



на рис. 1 и 2, а в табл. 1 приведены концентрации некоторых продуктов реакции при фиксированном времени реакции.

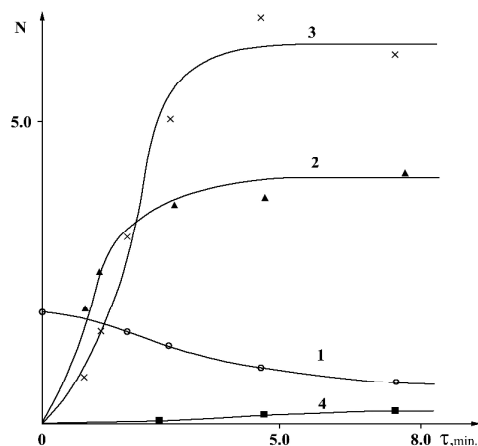


Рис. 1. Кинетические кривые расходования  $C_2H_5CHO$  (1) и накопления пероксидных радикалов (2),  $C_2H_5CO_3H$  (3),  $C_2H_4, CO$  (4) при  $175^\circ C$  в реакторе, обработанном борной кислотой, состав исходной смеси – 8%  $C_2H_5CHO$  и 92% воздуха.  $[C_2H_5CHO] = N \times 10^{18}$ ,  $[RCO_3H] = N \times 2 \times 10^{16}$ ,  $[RO_2] = N \times 4 \times 10^{12}$ ,  $[C_2H_4] = N \times 10^{17}$ , част./см<sup>3</sup>.

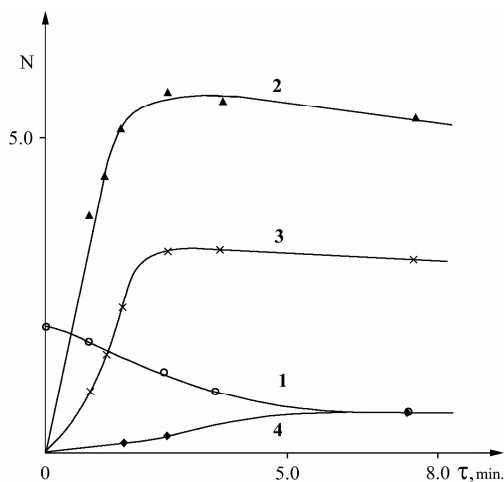


Рис. 2. Кинетические кривые расходования  $C_2H_5CHO$  (1) и накопления пероксидных радикалов (2),  $C_2H_5CO_3H$  (3),  $C_2H_5O_2H$  (4) при  $175^\circ C$  в реакторе, обработанном KCl, состав смеси - 8%  $C_2H_5CHO$  и 92% воздуха.  $[C_2H_5CHO] = N \times 10^{18}$ ,  $[RCO_3H] = N \times 2 \times 10^{16}$ ,  $[RO_2] = N \times 4 \times 10^{12}$ ,  $[C_2H_5O_2H] = N \times 10^{17}$ , част./см<sup>3</sup>.

Из сравнения результатов, полученных в этих реакторах, следует, что скорость процесса в реакторе, обработанном хлористым калием, превышает таковую в реакторе, обработанном борной кислотой, в то время как выход  $C_2H_5CO_3H$  – продукта, ответственного за разветвление, значительно

меньше. И это неудивительно, поскольку скорость гетерогенного радикального распада пероксикислоты больше в реакторе, обработанном хлористым калием [1].

Таблица 1

Значения концентраций продуктов реакции при температуре 175°С и времени реакции  $t = 5$  мин в реакторах, обработанных  $H_3BO_3$  и  $KCl$ ;  $[C_2H_5CHO]_0 = 1.9 \times 10^{18}$  част./см<sup>3</sup>

	$KCl$ (част./см <sup>3</sup> )	$H_3BO_3$ (част./см <sup>3</sup> )
$[C_2H_5CHO]_t$	$7.5 \times 10^{17}$	$9.3 \times 10^{17}$
$[C_2H_5CO_3H]_t$	$6.2 \times 10^{16}$	$1.3 \times 10^{17}$
$[C_2H_5CO_2H]_t$	$8.4 \times 10^{17}$	$3.9 \times 10^{17}$
$[RO_2]_t$	$2.1 \times 10^{13}$	$1.6 \times 10^{13}$
$[C_2H_4]_t$	-	$1.7 \times 10^{16}$
$[CO_2]_t$	$8.5 \times 10^{16}$	$6 \times 10^{16}$
$[CH_3CHO]_t$	$1.8 \times 10^{17}$	$9.3 \times 10^{15}$

Как видно из полученных данных, концентрация пероксидных радикалов в объеме, являющаяся смесью радикалов типа  $C_2H_5CO_3$  и  $C_2H_5O_2$  [9], коррелирует со скоростью окисления в этих реакторах, будучи больше в реакторе, обработанном хлористым калием.

Из сравнения кривых накопления  $RCO_3H$ , полученных в обоих реакторах, следует, что отношение концентраций пероксидных радикалов в пользу радикалов  $RCO_3$  в реакторе, обработанном борной кислотой. Исходя из этого факта можно оценить константу  $k$  скорости гомогенного взаимодействия этих радикалов с пропионовым альдегидом.

