

Э. А. ОГАНЕСЯН, И. А. ВАРДАНЯН, академик АН АрмССР А. Б. НАЛБАНДЯН

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА МЕТОДОМ Э.П.Р. ОБНАРУЖЕНИЕ РАДИКАЛА CH_3CO_3

Предложенный новый принцип изучения медленных газофазных реакций ⁽¹⁾ был успешно применен для количественного изучения механизма высокотемпературного окисления формальдегида ⁽²⁾, главного промежуточного продукта окисления метана. В процессе окисления высших углеводородов одним из основных промежуточных продуктов при низких температурах является ацетальдегид. Представлялось важным применить ука-

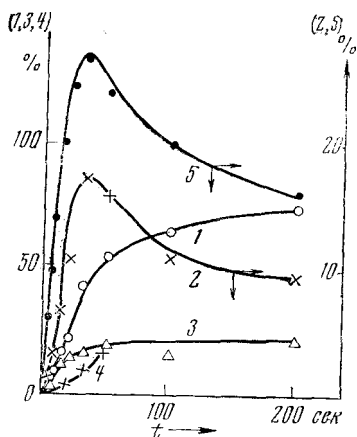


Рис. 1. Кинетика расходования CH_3CHO (1), накопления надуксусной кислоты $[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}] / [\text{CH}_3\text{CHO}]_0$ (2), $[\text{CH}_3\text{COOH}] / [\text{CH}_3\text{CHO}]_0$ (3), $[\text{CO}_2] / [\text{CH}_3\text{CHO}]_0$ (4) и радикалов CH_3CO_3 (5) смеси, содержащей 3,6% CH_3CHO и 96,4% воздуха при 235°

занный принцип для обнаружения ведущих радикалов в реакции окисления ацетальдегида и проследить за кинетикой их накопления вместе с кинетикой накопления надуксусной кислоты, являющейся главным промежуточным продуктом окисления на начальных стадиях реакции. Ранее эта реакция детально изучалась в статических условиях манометрически и аналитически. Результаты обобщены и критически рассмотрены в обзорах ^(3, 4). На основании проведенных исследований сделано заключение, что реакция цепная и носителями цепи являются радикалы CH_3CO и CH_3CO_3 . Сделано предположение, что надуксусная кислота образуется по реакции $\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} + \text{CH}_3\text{CO}$ и что она ответственна за вырожденное разветвление цепи ⁽⁵⁾.

В работе применена струевая методика, которая подробно описана ⁽²⁾. Исследование проведено в пирексовом реакторе ($l = 20$ см, $d = 4,3$ см), обработанном борной кислотой с целью уменьшения захвата перекисных радикалов поверхностью. Окислению подвергалась смесь, содержащая 3,6% CH_3CHO и 96,4% воздуха, при давлении, близком к атмосферному.

Ацетальдегид и уксусная кислота анализировались хроматографически на полиэтиленгликольадипинате, нанесенном на хромсорб (температура колонки 130° , длина 2 м и диаметр 3 мм) с помощью пламенно-ионизационного детектора. Водный раствор надуксусной кислоты, накопленный в скруббере с водяным охлаждением, титровался 0,01 N раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ подо-

метрически. Анализ ее проводился немедленно, так как при стоянии раствора происходит изменение состава раствора (концентрация надуксусной кислоты уменьшается со временем, а уксусной кислоты увеличивается). Отсутствие H_2O_2 в данных условиях контролировалось анализом раствора на ФЭК с использованием титанового реактива. CO_2 определяли на оптико-акустическом газоанализаторе типа ОА-2209.

На рис. 1 представлены кинетические кривые расходования ацетальдегида, накопления надуксусной кислоты, уксусной кислоты и CO_2 , полученные при 235° . Видно, что концентрация надуксусной кислоты вначале с увеличением времени контакта быстро возрастает, достигает максимального значения, а затем падает. В точке, соответствующей максимуму, около 17% исходного альдегида превращается в надуксусную кислоту. В условиях указанного эксперимента была сделана попытка применить новый принцип с целью обнаружения радикалов, ведущих реакцию. Для этого от основного потока продуктов окисления извлекалась через капилляр небольшая струйка, которая при давлении $\sim 0,1$ тор направлялась на охлаждаемый жидким азотом отстойник дьюара, помещенного в резонатор э.п.р. В ходе этих опытов удалось в широком диапазоне изменения времени контакта t_k реагирующей смеси зарегистрировать сигнал э.п.р. перекисного радикала, представленного на рис. 2. Кинетическая кривая накопления радикалов дана кривой 5 на рис. 1. Подобно кривой

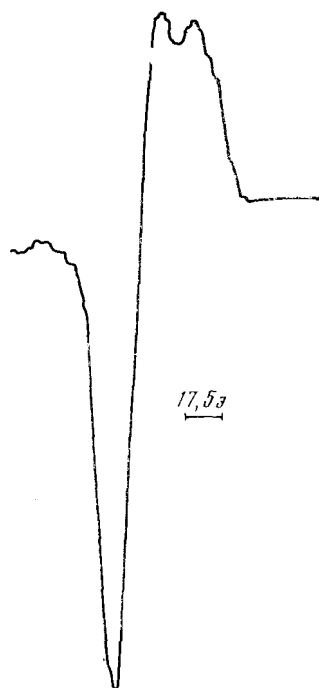


Рис. 2. Спектр э.п.р. радикала CH_3CO_2

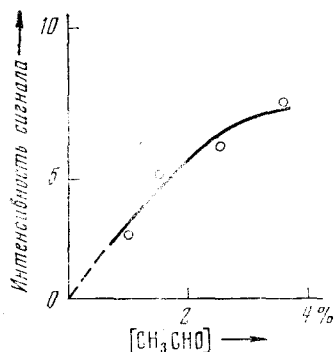


Рис. 3. Зависимость максимальной концентрации радикалов от исходной концентрации ацетальдегида

Было показано, что стремление максимальных концентраций перекисных радикалов HO_2 к насыщению с увеличением содержания CH_2O связано с их объемной рекомбинацией. Очевидно, подобное явление имеет место в несколько более слабой степени и в процессе окисления ацетальдегида, когда концентрации перекисных радикалов достаточно большие.

Лаборатория химической физики
Академии наук АрмССР
Ереван

Поступило
23 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян и др., ДАН, **176**, 866 (1967); Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН, **186**, 1114 (1969); Арм. хим. журн., **22**, 285 (1969); Г. А. Сачян, И. К. Шахназарян, А. Б. Налбандян, ДАН, **185**, 647 (1969); Арм. хим. журн., **22**, 371 (1969). ² И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН, **191**, 130 (1970); J. A. Vardanyan, G. A. Sachyan, A. B. Nalbandyan, Combustion and Flame, **17**, 345 (1971); И. А. Варданян, Кандидатская диссертация, Ереван, 1971. ³ Н. М. Эмануэль, В сборн. Кипетика дешевых реакций окисления, Изд. АН СССР, 1950. ⁴ I. E. Griffiths, G. Skirrow, Oxidation and Combustion Rev., **3**, № 1, 63 (1968). ⁵ C. A. McDowell, I. B. Farmer, 5-th Symposium on Combustion, 1955, p. 453.