получаем кривую (рис. 3а), проходящую через максимум, т. е. в какой-то момент времени от начала реакции реакционная смесь обладает наибольшими ингибирующими свойствами.

Если предположить, что, подобно аминам, первичный акт в ингибировании гидразинами состоит в отрыве атома Н от группы NH, то

в реакционной смеси должны находиться стабильные радикалы $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NNC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$.

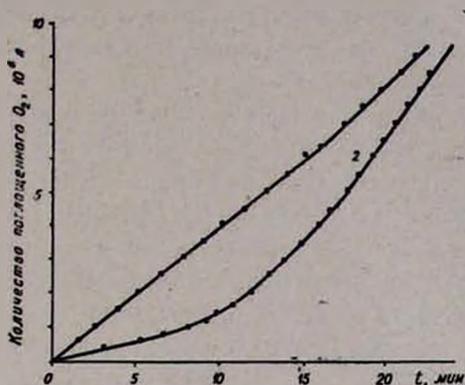


Рис. 2. Кинетика поглощения кислорода при исходной концентрации ингибитора $2 \cdot 10^{-5}$ М (1) и при $[\text{InH}] < 2 \cdot 10^{-5}$ М в случае, когда реакция с $[\text{InH}]_{\text{исх}} = 5 \cdot 10^{-5}$ М остановлена на 12 мин. и раствор разбавлен в 2,5 раза (2).

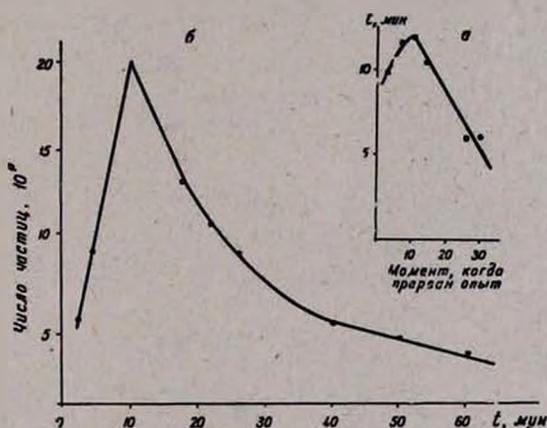


Рис. 3. а. Зависимость периодов индукции от момента прерывания опыта. б. Кинетика накопления и расходования радикалов в реакции с $[\text{InH}]_{\text{исх}} = 5 \cdot 10^{-5}$ М.

Для установления возможности образования радикалов в реакции окисления этилбензола, ингибированной 1-*p*-метоксифенил-1-фенилпикрилгидразином, из реакции в кварцевые ампулы отбирались пробы объемом 0,2 мл. Пробы замораживались в жидком азоте для остановки реакции, затем размораживались при комнатной температуре и регистрировался их ЭПР спектр. На рис. 4 приведен вид спектров радикалов, зарегистрированных в пробах, отобранных на 10, 20 и 30 мин. опыта. Для количественного их сравнения одновременно записывался спектр эталона.

Поскольку вид спектра со временем меняется, проследить за кинетикой в течение всей реакции по высоте центрального расщепления на спектрах ЭПР радикалов не удастся. Поэтому были посчитаны площади спектров и таким образом рассчитано абсолютное количество радикалов. На рис. 3 б показана кинетика накопления и расходования радикалов по этим данным.

Количество радикалов во времени проходит через максимум, причем время появления максимумов как по τ (рис. 3 а), так и по радикалам (рис. 3 б) совпадает. Это позволяет сделать вывод о том, что более эффективным ингибитором, образующимся по ходу процесса ингибирования, являются зарегистрированные нами радикалы.

Как показали наши дальнейшие исследования, радикалы являются не единственным продуктом, образующимся в реакционной системе. За ходом реакции мы проследили и спектрофотометрическим методом.

Из все той же реакции с исходной $C=5 \cdot 10^{-5}$ М и с $W_l=5 \cdot 10^{-8}$ М/сек были отобраны пробы и в области длин волн 310—580 мкм на СФ-4А сняты спектры. Исходный раствор (желтый) дает максимальное поглощение при длине волны $\lambda=330$ мкм, а в области $\lambda \geq 520$ мкм он практически не поглощает. По ходу реакции реакционная смесь меняет цвет на сине-фиолетовый, одновременно возникает еще одно поглощение с максимумом при 540 мкм, а основной спектр постепенно смещается в сторону $\lambda=320$ мкм. Зависимость оптической плотности соединения

Рис. 4. Вид ЭПР спектров на 10 (а), 20 (б) и 30 (в) минутах эксперимента при $[InH]_{исх}=5 \cdot 10^{-5}$ М.

с $\lambda_{max}=540$ мкм от времени отбора проб приведена на рис. 5. Как видим, количество этого продукта довольно резко растет до 20 мин., далее так же резко падает, а после 30 мин. происходит постепенное незначительное уменьшение его количества. Не исключено, что этот продукт также является ингибитором окисления, поскольку реакция с исходной $C=5 \cdot 10^{-5}$ М, откуда брались пробы, выходит из периода индукции после 30 мин. (рис. 1 б).

На рис. 6 по величинам оптической плотности при $\lambda=330$ мкм построена кинетика расходования 1-р-метоксифенил-1-фенилпикрилгидразина. Обращают на себя внимание точки после 30-минутного протекания реакции; судя по рисунку, можно подумать о некоем «накоплении» исходного ингибитора после 30 мин. Учитывая также смещение максимума спектров проб в сторону 320 мкм, можно сделать вывод о том, что в реакции с самого начала накапливается еще один продукт, максимум поглощения которого близок к λ_{max} исходного

ингибитора. Наложение их спектров приводит к завышению значений оптической плотности исходного ингибитора. Когда вещества с $\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ мкм}$ накапливается достаточное количество, на рис. 6 наблюдается «накопление» исходного ингибитора.

