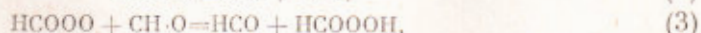
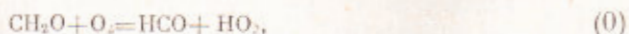


И. А. ВАРДАНИН, Г. А. САЧЯН, академик АН АрмССР А. Б. НАЛБАНДЯН

ОБНАРУЖЕНИЕ РАДИКАЛОВ HO_2 В РЕАКЦИИ МЕДЛЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Формальдегид является одним из промежуточных продуктов окисления углеводородов и главным промежуточным продуктом в реакции окисления метана. Он отвечает за разветвление цепи в этой реакции. В связи с этим исследование детального механизма окисления формальдегида представляет существенное значение для понимания механизма более сложной реакции окисления метана.

Как все цепные реакции, окисление формальдегида весьма чувствительно к природе и состоянию стенок реакционного сосуда. В работах Маркевича (1-3), а затем Норриша (4) это обстоятельство продемонстрировано весьма наглядно. Работая при сравнительно низкой температуре в струе, при продолжительности контакта, составляющем минуты, или в статике, эти авторы показали, что в чистых сосудах, обработанных самой реакцией, процесс протекает с автоускорением. В ходе окисления образуются значительные количества перекиси водорода. В сосуде, обработанном тетраборатом калия (2), реакция с самого начала протекает с постоянной скоростью и перекись водорода в продуктах реакции отсутствует. Недавно нами (5, 6) было найдено, что при проведении реакции при более высоких температурах в струе, когда контакт длится сотые и десятые доли секунды, в сосуде, обработанном борной кислотой, реакция, как и в чистом сосуде, но с гораздо с большей скоростью, протекает с автоускорением и промежуточными продуктами являются H_2O_2 и СНОООН . В таком же сосуде, обработанном тетраборатом калия или бромистым калием, промежуточные продукты отсутствуют и реакция с самого начала до значительных глубин превращения формальдегида протекает с постоянной скоростью. Кинетические кривые имеют вид, который характерен для реакции с неразветвленными цепями (7). Обнаружение значительных количеств перекиси водорода в сосуде, обработанном борной кислотой, связывается с реакцией перекисного радикала HO_2 с формальдегидом. На основании работы (8), подтвержденной (9-11), предполагается, что перекись водорода слабо разлагается на поверхности, покрытой B_2O_3 . Отсюда сделано заключение о чрезвычайно малой вероятности гибели HO_2 на этой поверхности. На основании исследований по окислению формальдегида, рассмотренных выше и других (12), в настоящее время для реакции окисления формальдегида, протекающей с автоускорением с образованием промежуточных продуктов H_2O_2 и СНОООН , предполагается следующий цепной механизм окисления:



В схеме автоускорение связывается с реакцией (6).

При высоких температурах ($T > 500^\circ \text{C}$) ведущим цепь радикалом, по-видимому, должен быть HO_2 , так как в результате быстрых реакций (1) и (2) радикал HCO переходит в HO_2 . В условиях высоких температур можно думать, что стационарная концентрация радикалов HCOOO будет значительно меньше концентрации радикалов HO_2 . Реакция HO_2 с формальдегидом, очевидно, будет иметь энергию активации, заметно превышающую энергию активации реакции (1).

С целью проверки отдельных стадий приведенной схемы и обнаружения радикалов, ведущих реакцию, мы применили разработанный в лаборатории новый принцип, позволяющий обнаружить радикалы, участвующие в развитии медленных газовых реакций.

