

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

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ
АЦЕТАЛЬДЕГИДА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ***

Ацетальдегид — один из главных промежуточных продуктов термического окисления высших предельных углеводородов и, в частности, окисления пропана ⁽¹⁾. До последнего времени принималось ⁽¹⁾, что за разветвление цепи в реакции окисления пропана ответственна реакция



Поляк и Штерн в работе ⁽²⁾ справедливо отметили, что реакция (1) не может отвечать за разветвление цепи. С нею должны успешно конкурировать участвующие в окислении пропана реакции радикалов с ацетальдегидом, приводящие к образованию ацетильного радикала. Последний в результате взаимодействия с кислородом дает ацетилперекисный радикал. По мнению авторов, разветвление цепи происходит в результате распада радикала CH_3CO_2 на радикал CH_3 , атом кислорода и молекулу CO_2 . Этот маловероятный акт с одновременным разрывом двух связей в радикале CH_3CO_2 авторы принимают, по-видимому, в связи с тем, что при работе в статике или в струе при больших временах пребывания реагирующей смеси в зоне реакции в продуктах окисления пропана не были обнаружены органические перекиси.

При окислении ацетальдегида в струе при 235°С сравнительно малых временах контакта ($t_k \approx 30$ сек.) в продуктах реакции были обнаружены большие концентрации ацетилперекисных радикалов и надуксусной кислоты, образующейся в результате $\text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{CO}$. В настоящей работе поставлена задача исследования кинетики реакции окисления ацетальдегида при более высоких температурах (300–400°) и значительно меньших временах контакта (0,1–2 сек), в надежде обнаружить в продуктах реакции надуксусную кислоту и изучить кинетику ее накопления. Опыты проводились в пирексовом сосуде ($l = 18$ см, $d = 0,9$ см) при атмосферном давлении. Окислению подвергалась смесь, содержащая 1,5% CH_3CHO и 98,5% воздуха при 325, 350 и 375°. Воздух барботировал жидкий ацетальдегид, находящийся в колбе, погруженной в дьюар со спиртом, охлажденным сухим льдом. Концентрация ацетальдегида в струе регулировалась подбором температуры дьюара. Ацетальдегид и продукты реакции (уксусная кислота и метиловый спирт) анализировались хроматографически на полиэтиленгликольадипинате, нанесенном на хромосорб W (температура колонки 130°, размеры: $d = 3$ мм, $l = 2$ м) при помощи пламенно-ионизационного детектора. Анализ водного раствора остальных продуктов реакции, накопленных в охлаждаемом скрубере, проводился немедленно, так как при стоянии раствора происходит изменение его состава. Перекись водорода анализировалась на ФЭК с использованием титанового реактива ⁽⁷⁾. Надуксусная кислота определялась иодометрически в солянокислой среде титрованием 0,01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ⁽⁸⁾. Контрольные опыты показали, что перекись водорода даже в максимальных количествах получаемых во время эксперимента, в тех же условиях (т. е. в солянокислой среде), не выделяет I_2 . CH_2O анализировалась на

* В работе принимала участие И. В. Капанцян.

ФЭК с использованием хромотроповой кислоты (⁹), CO и CO₂ определялись на оптико-акустическом газоанализаторе типа ОА — 2109 и ОА — 2209 соответственно. Воспроизводимость результатов была хорошей.

На рис. 1 представлены кинетические кривые расходования ацетальдегида и накопления надуксусной кислоты, перекиси водорода, уксусной кислоты, формальдегида, окиси углерода, двуокиси углерода и метилового спирта при температуре 350°. Аналогичные кривые были получены при температурах 325—375°. Из экспериментальных данных следует, что при этих температурах и малых временах t_k пребывания реагирующего газа

