ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXIV, № 12, 1981

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.12+541.127+541.138.86

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПРИМЕСЕЙ НА КИНЕТИКУ ГЕТЕРОГЕННО-РАДИКАЛЬНОГО РАСПАДА H_2O_2

Л. А. ВАРТИКЯН, Г. Л. ГРИГОРЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 VII 1981

Исследовано влияние поверхности реактора и примесей в H_2O_2 на закономерности гетерогенно-радикального распада паров H_2O_2. Показано, что подбором соответствующих условий эксперимента можно резко увеличить выход радикалов HO_2 в газовую фазу.

Рис. 2, библ. ссылок 8.

При изучении закономерностей гетерогенно-радикального распада паров H_2O_2 нами обнаружено, что присутствие небольших количеств надуксусной и надпропионовой кислот, практически не влияя на процент превращения H_2O_2, сильно увеличивает эффективность перехода радикалов HO_2 с поверхности в газовую фазу. Отметим, что в отсутствие H_2O_2 в условиях наших экспериментов распад самих указанных надкислот практически не приводит к образованию радикалов.

С точки зрения применения гетерогенного распада H_2O_2 в качестве источника радикалов для инициирования цепных газофазных процессов несомненный интерес представляет изучение кинетических закономерностей образования радикалов HO_2 как при распаде чистой перекиси водорода, так и в присутствии в ней различных примесей.

В наших опытах использовались перекись, полученная электрохимическим методом [1], марки «ос. ч.» («электрохимическая» перекись) без примесей органических соединений, и перекись водорода, полученная промышленным методом окисления изопропилового спирта [2] («изопропиловая» перекись), содержащая уксусную кислоту, ацетон, изопропиловый спирт. Выбор последней обуславливался тем, что присутствующая в ней CH_3CO_2H, реагируя с H_2O_2, приводит к образованию CH_3CO_3H по реакции

$$CH_3CO_2H + H_2O_2 \rightleftharpoons CH_3CO_3H + H_2O$$

Из литературных данных [3, 4, 5] известно, что поверхность стекла, обработанная борной кислотой, отличается от необработанной большей инертностью, и в результате на ней меньше скорость распада перекиси водорода и весьма мала гибель радикалов HO_2.

В данной работе изучены закономерности распада H_2O_2 в реакторе, обработанном борной кислотой. Как и в [6, 7], опыты проводились на стеклянной вакуумно-струевой установке. Реактором служила цилиндрическая трубка из молибденового стекла ($l=1$ *см*, $d=0{,}7$ *см*), заполненная палочками из материала реактора. При этом величина рабочей поверхности составила 7,3 *см*^{2}, а свободный объем—0,14 *см*^{3} $\left(\frac{S}{V}=\right.$ $\left.= 52\ см^{-1}\right)$. Через жидкую концентрированную перекись водорода (>98%) пропускался газ-носитель CO_2, после чего смесь с заданной скоростью поступала в реактор. Давление в реакторе при различных содержаниях H_2O_2 поддерживалось постоянным с помощью газ-носителя и составляло 3 *тор*. Для регистрации радикалов небольшая часть струи через щель ($d\sim 0{,}1$ *мм*) направлялась в узел вымораживания, расположенный в резонаторе ЭПР спектрометра.

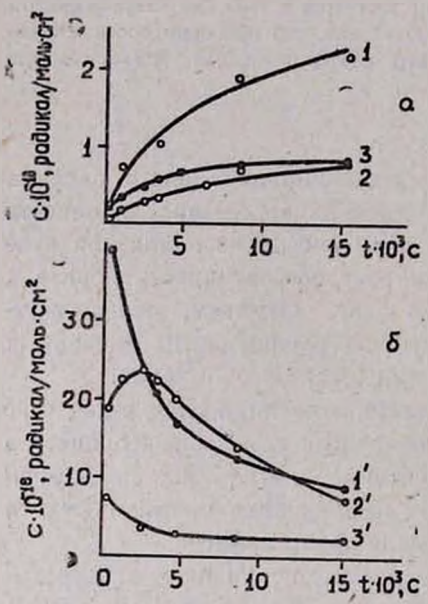

Рис. 1. Кинетические кривые накопления радикалов HO_2 для смеси I H_2O_2 + + 2M, при температуре реактора 400°С, (а) — „электрохимическая" перекись, (б) — „изопропиловая" перекись, 1, 1′—M=CO_2; 2, 2′ — M=H_2O, 3, 3′ — M=O_2.

На рис. 1 (крив. 1 и 1′) представлены кинетические кривые накопления радикалов HO_2, образующиеся при распаде паров «электрохимической» и «изопропиловой» перекисей, соответственно. Как видим, в последнем случае концентрация радикалов в изучаемой области времен контакта непрерывно уменьшается, в то время как для «электрохимической» перекиси растет. Вместе с тем значения концентраций радикалов для «изопропиловой» перекиси значительно выше, особенно в области малых времен контакта.