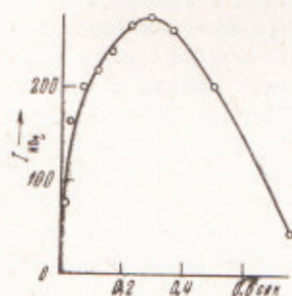


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика накопления радикалов HO_2 в сосуде, обработанном борной кислотой, $T = 572^\circ \text{C}$

Рис. 2. Кинетика расходования формальдегида (1), накопления перекиси водорода (2) и радикалов HO_2 (3) А — 552°C , 1% $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + 99\%$ воздуха, В — 3% $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + 97\%$ воздуха

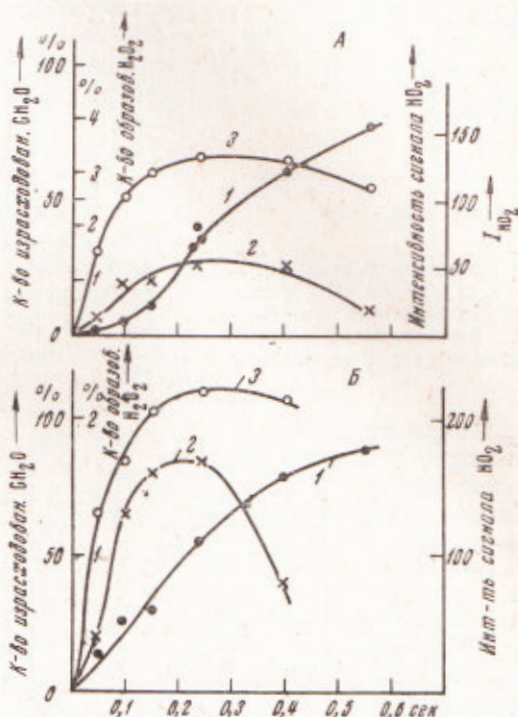


Рис. 2

Опыты были поставлены в струе при атмосферном давлении со смесями воздуха с формальдегидом. Реакторами служили одинаковые кварцевые трубки ($l = 17$ см, $d = 1$ см, свободный объем около 7 см^3), заполненные насадкой и обработанные соответственно борной кислотой, тетраборатом калия и бромистым калием. Для обнаружения и идентификации радикалов, образующихся в ходе реакции, от основного потока газов, отходящих из реактора, бралась ничтожная его доля при давлении около $0,3$ мм рт. ст. Струйка продуктов реакции с большой скоростью направлялась на охлаждаемый жидким азотом палец дьюара, который помещался в резонатор э.п.р. (¹³⁻¹⁶). Первый опыт со смесью, содержащей 1% формальдегида, проведен при 572° в реакторе, обработанном борной кислотой. Через несколько минут после начала опыта зафиксирован интенсивный сигнал э.п.р. радикала, который был идентифицирован как радикал HO_2 . Интенсивность зарегистрированных сигналов э.п.р. радикала HO_2 в произвольных единицах в зависимости от времени контакта представлена на рис. 1. Концентрация радикалов вначале растет с временем контакта, достигает максимального значения вблизи $t_k = 0,3$ сек., а затем довольно быстро падает при дальнейшем увеличении t_k . В точке, соответствующей максимуму, концентра-

ция HO_2 составляет около 1% от исходного формальдегида. По абсолютному значению это соответствует около 10^{15} частиц/см³. Последующие опыты проводились при более низкой температуре 552°, что дало возможность проследить одновременно за кинетикой расходования формальдегида и накопления радикалов HO_2 и перекиси водорода (см. рис. 2). Из рисунка видно, что максимальный выход перекиси водорода совпадает, в пределах

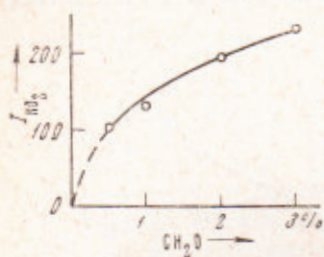


Рис. 3. Зависимость максимальной концентрации HO_2 , в произвольных единицах, от содержания формальдегида в реагирующем газе, $T = 552^\circ\text{C}$

точности эксперимента, с максимальной скоростью расходования формальдегида. В то же время максимум накопления перекиси водорода совпадает с максимумом кривой накопления радикалов HO_2 . По совпадению максимумов, а также подобно кинетических кривых накопления можно сделать заключение о том, что действительно H_2O_2 образуется по реакции (4) $\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO}$. Заметим, что кривая расходования формальдегида, а также накопления HO_2 и H_2O_2 носят автокаталитический характер.