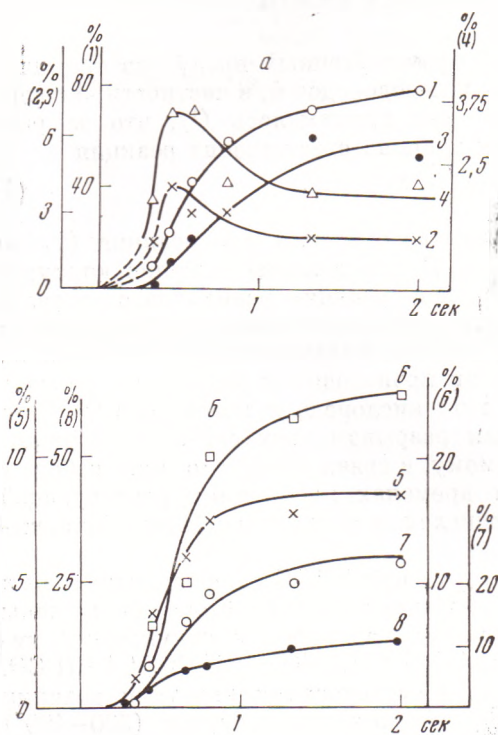


Рис. 1. Кинетика расходования $[\text{CH}_3\text{CHO}] / [\text{CH}_3\text{CHO}]_0$ (1), накопления надуксусной кислоты $[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}] / [\text{CH}_3\text{CHO}]_0$ (2), перекиси водорода $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{CH}_3\text{CHO}]_0$ (3), уксусной кислоты $[\text{CH}_3\text{COOH}] / [\text{CH}_3\text{CHO}]_0$ (4), кинетика накопления формальдегида $[\text{HCHO}] / [\text{CH}_3\text{CHO}]_0$ (5), окиси углерода $[\text{CO}] / [\text{CH}_3\text{CHO}]_0$ (6), двуокиси углерода $[\text{CO}_2] / [\text{CH}_3\text{CHO}]_0$ (7) и метилового спирта $[\text{CH}_3\text{OH}] / [\text{CH}_3\text{CHO}]_0$ (8), смеси, содержащей 1,5% CH_3CHO и 98,5% воздуха при 350°С

375°. При 325° и выше в продуктах реакции обнаруживаются в заметных количествах перекись водорода, формальдегид, метиловый спирт и окись углерода. При всех температурах концентрации указанных соединений продолжают расти и после того, как концентрации надуксусной кислоты, достигнув максимальных значений, падают при дальнейшем увеличении времени контакта.

Накопление H_2O_2 по сравнению с накоплением надкислоты происходит с заметным запаздыванием во времени. Если при 350° и $t_k = 0,3$ концентрация надкислоты составляет около 2%, то концентрация перекиси водорода — всего 0,1%. С увеличением t_k (H_2O_2) продолжает непрерывно расти, в то время как концентрация надуксусной кислоты, достигнув мак-

в зоне реакции, в продуктах реакции обнаруживаются весьма заметные количества надуксусной кислоты. На рис. 2 представлены кинетические кривые накопления надуксусной кислоты при 325, 350 и 375° соответственно. По отношению к исходному ацетальдегиду максимальные концентрации при указанных температурах достигают 10,4 и 2% соответственно. Падение максимальных концентраций надуксусной кислоты с повышением температуры, очевидно, связано с реакцией ее распада $\text{CH}_3\text{COOOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO} + \text{OH}$, с реакцией распада ацетилперекисного радикала $\text{CH}_3\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C} + \text{CO}_2$, а также с распадом ацетильного радикала $\text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}$. Видно, что в пределах ошибок опыта, при временах, когда концентрации надкислоты достигают наибольших значений, скорости расходования ацетальдегида максимальны. В области 325—375°, когда скорости реакций достигают максимальных значений, около 30% исходного альдегида вступает в реакцию, образуя значительные количества первичных и вторичных продуктов реакции. При этом время достижения максимальных скоростей сокращается от 1 сек. при 325° до 0,3 сек. при