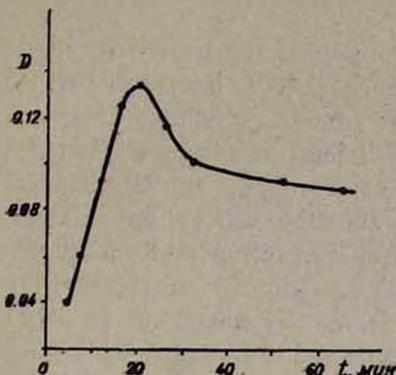


Рис. 5. Изменение оптической плотности соединения с $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ мкм}$ в течение реакции с $[\text{InH}]_{\text{исх}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

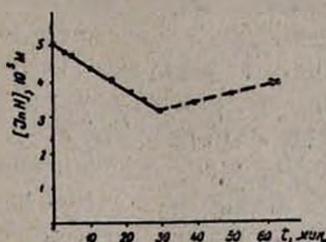


Рис. 6. Кинетика расходования 1-р-метоксифенил-1-фенилпикрил-гидразина при $[\text{InH}]_{\text{исх}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Очевидно, что вещество с $\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ мкм}$ не является ингибитором, поскольку количество его по ходу реакции растет и после 30 мин., а реакция выходит из периода индукции.

**ԷՔԻԼԻԲՐԵՂՈՒ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՒՄ
1-պ-ՄԵՔՕՔՍԻՖԵՆԻԼ-1-ՖԵՆԻԼՊԻԿՐԻԼԶԻԴՐԱԶԻՆԻ
ԱՐԳԵԼԱԿՈՂ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ. II**

Ն. Ա. ԱԶԱՏՅԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 60° -ում էթիլբենզոլի հարուցված օքսիդացման ռեակցիայում 1-պ-մեթօքսիֆենիլ-1-ֆենիլպիկրիլհիդրազինի արգելակող ազդեցությունը: Ռեակցիայի զարգացման տարբեր փուլերում ռեակցիոն խառնուրդից նմուշների վերցնելով և վերջիններս ավելացնելով հակաօքսիդիչ շարժանակող ռեակցիոն սիստեմին, ցույց է տրված, որ պրոցեսի ընթացքում արգելակիչի ծախսի հետ մեկտեղ առաջանում են նոր վերջանյութեր և ազատ ռադիկալներ, որոնք ռեակցիայի վրա ավելի ուժեղ արգելակող ազդեցություն են գործում, քան ելանյութ-հակաօքսիդիչը:

ՃՔՐ—ռադիոսպեկտրոմետրի և ՇՓ-4 սպեկտրոֆոտոմետրի միջոցով ուսումնասիրված է արգելակված օքսիդացման ռեակցիայում նշված միջանկյալ նյութերի առաջացման և ծախսի կինետիկական օրինաչափությունները:

INVESTIGATION OF THE INHIBITING ACTION OF
1-*p*-METHOXYPHENYL-1-PHENYLPICRYLHYDRAZINE
IN THE OXIDATION REACTION OF ETHYLBENZENE. II.

N. A. AZATIAN and A. H. MANTASHIAN

The inhibiting action of 1-*p*-methoxyphenyl-1-phenylpicrylhydrazine in the oxidation reaction of ethylbenzene at 60°C has been investigated. By taking samples from the reaction mixture at various stages of the process and adding these to the new reaction mixture containing no inhibitor at all it was shown that together with the inhibitor consumption during the process new end-products and free radicals are formed which exhibit a stronger inhibiting action than the initial inhibitor itself.

The kinetics of formation and consumption of the intermediate products during the reaction has been studied by means of an ESR radio-spectrometer and a spectrophotometer.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ВИДУ ЭПР СПЕКТРА КОЛИЧЕСТВЕННОГО
СОДЕРЖАНИЯ ГИДРОПЕРЕКИСНЫХ И
АЛКИЛПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ

Е. Г. ГАРИБЯН, А. А. МУРАДЯН и Т. А. ГАРИБЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 XI 1977

Получено уравнение, позволяющее определять процентное содержание алкилперекисных радикалов в суммарном спектре ЭПР перекисных радикалов, вымороженных при 77°K.

Рис. 3, библиографических ссылок 10.

Известно, что в реакциях окисления углеводородов, спиртов и альдегидов образуются перекисные радикалы. Использование кинетического метода вымораживания радикалов в сочетании с ЭПР спектрометром [1] позволило обнаружить и записать спектры радикалов HO_2 и RO_2 в медленных газофазных реакциях.

Однако в сложных реакциях окисления, протекающих с участием как HO_2 , так и RO_2 радикалов, представлялось трудным в суммарном спектре перекисных радикалов определить их количественное соотношение и тем самым установить, какому из них принадлежит ведущая роль в данном процессе. Особенно это затруднялось при сравнимых концентрациях гидроперекисных и алкилперекисных радикалов.

Авторам работы [2] удалось, варьируя мощностью клистрона, показать, что в отличие от радикалов HO_2 алкилперекисные радикалы не дают явления насыщения (при мощности $P_0 \leq 100 \text{ мв}$). Благодаря этому удалось выделить спектр RO_2 из суммарного спектра перекисных радикалов.

Цель настоящей работы—установление количественного соотношения перекисных радикалов RO_2 и HO_2 непосредственно по виду спектра.

Данное исследование приобретает особое значение, поскольку позволяет расширить границы применения кинетического метода вымораживания радикалов для изучения механизмов сложных окислительных реакций.

Экспериментальная часть

На рис. 1 приводится схема установки, на которой в отдельности получались радикалы HO_2 и RO_2 и записывались их спектры ЭПР, а также спектры суммы этих радикалов в разных соотношениях.

Источником радикалов HO_2 служила реакция



а радикалов

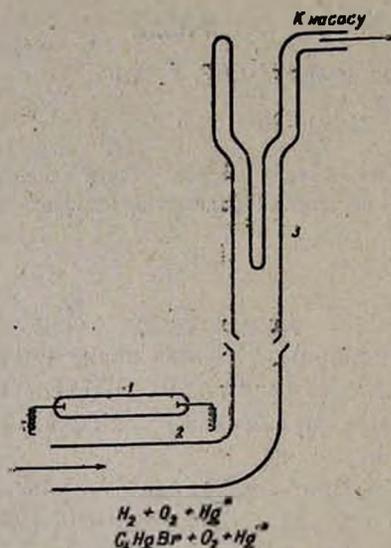
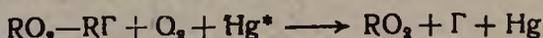


Рис. 1. Схема установки, на которой получались радикалы HO_2 и RO_2 : 1—лампа ПРК-2М, 2—кварцевый реактор, 3—узел вымораживания.