В [7] было показано, что продукты реакции распада «изопропиловой» перекиси (вода и кислород) меняют состояние поверхности реактора, изготовленного из молибденового стекла, в результате чего изменяется как выход радикалов HO_2, так и закономерности расходования H_2O_2.

Кривыми 2,2′ и 3,3′ представлено влияние добавок H_2O и O_2 на кинетику накопления радикалов HO_2 при распаде соответственно паров «электрохимической» и «изопропиловой» перекисей на поверхности молибденового стекла, обработанного борной кислотой. Из сравнения видно, что вода и кислород, как и в случае поверхности молибденового стекла, влияют на процесс, приводя к уменьшению выхода радикалов.

Уменьшение концентрации HO_2 в случае добавок O_2, как показывают наши опыты, связано с значительным ухудшением условий стабилизации радикалов HO_2. Влияние H_2O и O_2 на процесс распада H_2O_2 было наблюдено и при других парциальных давлениях H_2O_2 и температурах. Оно оказалось аналогичным результатам, представленным на рис. 1.

Несмотря на значительные отличия в кинетике накопления HO_2 между «электрохимической» и «изопропиловой» перекисями, закономерности расходования H_2O_2 оказались одинаковыми.

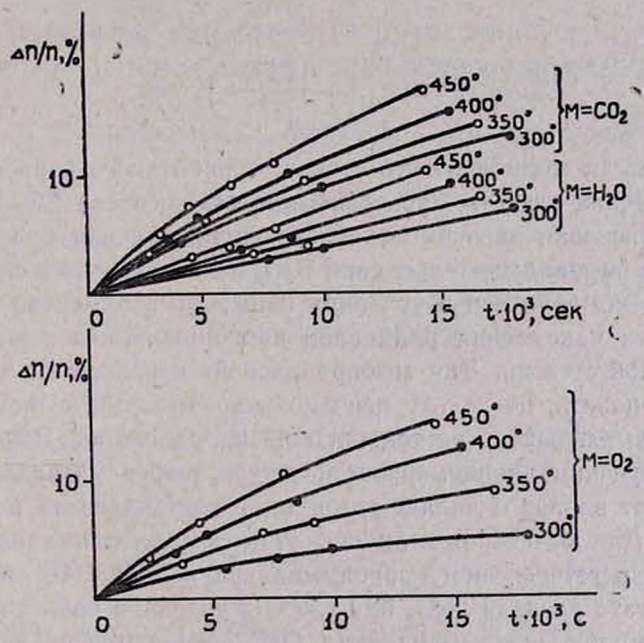

Рис. 2. Кинетические кривые расходования H_2O_2 для смеси $1H_2O_2 + 2M$.

На рис. 2 представлены кривые расходования H_2O_2 при различных температурах реактора, когда носителями являются CO_2, H_2O и O_2. Как видим, продукты реакции (вода и кислород) уменьшают процент расходования H_2O_2. Эффективная энергия активации, рассчитанная по начальным участкам кинетических кривых, оказалась равной в случае до-

бавок $CO_2 \sim 12{,}6$ *кДж/моль*, а для добавок воды и кислорода $\sim 14{,}7$ и ~ 25 *кДж/моль*, соответственно.

Сравнение результатов, полученных по расходованию H_2O_2, показало, что в области высоких температур (400—450°С) количество распавшейся H_2O_2 на поверхности молибденового стекла, обработанного реакцией [7], больше, чем на той же поверхности, обработанной борной кислотой, а в области низких температур (300—350°С)—наоборот. Существенная разница наблюдается и для энергий активаций. Так, для добавок CO_2 и O_2 в случае поверхности молибденового стекла, обработанного реакцией, значение энергии активации равно $\sim 58{,}8$, а для добавок воды— $\sim 50{,}4$ *кДж/моль*.

Эксперименты показали, что, независимо от рода поверхности реактора и присутствующих в перекиси примесей в изучаемом интервале температур (250—450°С) и давлений паров H_2O_2 (0,5—2 *тор*), максимальные скорости расходования H_2O_2 пропорциональны давлению H_2O_2 в первой степени. При этом эффективная константа скорости расходования H_2O_2 оказалась равной для поверхности молибденового стекла, обработанного реакцией

$$K_{эф} \approx 5 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{58800}{RT}\right), \ сек^{-1}$$

и

$$K_{эф} \approx 10^2 \cdot \exp\left(-\frac{12600}{RT}\right), \ сек^{-1}$$

для поверхности молибденового стекла, обработаного борной кислотой. В обоих случаях расчеты проведены при газ-носителе CO_2.