сумма при $t_k = 0,4-0,5$ сек, начинает быстро падать с дальнейшим ростом t_k . Из рис. 1а отчетливо видно, что при 350° концентрация уксусной кислоты, подобно концентрации надуксусной кислоты, с t_k возрастает, достигает максимального значения и затем быстро падает с дальнейшим увеличением t_k . Аналогичная картина наблюдалась при $325-375^\circ$. Таким образом уксусная кислота из конечного продукта окисления ацетальдегида при низких температурах, в области $325-375^\circ$ превращается в промежуточный продукт. Максимальные значения концентраций уксусной и надуксусной кислот в пределах ошибок опыта достигаются при одном и том же времени контакта. С температурой максимальные концентрации CH_3COOH падают от 5,5% при 325° до 1,9% при 375° . Наличие вполне измеримых количеств надуксусной кислоты в продуктах окисления ацетальдегида ставит под сомнение гипотезу о роли (1) в акте разветвления цепи в процессе окисления пропана. Нетрудно показать, что скорость распада перекиси ацетила на радикалы неизмеримо больше окисления ацетальдегида по реакции (1).

Рассчитаем отношение W_p/W_1 для $T = 375^\circ \text{C}$. При этой температуре в опыте найдено $[\text{CH}_3\text{COOOH}]/[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = 2/100$. Возьмем $k_p = 10^{14} \cdot e^{-32200/RT} \text{ сек}^{-1}$ (3), $k_1 = 7,5 \cdot 10^{-11} \cdot e^{-41000/RT} \text{ см}^3 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ (4). Отсюда

$$\frac{W_p}{W_1} = \frac{k_p [\text{CH}_3\text{COOOH}]}{k_1 [\text{O}_2] [\text{CH}_3\text{CHO}]} = \frac{10^{14} \cdot e^{-32200/RT} \cdot 2 \cdot 650}{7,5 \cdot 10^{-11} \cdot e^{41000/RT} \cdot 100 \cdot 10^{19} \cdot 140} \approx 10^7.$$

Таким образом, чтобы реакция распада надуксусной кислоты могла конкурировать с реакцией (1) достаточно, чтобы концентрация органической перекиси была в несколько тысяч раз меньше обнаруженной нами в опыте при 375° . Если даже не вся органическая перекись распадается гомогенно с образованием свободных радикалов, а лишь ее небольшая часть, а остальная перекись распадается гетерогенно без образования радикалов, то и в этом случае скорость образования радикалов по реакции $\text{CH}_3\text{COOOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO} + \text{OH}$ будет больше скорости реакции (1).

Обнаружение больших концентраций органической перекиси в реакции окисления CH_3CHO в области $300-400^\circ$ и малых временах контакта позволяет заключить, что за акт разветвления в реакции окисления пропана должны отвечать реакции гомогенного распада органических перекисей, образующихся в результате взаимодействия алкилперекисных (5, 6) и ацетилперекисных радикалов с альдегидами.

Авторы выражают благодарность С. С. Поляк за ценную дискуссию.

Лаборатория химической физики
Академии наук АрмССР
Ереван

Поступило
26 X 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд АН СССР, 1960. ² С. С. Поляк, В. Я. Штерн, ДАН, 192, 1090 (1970). ³ C. Schmidt, A. M. Schon, Canad. J. Chem., 41, 1819 (1963). ⁴ И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. журн., 25, 281 (1972). ⁵ Г. Ш. Алавердян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН, 204, № 3 (1972). ⁶ C. D. Cullis, C. H. Hinshelwood, Disc. Farad. Soc., № 2, 117 (1947). ⁷ G. M. Eisenberg, Ind. and Eng. Chem., Analytical Edition, 15, 327 (1943). ⁸ C. A. McDowell, I. H. Thomas, J. Chem. Phys., 17, 588 (1949). ⁹ Ф. Файгль, Капельный анализ органических веществ, М., 1962, стр. 440.

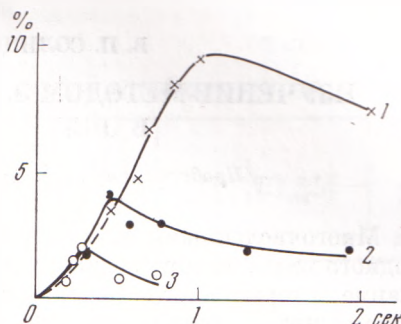


Рис. 2. Кинетика накопления надуксусной кислоты $[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}] / [\text{CH}_3\text{CHO}]_0$ в % при 325° (1), 350° (2), 375°C (3)