Смесь водорода или галоидалкила с кислородом ($P_{\text{общ}} = 0,15 \text{ тор}$) предварительно насыщалась парами ртути при сравнительно низком давлении (до 1 тор) и с большой скоростью пропусклась через оптически прозрачную кварцевую трубку (2), которая облучалась УФ светом (1). Из зоны облучения поток газов выносился на узел вымораживания (3), помещенный в резонатор ЭПР спектрометра.

Эксперимент проводился следующим образом: в узле вымораживания накапливались радикалы HO_2 известной концентрации, затем на них намораживались радикалы RO_2 . Концентрация последних в любой момент времени могла быть определена по разности суммарной концентрации радикалов HO_2 и RO_2 и первоначальной концентрации радикалов HO_2 . Во второй серии экспериментов накапливались сначала радикалы RO_2 и на них намораживались радикалы HO_2 . На рис. 2 представлены спектры радикалов HO_2 , RO_2 и суммы этих радикалов. Как видно из сравнения спектров радикалов HO_2 и RO_2 , точки I и II характерны для обоих типов радикалов. Проведя нулевую линию, введем обозначение h_1 и h_2 —высоты точек I и II. Было замечено, что отношение этих высот для радикалов $\text{HO}_2 \approx 2,3$, а для $\text{RO}_2 \approx 1,1$. В спектре, содержащем сумму гидроперекисных и алкилперекисных

радикалов, отношение $\frac{h_1}{h_2}$ меняется в зависимости от вклада каждого радикала в сумму. Все экспериментальные данные по определению процентного содержания радикалов RO_2 в суммарных спектрах в зависимости от отношения $\frac{h_1}{h_2}$ ложатся на одну прямую (рис. 3), которая может быть описана уравнением

$$\% RO_2 = (174,4 \pm 8,8) - 71,44 \frac{h_1}{h_2}$$

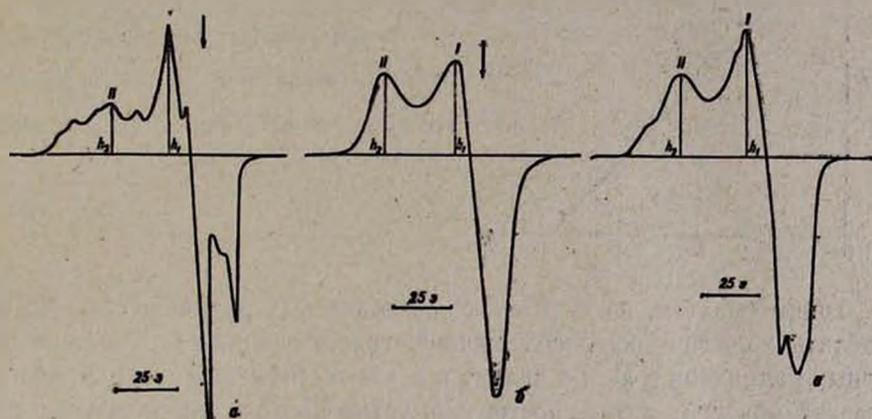


Рис. 2. Спектр ЭПР радикалов: а — HO_2 , б — RO_2 ; в — суммы этих радикалов.

Числовые коэффициенты уравнения были получены методом наименьших квадратов, а вычисленная средняя квадратичная ошибка измерения составляет 8,8%. Нами специально были записаны спектры низших перекисных радикалов типа CH_3O_2 и $C_2H_5O_2$. Было замечено, что на вид спектров этих радикалов очень сильно влияет наличие матрицы. Так, полученные при фотосенсибилизированном распаде ртути CH_3I и C_2H_5Br в присутствии кислорода спектры радикалов CH_3O_2 и $C_2H_5O_2$ имели вид симметричного синглета. При облучении тех же смесей в присутствии двуокиси углерода, являющейся, как известно, хорошей матрицей, получен спектр CH_3O_2 радикалов в виде типичной асимметричной линии, присущей перекисным радикалам, записанным в твердой фазе. Нами были изучены спектры и более сложных алкилперекисных радикалов, таких как радикалы $C_8H_{17}O_2$, $C_{10}H_{21}O_2$. Оказалось, что в спектрах этих радикалов сохраняется отношение $\frac{h_1}{h_2} \approx 1,1$.

Исследовались спектры, полученные другими авторами при изучении фотохимических и термических реакций окисления H_2 [1, 3] и различных углеводородов [4—7], а также спектры радикалов, полученных при распаде органических перекисей [8, 9] и перекиси водоро-

да [10]. Во всех подсчитанных нами спектрах радикалам RO_2 соответствовало $\frac{h_1}{h_2} \approx 1,1$, а HO_2 — $\frac{h_1}{h_2} \approx 2,3$.

Промежуточное значение $\left(1,1 < \frac{h_1}{h_2} < 2,3\right)$ свидетельствует о наличии в спектре суммы этих радикалов.

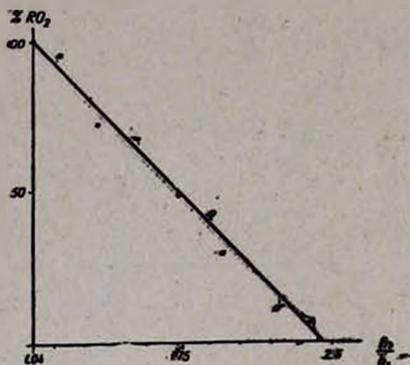


Рис. 3. Прямая, позволяющая определить по отношению $\frac{h_1}{h_2}$ количественное соотношение радикалов HO_2 и RO_2 в суммарном спектре.

Таким образом, по виду спектра перекисных радикалов можно определить количественное содержание гидропероксидных и алкилпероксидных радикалов в нем, а значит и в зоне газофазной реакции, что открывает большие возможности для установления механизмов этих реакций.

ՀԻՂՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԵՎ ԱԼԿԻԼՊԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՔԱՆԱԿԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԷՊՌ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԻ ՏԵՍՔԻՑ

Ե. Գ. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Ա. Ա. ՄՈՒՐԱԴԻԱՆ և Թ. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ

Առաջարկվում է հիդրոպերօքսիդ և ալկիլպերօքսիդ ռադիկալների բաժանման մեթոդ: Ստացված է հավասարում, որը թույլ է տալիս այդ ռադիկալների գոտարային էՊՌ ապեկտրի տեսքից որոշել նրանցից յուրաքանչյուրի քանակությունը:

A QUANTITATIVE DETERMINATION OF HYDROPEROXIDE AND ALKYLPEROXIDE RADICALS FROM THE APPEARANCE OF EPR SPECTRA

E. G. GHARIBIAN, A. A. MURADIAN and T. A. GHARIBIAN

A method of separation of hydroperoxide and alkylperoxide radicals was proposed. An equation was obtained which permits to determine the quantitative relation of these radicals from the appearance of their total EPR spectra.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1975.
2. M. Carlier, L.-R. Sochet, J. Chem. Phys., 5, 623 (1975).
3. Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 24, (1971).
4. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 178, 4 (1967).
5. К. Г. Газарян, Т. А. Гарибян, Р. Р. Григорян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 27, 5 (1974).
6. Е. М. Кегелян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 17, 4 (1976); Л. А. Хачатрян, Е. М. Кегелян, О. М. Ниазян, И. А. Варданян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 224, 6 (1975).
7. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниазян, ЖФХ, 51, 2 (1977).
8. Г. О. Багдасарян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 224, 2 (1976).
9. Г. О. Багдасарян, Э. Г. Саркисян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 234, 2 (1977).
10. Г. Л. Григорян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 235, 2 (1977).

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА С CF_3Br

Т. Г. МКРЯН, С. А. ЧОБАНЯН, Э. Н. САРКИСЯН и А. Н. БАРАТОВ

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 XI 1977

В струевых условиях методом ЭПР проведено количественное изучение реакции атомарного кислорода с трифторбромметаном. Атомы кислорода генерировались безэлектродным ВЧ разрядом в молекулярном кислороде, сильно разбавленном гелием (0,5% O_2 ; 99,5% He).

Получено следующее выражение для константы скорости реакции



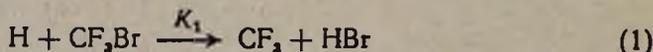
в температурном интервале 588—1081°K:

$$K_2 = (7,92 \pm 3,0) \cdot 10^{12} \exp(-9200 \mp 300/RT) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек.}$$

Рис. 2, библиографические ссылки 8.

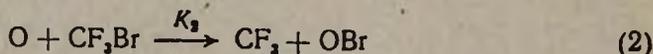
Ингибирующее действие трифторбромметана широко известно [1, 2]. Изучение его элементарных реакций с активными центрами—носителями цепей в процессах горения, представляет очевидный интерес.

Ранее нами было показано [3], что реакция этого соединения с атомарным водородом



приводящая к образованию малоактивного радикала CF_3 , достаточно быстра, $K_1 = 2,11 \cdot 10^{14} \exp(-5400/RT) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}$, и, по всей вероятности, является элементарным актом, ответственным за ингибирование в пламенах, развивающихся через H.

Однако в литературе [4, 5] имеются указания на то, что в определенных условиях ингибирующей стадией в пламенах может стать малоизученная реакция CF_3Br с атомарным кислородом



Для выяснения относительной роли реакций (1) и (2) в процессах ингибирования следовало иметь надежные данные по реакции (2). Согласно [6],

$$K = 9,0 \cdot 10^{13} \exp(-13500/RT) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек.}$$

В настоящей работе реакция (2) изучалась в струевых условиях при давлениях 1,18—3,47 тор и температурах 588—1081°K. Линейные

скорости струи составляли 5,1--24 м/сек, времена контакта $7,25 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}$ сек. Измерения проводились по описанной ранее методике [3] с применением ЭПР спектрометрии в качестве аналитического метода и безэлектродного ВЧ разряда в молекулярном кислороде, сильно разбавленном гелием (0,5% O_2 , 99,5% He), в качестве источника атомов O. Разбавленные гелием определенные количества CF_3Br помещивались к струе в начале реакционной зоны.

Создавались условия, при которых концентрация CF_3Br значительно превосходила концентрацию атомарного кислорода с тем, чтобы обеспечить протекание реакции по псевдопервому порядку. Как известно [7, 8], кинетика процесса в этом случае описывается уравнением

$$\ln \frac{(O)^{\circ}}{(O)} = [bK_2(\text{CF}_3\text{Br}) + K'_{\text{гет}}]t + B^I \quad (3)$$

где t — время реакции в зоне постоянной температуры, $(O)^{\circ}$ и (O) — концентрации атомарного кислорода в начале реакционной зоны и в резонаторе, соответственно, b — стехиометрический коэффициент, показывающий число расходуемых атомов O на каждую молекулу, CF_3Br , K_2 — константа скорости реакции (2).

Величина B^I учитывает расход атомарного кислорода в реакции с CF_3Br после выхода струи из зоны постоянной температуры. $K'_{\text{гет}}$ — эффективная константа скорости гетерогенной гибели атомов O на поверхности.

Для исключения из рабочей формулы величины $K'_{\text{гет}}$ в настоящей работе использован прием, заключающийся в том, что вместо чередования напуска в реакционный сосуд фреона и равного ему количества инертного газа варьируется только содержание фреона; суммарный поток газа через реактор поддерживается постоянным.

Записывая уравнение (3) для 2-х различных концентраций фреона и отнимая друг от друга получим

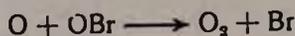
$$\ln \frac{(O)^{II}}{(O)^I} = bK_2[(\text{CF}_3\text{Br})^I - (\text{CF}_3\text{Br})^{II}]t + (K'_{\text{гет}} - K''_{\text{гет}})t + (B^I - B^{II}) \quad (4)$$

Легко создать условия, при которых зона с постоянной температурой заметно больше участка с переменной температурой. Поэтому разностью $(B^I - B^{II})$ можно пренебречь.