На рис. 2Б приведены результаты изучения кинетики окисления смеси формальдегида (3%) с воздухом. Закономерности расходования исходного вещества и накопления H_2O_2 и HO_2 сохраняются прежними. Возрастают максимальные количества накопившихся H_2O_2 и HO_2 , правда, далеко не пропорционально увеличению концентрации формальдегида. На рис. 3 представлена кривая роста максимальной концентрации радикалов HO_2 в зависимости от содержания формальдегида в исходной смеси. Видно, что максимальная концентрация HO_2 стремится к насыщению. При увеличении $[\text{CH}_2\text{O}]$ в 6 раз интенсивность сигнала возрастает всего лишь в 2,3 раза. Очевидно, при больших концентрациях формальдегида в исходном газе концентрация HO_2 становится столь высокой, что начинается интенсивная реакция рекомбинации $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$. Из опытов следует, что для сведения к минимуму вторичных процессов концентрация CH_2O в исходной реагирующей смеси должна быть значительно меньше 0,5%.

В следующей серии опытов изучалась кинетика образования радикалов в сосудах, обработанных тетраборатом калия и бромистым калием. В области температур 520—700° при концентрации 1—6% формальдегида в реагирующем газе нам не удалось обнаружить хотя бы следы каких-либо радикалов, несмотря на то, что в результате различных приемов стало возможным регистрировать радикалы, концентрация которых, по крайней мере, на 3 порядка ниже обнаруженных концентраций радикалов HO_2 .

Таким образом, еще на одном примере показана плодотворность нового принципа изучения медленных реакций. Применение указанного принципа позволило впервые в реакции медленного окисления формальдегида обнаружить радикалы HO_2 и показать симбатность между изменением концентрации HO_2 и перекиси водорода, являющейся промежуточным продуктом окисления формальдегида в сосудах, обработанных борной кислотой.

Лаборатория химической физики
Академии наук АрмССР
Ереван

Поступило
14 VIII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Маркевич, Л. Ф. Филиппова, ЖФХ, 31, 2649 (1957). ² А. М. Маркевич, Л. Ф. Филиппова, ЖФХ, 33, 2214 (1959). ³ А. М. Маркевич, Ю. И. Печерская, ЖФХ, 35, 1418 (1961). ⁴ R. G. W. Norrish, J. M. Thomas, Na-

ture, 210, 728 (1966). ⁵ И. А. Варданиян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. журн., 22, 549 (1969). ⁶ И. А. Варданиян, А. Б. Налбандян, Кинетика и катализ, 11, № 3 (1970). ⁷ А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, Механизм окисления и терения водорода, Изд. АН СССР, 1949, стр. 123. ⁸ A. Egerton, D. R. Warren, Proc. Roy. Soc. A, 204, 465 (1951). ⁹ R. R. Baldwin, P. Dorgan, L. Major, VIII Symposium (Internationale) on Combustion, p. 103, 1960. ¹⁰ R. R. Baldwin, D. Brattan, *ibid.*, p. 110. ¹¹ R. R. Baldwin, L. Major, Trans. Farad. Soc., 60, 80, 103 (1960). ¹² G. J. Minkoff, C. F. H. Tipper, Chemistry of Combustion Reactions Butterworth, London, 1962. ¹³ Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН, 176, 866 (1967). ¹⁴ Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН, 186, № 5 (1969). ¹⁵ Г. А. Сачян, И. К. Шахназарян, А. Б. Налбандян, ДАН, 185, 647 (1969). ¹⁶ Г. А. Сачян, И. К. Шахназарян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. журн., 22, № 4 (1969).