При выяснении зависимости скорости накопления радикалов HO_2 от величины парциального давления H_2O_2 оказалось, что в случае «электрохимической» перекиси в условиях наших экспериментов максимальные скорости накопления радикалов пропорциональны концентрации H_2O_2 в первой степени. Для «изопропиловой» перекиси эту зависимость трудно установить, поскольку невозможно определить истинные значения максимальных скоростей накопления радикалов HO_2.

При изучении закономерностей гетерогенного распада перекиси всегда встает вопрос о вкладе гомогенной составляющей реакции распада H_2O_2. Для выяснения величины этого вклада сопоставим скорости гомогенного и гетерогенного зарождения радикалов HO_2, образующихся в результате распада H_2O_2 при 450°С в условиях наших экспериментов. Примем, что каждый радикал OH, появляющийся в гомогенной реакции $H_2O_2 + M = 2OH + M$, тут же вступает в реакцию $OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$, т. е.

$$\left(\frac{d[HO_2]}{dt}\right)_{max} = 2K[H_2O_2][M]$$

Возьмем для K ее максимальное значение

$$K = 6{,}9 \cdot 10^{-6{,}5} \cdot e^{-\frac{194460}{RT}},\ см^3/част \cdot с\ [8],$$

а для $P_{H_2O_2} = 1{,}5\ тор$ и $P_M = 1{,}5\ тор$. Тогда

$$\frac{d[HO_2]}{dt} = 2 \cdot 6{,}9 \cdot 10^{-6{,}5} \cdot e^{-\frac{194460}{RT}} (2 \cdot 10^{16})^2 \approx 16 \cdot 10^{12}\ част/см^3 \cdot с$$

В наших условиях максимальная скорость накопления радикалов HO_2 в газовой фазе в результате распада H_2O_2 при 450°С равна (газноситель CO_2) $\approx 8 \cdot 10^{14}\ част/см^3 \cdot с$, т. е. гомогенная составляющая не превышает 2%. Таким образом, в условиях наших опытов можно пренебречь вкладом гомогенного распада перекиси и рассматривать реакцию как чисто гетерогенную.

Из приведенных исследований следует, что в процессе гетерогенного распада H_2O_2 добавкой небольших количеств определенных веществ в концентрированой перекиси водорода и подбором соответствующих условий эксперимента (поверхность, время контакта, $P_{H_2O_2}$ и др.) можно регулировать выход радикалов в газовую фазу.

ՄԱԿԵՐԵՍԻ ԵՎ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ H_2O_2-Ի ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Լ. Ա. ՎԱՐՏԻԿՅԱՆ, Դ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ջրածնի գերօքսիդի մեջ եղած խառնուրդների և ռեակցիոն անոթի պատերի աղդեցությունը H_2O_2-ի հետերոգեն ռադիկալային քայքայման օրինաչափությունների վրա։ Ցույց է տրվել, որ փորձի պայմանների համապատասխան ընտրությամբ կարելի է զգալիորեն մեծացնել մակերեսից գաղային ծավալ դուրս եկող HO_2 ռադիկալների ելքը։

THE INFLUENCE OF SURFACE AND ADMIXTURES ON THE KINETICS OF HETEROGENEOUS RADICAL DECOMPOSITION OF H_2O_2

L. A. VARTIKIAN, G. Z. GRIGORIAN and A. B. NALBANDIAN

The influence of the reactor surface and admixtures in H_2O_2 on the heterogeneous radical decomposition of H_2O_2 has been investigated. It has been shown that it is possible to increase significantly the yield of HO_2 radicals imerging into the gasphase volume from the surface by selecting the corresponding experimental conditions.

ЛИТЕРАТУРА

1. *У. Шамб, Ч. Сеттерфилд, Р. Вентворс,* Перекись водорода, ИЛ, М., 1958, стр. 114.
2. *Л. П. Сельтина, Н. Н. Кочетов, Ю. Д. Гусев,* Сб. статей «Производство перекиси водорода жидкофазным окислением изопропилового спирта», вып. 2, Л., 1978, стр. 16—19.
3. *R. R. Baldwin, L. Mayor, P. Doran,* Trans. Far. Soc., 56, 103 (1960).
4. *D. E. Hoare. C. B. Peacock, G. R. O. Ruxton,* Trans. Far. Soc., 63, 2498 (1967).
5. *J. A. Vardanyan, G. A. Cachoyan, A. B. Nalbandyan,* Comb. and Flame, 17, 315 (1971).
6. *Л. А. Вартикян, Г. Л. Григорян, А. Б. Налбандян,* ДАН СССР, 254, 914 (1980).
7. *Л. А. Вартикян, Г. Л. Григорян, А. Б. Налбандян,* ДАН СССР, 257, 664 (1981).
8. *А. Б. Налбандян, А. А. Манташян,* Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1975, стр. 243.