Если варьировать содержание фреона в области достаточно больших концентраций, то разностью $(K'_{\text{гет}} - K''_{\text{гет}})$ можно пренебречь по сравнению с величиной $bK_2 \cdot (\text{CF}_3\text{Br}^I - \text{CF}_3\text{Br}^{II})$, тогда из (4) имеем

$$\ln \frac{(O)^{II}}{(O)^I} = bK_2[(\text{CF}_3\text{Br})^I - (\text{CF}_3\text{Br})^{II}] \cdot t. \quad (5)$$

Коэффициент b , по данным хроматографического анализа, принят равным 3 из-за следующих за (2) быстрых реакций



Условие $[\text{CF}_3\text{Br}] \gg 0$ выполнялось вводом в реакционную зону CF_3Br в концентрациях, в среднем превышающих концентрацию атомарного кислорода на два порядка.

При использовании уравнения (5) относительные концентрации атомов O заменялись площадями сигналов ЭПР атомарного кислорода. Глубину протекания реакции варьировали изменением как концентрации CF_3Br , так и давления в реакционной зоне при неизменном объемном потоке смеси.

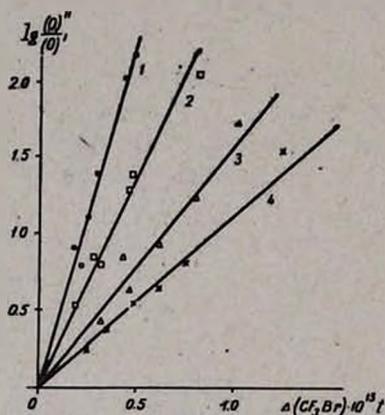


Рис. 1. Зависимость $\ln \frac{(\text{O})^{\text{II}}}{(\text{O})^{\text{I}}}$ от $\Delta(\text{CF}_3\text{Br}) \cdot t$ при температурах ($^{\circ}\text{K}$):
1 — 1081, 2 — 903, 3 — 869, 4 — 803.

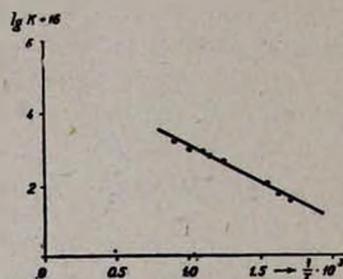


Рис. 2. Зависимость $\lg K$ от $\frac{1}{T}$.

Данные обрабатывались методом наименьших квадратов. На рис. 1 представлена прямолинейная зависимость $\ln \frac{(\text{O})^{\text{II}}}{(\text{O})^{\text{I}}}$ от $\Delta(\text{CF}_3\text{Br})t$ для нескольких температур, на рис. 2 — зависимость константы скорости реакции (2) от температуры в аррениусовских координатах.

Из этой зависимости получено следующее выражение константы скорости реакции (2)

$$K_2 = (7,92 \pm 3,0) \cdot 10^{18} \exp(-9200 \pm 300/RT) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек.}$$

Отношение констант $\frac{K_1}{K_2}$ при 1000°K , по нашим данным, равно ~ 200 , а при 500°K ~ 1000 . Отсюда следует, что в обычных условиях пламен и особенно в практических задачах предотвращения воспламенения во-

дорода и углеводородов (низкие температуры) ингибирующее действие CF₃Br действительно связано с реакцией (1).

Тем не менее, роль реакции (2) в ингибировании может стать заметной в тех случаях, когда CF₃Br добавляется в зоны пламен, крайне бедных горючим, т. е. когда основным активным центром становится атомарный кислород.

ԱՏՈՄԱՐ ԹԹՎԱՅԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
CF₃Br-ի ՀեՑ

Յ. Գ. ՄԿՐՅԱՆ, Ս. Ա. ՉՈՐԱՆՅԱՆ, Է. Ն. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ա. Ն. ԲԱՐԱՏՈՎ

ԷՊՌ մեթոդով շիթային պայմաններում կատարված է ատոմար թթվածնի և CF₃Br-ի փոխազդեցության բանակական ուսումնասիրությունը:

Որպես թթվածնի ատոմների աղբյուր օգտագործվել է բարձր հաճախականության անէլեկտրոդ պարպումը մոլեկուլյար թթվածնի և հելիումի խիստ նոսրացված (0,5% O₂; 99,5% He) խառնուրդում:

Զերմաստիճանային 588°—1081°K տիրույթում ստացված է O+CF₃Br ռեակցիայի արագության հաստատունի հետևյալ արտահայտությունը՝

$$K_2 = (7,92 \pm 3,0) \cdot 10^{12} \exp(-9200 \pm 300/RT) \text{ սմ}^3 \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{վրկ}^{-1}$$

INVESTIGATION OF THE REACTION OF ATOMIC OXYGEN
WITH CF₃Br

T. G. MKRIAN, S. A. CHOBANIAN, E. N. SARKISSIAN and A. N. BARATOV

The rate constant of the reaction of oxygen atoms with CF₃Br was measured at low pressures in a heated discharge-flow reactor at a temperature interval of 588—1081°K. The oxygen concentration was followed by an ESR spectrometre. The reaction dynamics fits an Arrhenius plot with $A = (7.92 \pm 3.0) \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ and $E = 9.2 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. C. Biorci, C. P. Lazzara, J. F. Papp, XIV Intern. Symp. on Comb. (Comb. Inst.), Pittsburgh, 1973, p. 337.
2. A. N. Baratov, F. A. Karagulov, V. I. Makeev, Comb. Explos. Shock Waves, 6, 15 (1970).
3. Կ. Ա. Աբրամյան, Ջ. Ն. Տարկիսյան, Ա. Ն. Բարատով, Վ. Վ. Ազատյան, Լ. Կ. Սարգսյան, Մատ. IV Всесоюзн. научно-практич. конф., М., 1975, стр. 71.
4. E. C. Cretz, J. Res. Nat. Bur. Stand., A74, 521 (1970).
5. E. C. Cretz, J. Chromatogr. Sci., 10, 168 (1972).
6. T. C. Frankevlch, F. W. Williams, R. G. Gann, J. Chem. Phys., 61, 402 (1974).
7. A. A. Westenberg, N de Haaz, J. Chem. Phys., 48, 490 (1967).
8. Վ. Վ. Ազատյան, ДАН СССР, 203, 137 (1972).

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ
ОКИСЛЕНИЯ CH_2O И МАСС-СПЕКТР
НАДМУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

Э. Г. САРКИСЯН и Р. Т. МАЛЕХАСЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР; Ереван

Поступило 26 I 1977

Проведен масс-спектрометрический анализ продуктов окисления формальдегида. Показано, что при взаимодействии CH_2O и H_2O_2 вне реакционной зоны образуется ряд веществ, имеющих большие молекулярные веса. Снят также масс-спектр синтезированной надмуравьиной кислоты.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 5.

В работе [1] химическими методами анализа было установлено, что органическая перекись, обнаруженная при низкотемпературном окислении формальдегида, не является надмуравьиной кислотой, а скорее всего образуется при взаимодействии непрореагировавшего формальдегида с перекисью водорода вне реакционной зоны. Однако в работах [2—4] с помощью масс-спектрометра были обнаружены небольшие пики с m/e 60—62, которые были отнесены к надмуравьиной кислоте. Поэтому представлял интерес более подробный масс-спектральный анализ продуктов низкотемпературного окисления формальдегида для выяснения природы этих пиков.

В данной работе масс-спектральному анализу подвергались продукты окисления формальдегида в кварцевом реакторе ($l=17$ см, $d=1$ см), обработанном борной кислотой при атмосферном давлении. Концентрация CH_2O в воздушной смеси составляла 30% при 350, 375 и 1,5% при 550°. Смесь продуктов окисления была накоплена в течение 1 часа в переносной ловушке масс-спектрометра, помещенной в сухой лед. Масс-спектр, снятый на масс-спектрометре МХ-1303 при энергии электронов 60 эВ, представлен на рис. 1.

Как видно из рисунка, характерными являются пики с массами 26, 27, 29—31, 34, 38—39, 41—46, 59—60, 61 и 72—75. Для уточнения пиков с большими m/e (58—61, 72—75) в качестве репера были использованы ацетон, уксусная кислота и криптон. Проведенный детальный масс-спектральный анализ показал, что в анализируемом образце присутствуют H_2O , CO_2 , CH_2O ; H_2O_2 , CH_3OH , CO , следы HCOOH и, по крайней мере, два различных неидентифицированных органических соединения. Одно из них имеет пик,

равный 60 m/e , т. е. является соединением типа $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ или $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$. Масс-спектр его представлен на рис. 2. Другое соединение с молекулярным весом 74 возможно является $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ или $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Как показал масс-спектральный анализ, это вещество имеет очень высокую упругость насыщенных паров и быстро улетучивается с исчезновением соответствующих пиков из спектра, что дает возможность разделить спектры двух указанных соединений. Потенциал его ионизации оказался в пределах $J_0 \leq J \leq 13$ эв, т. е. $12,1 \text{ эв} \leq J \leq 13 \text{ эв}$. В масс-спектре основным пиком является 59 m/e . Если при термическом распаде этого соединения удастся обнаружить увеличение пика с m/e 59, то его можно приписать радикалам типа $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ или $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ с 59 m/e [5]. С этой целью при энергии ионизирующих электронов, равной 13,5 эв, производился прогрев напускаемого образца в специальном проточном реакторе, предназначенном для обнаружения радикалов. Отношение интенсивностей ионов с m/e 74 и 59 с прогревом изменилось от 0,5 до 1, что и должно было иметь место при наличии радикалов. Однако эти результаты были получены без применения электронного умножителя и поэтому необходимы дальнейшие исследования.

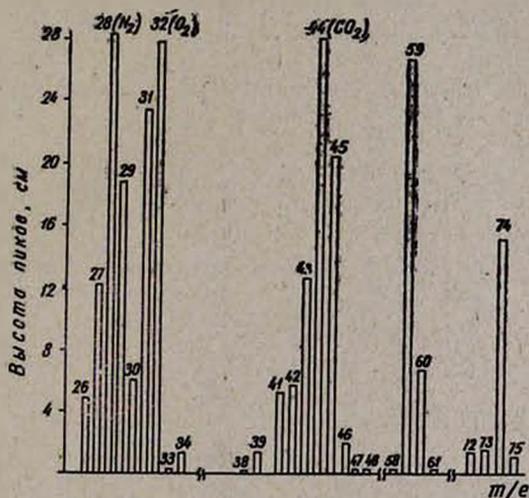


Рис. 1. Масс-спектр продуктов реакции окисления формальдегида при 375°C.

Для проверки предположения о том, что вышеуказанные соединения не являются продуктами реакции, а образуются вне реакционной зоны при взаимодействии формальдегида с перекисью водорода, были сняты в отдельности спектры растворенного в воде формальдегида и перекиси водорода, а потом были смешаны CH_2O , H_2O и H_2O_2 в количествах, накапливаемых после реактора, $[\text{CH}_2\text{O}] = 1,4 \cdot 10^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 1,4 \cdot 10^{-1}$ и $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,4 \cdot 10^{-3}$ моль/см³. Растворы выдерживались при комнатной температуре в течение часа, за-

тем анализировались. Как видно из рис. 3, масс-спектры этой смеси и продукта реакции не отличаются друг от друга, следовательно вещества, имеющие молекулярные пики 60 и 74, а также пики CH_3OH и с m/e 26, 27, 61 и 64, не связаны с реакцией окисления формальдегида, а являются результатом вторичных процессов, протекающих в конденсационной фазе между CH_2O и H_2O_2 .

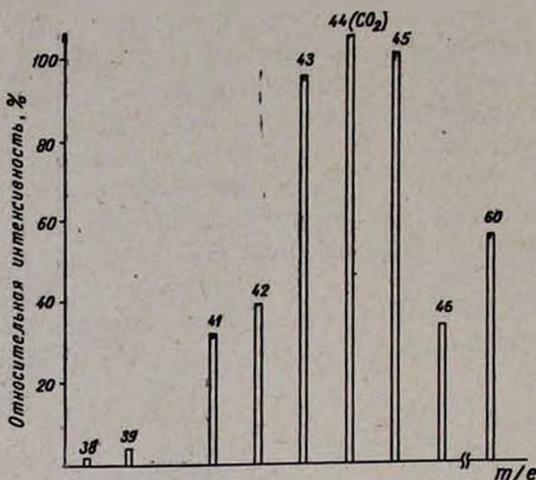


Рис. 2. Масс-спектр вещества с молекулярным весом 60.

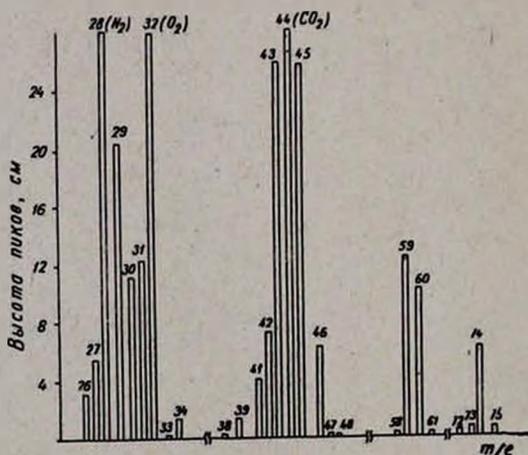


Рис. 3. Масс-спектр смеси CH_2O и H_2O_2 .

Для выяснения того можно ли приписать пик с m/e 62, обнаруженной ранее в [2—4] надмуравьиной кислоте, нами был снят ее масс-спектр. HCO_2H синтезировалась по методу [6] из HCOOH с добавлением H_2O_2 и незначительного количества H_2SO_4 . Для идентификации спектра надмуравьиной кислоты предварительно был снят спектр муравьиной кислоты. Масс-спектр пробы, содержащей HCO_2H , приве-

ден на рис. 4. Как видно из рисунка, в масс-спектре надмуравьиной кислоты молекулярный пик с m/e 62 отсутствует. В нем имеются большой пик с m/e 60 и незначительный с m/e 61, отношение которых составляет 20. Остальные основные пики в масс-спектре HCO_3H совпадают по массе с пиками, присущими муравьиной кислоте и лишь пик с m/e 13 полностью относится только к муравьиной кислоте. Используя высоту этого пика, удалось разделить масс-спектры надкислоты и HCOOH . В таблице приведен масс-спектр надмуравьиной кислоты. Как видим, отношение пиков с m/e 45 и 60 составляет 19, а продуктов окисления CH_2O и смеси $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \cong 2$.

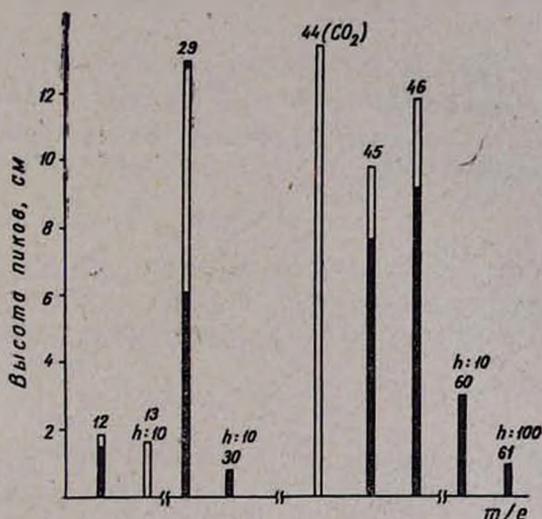


Рис. 4. Масс-спектр муравьиной и надмуравьиной (штрихами) кислот.

Уменьшение пика с m/e 60 и увеличение пика с m/e 44 (CO_2) со временем согласуются с наблюдением [1], что надмуравьиная кислота при низких температурах (35°C) очень быстро разлагается по реакции $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

Таблица
Масс-спектр надмуравьиной кислоты

m/e	Тип пика	Процентное соотношение пиков
12	C	16
29	HCO	64,3
30	HCOH	2
45	HCOO	83
46	HCOOH	100
60	COOO	4,4
61	HCOOO	0,22

Таким образом, обнаружение масс в диапазоне 60—62 m/e не может служить основанием для утверждения о наличии надмуравьиной кислоты при окислении формальдегида, кроме того, по данным [7, 8], органические надкислоты трудно обнаружить масс-спектрически по молекулярному пику из-за их нестабильности.

CH_2O -ի օքսիդացման վերջնական փուլի մասնալուծիչի
 մասս-սպեկտրոմետրիկական անալիզը
 եւ Գերմոնիումի մասս-սպեկտրոմետրիկական անալիզը

Է. Գ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ռ. Տ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ

Կատարվել է ֆորմալդեհիդի օքսիդացման վերջնական փուլի մասնալուծիչի մասս-սպեկտրոմետրիկական անալիզը: Ցույց է տրվել, որ ռեակցիոն տիրույթից դուրս CH_2O -ի և H_2O_2 -ի փոխազդեցության հետևանքով առաջանում են մի շարք միացություններ: Հանվել է նաև գերմոնիումի մասս-սպեկտրոմետրիկական անալիզը:

A DETAILED MASS-SPECTROMETRIC ANALYSIS OF THE OXIDATION PRODUCTS OF FORMALDEHYDE AND MASS-SPECTRUM OF PERFORMIC ACID

E. G. SARKISSIAN and R. T. MALKHASSIAN

A detailed mass-spectrometric analysis of the oxidation products of formaldehyde has been carried out. It has been shown that performic acid is not formed during the oxidation of formaldehyde. As a result of the interaction of CH_2O and H_2O_2 outside the reaction region substances with $m/e = 60$ and $m/e = 74$ are formed. A mass spectral analysis of performic acid has been carried out too.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Саркисян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 20, 981 (1976).
2. M. Sheer, V-th Int. Symp. of Comb., London, 1955, p. 435.
3. J. M. Nau, K. Hessam, Com. and Flame, 16, 237 (1971).
4. И. А. Варданян, Р. В. Паронян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 23, 947 (1970).
5. Успехи масс-спектрометрии, под ред. В. Л. Тальрозе и Е. Л. Франкович, ИЛ, М., 1963, стр. 272.
6. C. A. McDowell, J. H. Thomas, J. Chem. Phys., 17, 587 (1949).
7. J. N. Bradley, G. A. Jones, G. Skirrow, C. F. H. Tipper, X-th Sympos. on Comb., Cambridge, 1965, p. 139.
8. L. P. Blanchard, J. B. Farmer, C. Quillet, Can. J. Chem., 35, 115 (1957).

УСЛОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ НАЗВАНИЙ НЕКОТОРЫХ ЖУРНАЛОВ И СПРАВОЧНИКОВ

Агрохимия	Агрохим.
Азербайджанский химический журнал	Азерб. хим. ж.
Армянский химический журнал	Арм. хим. ж.
Биохимия	Биохим.
Бюллетень изобретений	Бюлл. изобр.
Высокомолекулярные соединения	Высокомол. соед.
Доклады Академии наук СССР	ДАН СССР
Доклады Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР	ДАН АрмССР
Журнал аналитической химии	ЖАХ
Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева	ЖВХО
Журнал неорганической химии	ЖНХ
Журнал общей химии	ЖОХ
Журнал органической химии	ЖОрХ
Журнал прикладной химии	ЖПХ
Журнал структурной химии	ЖСХ
Журнал физической химии	ЖФХ
Журнал химической промышленности	Ж. хим. пром.
Заводская лаборатория	Зав. лаб.
Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук	Изв. АН СССР, ОХН
Известия Академии наук СССР, серия химических наук	Изв. АН СССР, ХН
Известия Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР, серия химических наук	Изв. АН АрмССР, ХН
Известия высшей школы	Изв. ВШ
Кинетика и катализ	Кин. и кат.
Коллоидный журнал	Колл. ж.
Нефтехимия	Нефтехим.
Реферативный журнал „Химия“	РЖХ
Сборник „Органические реакции“	Орг. реакции
Синтезы гетероциклических соединений	Синт. гетер. соед.
Синтезы органических препаратов	Синт. орг. преп.
Словарь органических соединений	Словарь орг. соед.
Синтетический каучук	Синт. кауч.
Теоретическая и экспериментальная химия	ТЭХ
Украинский химический журнал	Укр. хим. ж.
Успехи химии	Усп. хим.
Ученые записки государственных университетов, например, Московского	Уч. зап. МГУ
Химико-фармацевтический журнал	Хим.-фарм. ж.
Химическая промышленность	Хим. пром
Химия гетероциклических соединений	ХГС
Химия природных соединений	ХПС

- Acta Chemica Scandinavica
 Analytical Chemistry
 Angewandte Chemie
 Angewandte Chemie, International Edition
 Annales de chimie (Paris)
 Annali di chimica (Rome)
 Australian Journal of Chemistry
 Bellstein's Handbuch der organischen Chemie
 Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft
 Biochemical Journal
 Biochemische Zeitschrift
 Bulletin des la société chimiques Belges
 Bulletin de la société chimique de France
 Bulletin of the Chemical Society of Japan
 Canadian Journal of Chemistry
 Chemical Abstracts
 Chemical Reviews
 Chemical Communications
 Chemische Berichte
 Chemisches Zentralblatt
 Collection of the Czechoslovak Chemical Communi-
 cations
 Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'Aca-
 demie des Sciences
 Gazzetta chimica italiana
 Helvetica Chimica Acta
 Indian Journal of Chemistry
 Industrial and Engineering Chemistry
 Journal of the American Chemical Society
 Journal of Biological Chemistry
 Journal of Chemical Education
 Journal of Chemical Physics
 Journal de chimie physique
 Journal of the Chemical Society (London)
 Journal of the Electrochemical Society
 Journal of the Heterocyclic Chemistry
 Journal of the Indian Chemical Society
 Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry
 Journal of Organic Chemistry
 Journal of Organometallic Chemistry
 Journal of Physical Chemistry
 Journal of Polymer Science
 Journal für praktische Chemie
 Justus Liebig's Annalen der Chemie
 Makromolekulare Chemie
 Monatshefte für Chemie
 Nature (London)
 Naturwissenschaften
 Proceedings of Chemical Society
 Proceedings of the Royal Society (London)
 Quarterly Reviews (London)
 Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
 Roczniki Chemii
 Tetrahedron
- Acta Chem. Scand.
 Anal. Chem.
 Angew. Chem.
 Angew. Chem. Int. Ed.
 Ann. chim.
 Ann. chim. (Rome)
 Austral. J. Chem.
 Bellst.
 Ber.
 Biochem. J.
 Biochem. Z.
 Bull. soc. chim. Belg.
 Bull. soc. chim. France
 Bull. Chem. Soc. Japan
 Can. J. Chem.
 C. A.
 Chem. Rev.
 Chem. Commun.
 Chem. Ber.
 C.
 Coll.
 C. r.
 Gazz. chim. Ital.
 Helv. Chim. Acta
 Indian J. Chem.
 Ind. Eng. Chem.
 J. Am. Chem. Soc.
 J. Biol. Chem.
 J. Chem. Educ.
 J. Chem. Phys.
 J. chim. phys.
 J. Chem. Soc.
 J. Electrochem. Soc.
 J. Heterocycl. Chem.
 J. Indian Chem. Soc.
 J. Inorg. Nucl. Chem.
 J. Org. Chem.
 J. Organomet. Chem
 J. Phys. Chem.
 J. Pol. Sci.
 J. pr. Chem.
 Lieb. Ann.
 Makromol. Chem.
 Monatsh.
 Nature
 Naturwiss.
 Proc. Chem. Soc.
 Proc. Roy Soc.
 Quart. Rev.
 Rec. trav. chim.
 Roczn. chem.
 Tetrah.

Tetrahedron Letters	Tetrah. Let.
Transactions of the Faraday Society	Trans. Far. Soc.
Zeitschrift für analytische Chemie „Fresenius“	Z. anal. Chem.
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie	Z. anorg. Chem.
Zeitschrift für Chemie	Z. Chem.
Zeitschrift für Elektrochemie	Z. Elektrochem.
Zeitschrift für Naturforschung	Z. Naturf.
Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig)	Z. phys. Chem. (Leipzig)
Zeitschrift für physiologische Chemie, Hoppe—Seylers	Z. physiol. Chem.