При малых временах реакции, когда можно пренебречь расходом перекислоты,

$$\frac{\Delta [RCO_3H]}{\Delta t} = k [RCO_3] [RCHO]$$

$$k = \frac{\Delta [RCO_3H]}{[RCO_3][RCHO]\Delta t}$$

Из рис. 1 в интервале  $\Delta t = t_2 - t_1$ , где  $t_1 = 0.8$  мин, а  $t_2 = 1.3$  мин,  $\Delta t = 30$  с, имеем

$$\begin{aligned} \Delta [RCO_3H] &= 1.4 \times 10^{16} \text{ част./см}^3 \\ [RCO_3]_{\text{сред.}} &= 4.5 \times 10^{12} \text{ част./см}^3 \\ [RCHO]_{\text{сред.}} &= 9.2 \times 10^{17} \text{ част./см}^3, \end{aligned}$$

где индекс сред. означает среднее значение концентраций радикалов и альдегида в интервале  $\Delta t$ . В результате для нижнего предела значения константы при 175°С получается

$$k = 1.1 \times 10^{-16} \text{ част.}^{-1} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}.$$

Важной особенностью процесса являются обнаружение этилена и отсутствие гидропероксида в реакторе, обработанном борной кислотой, и, наоборот, обнаружение гидропероксида и отсутствие этилена в реакторе, обработанном хлористым калием, что свидетельствует о существовании также и гетерогенных путей их образования.

Возможные пути образования этих соединений:

1.  $\text{RCO}_3\text{H} \rightarrow \text{RCO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{R} + \text{CO}_2 + \text{OH}$ ,
2.  $\text{R} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2$ ,
3.  $\text{RO}_2 + \text{RCHO} \rightarrow \text{RO}_2\text{H} + \text{R}$ ,
4.  $\text{R} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$ ,
5.  $\text{R} + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$ , где под R подразумевается  $\text{C}_2\text{H}_5$  радикал.

Отметим, что при сравнении выходов этилена и гидропероксида с полученными при окислении  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  в тех же реакторах при  $291^\circ\text{C}$  [7] видно, что концентрация гидропероксида больше в реакторе, обработанном хлористым калием, хотя уже регистрируется определенное количество его и в реакторе, обработанном борной кислотой. Что касается этилена, то при более высокой температуре в реакторе, обработанном хлористым калием, наблюдается образование также и этилена.

Из полученных данных видно, что конкуренция реакции 2) с реакциями 4) и 5) в пользу 2) на поверхности KCl.

Таким образом, данное исследование позволяет сделать вывод о существовании новых каналов гетерогенных реакций радикалов  $\text{C}_2\text{H}_5$ .

Институт химической физики им. А. Налбандяна НАН РА  
e-mail: astineichph@sci.am

**А. С. Мартиросян, С. В. Царукян, академик И. А. Варданян**

### **Гетерогенное образование $\text{C}_2\text{H}_4$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$ в процессе газофазного окисления $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$**

Приводятся новые данные о возможности гетерогенного образования ряда продуктов реакции, таких, как  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$ , с участием радикалов  $\text{C}_2\text{H}_5$  в процессе низкотемпературного окисления пропионового альдегида. Они получены на основании анализа кинетических закономерностей этого процесса в реакторах, обработанных борной кислотой и хлористым калием. Обнаружение  $\text{C}_2\text{H}_4$  только в реакторе, обработанном борной кислотой, а  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$  в реакторе, обработанном хлористым калием, является указанием на существование новых каналов реакций радикалов  $\text{C}_2\text{H}_5$  на твердой поверхности.

**Ա. Ս. Մարտիրոսյան, Ս. Վ. Ծարուկյան,  
ակադեմիկոս Ի. Ա. Վարդանյան**

**$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ -ի գազաֆազ օքսիդացման պրոցեսում  $\text{C}_2\text{H}_4$ -ի  
և  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$ -ի հետերոգեն առաջացումը**

Բերված են պրոպիոնալդեհիդի ցածրջերմաստիճանային օքսիդացման պրոցեսում  $\text{C}_2\text{H}_5$  ռադիկալների մասնակցությամբ մի շարք արգասիքների՝  $\text{C}_2\text{H}_4$  և  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$ , հետե-

ըոգեն առաջացման հնարավորության մասին յուրօրինակ տվյալներ: Դրանք ստացվել են բորաթթվով և կալիումի քլորիդով մշակված ռեակտորներում, այդ պրոցեսի կինետիկական օրինաչափությունների անալիզի հիման վրա: Բորաթթվով մշակված ռեակտորում միայն էթիլենի, իսկ կալիումի քլորիդով մշակված ռեակտորում՝  $C_2H_5O_2H$ -ի հայտնաբերումը վկայում է պինդ մակերևույթին  $C_2H_5$  ռադիկալի ռեակցիայի նոր ուղղությունների գոյության մասին:

**A. S. Martirosyan, S. V. Tsarukyan, academician I. A. Vardanyan**

### **Heterogeneous Formation of $C_2H_4$ and $C_2H_5OOH$ in the Gas-Phase Oxidation of $C_2H_5CHO$**

Original data on the possibility of the heterogeneous formation of a number of reaction products such as  $C_2H_4$  and  $C_2H_5O_2H$  with the participation of  $C_2H_5$  radicals in the process of low temperature oxidation of  $C_2H_5CHO$  were given. They were obtained on the basis of an analysis of the kinetic regularities of this process in reactors treated by boric acid and potassium chloride. The detection of ethylene only in the reactor treated by boric acid, and  $C_2H_5O_2H$  in the reactor treated by potassium chloride, indicate the existence of new channels for the reactions of  $C_2H_5$  radicals on a solid surface.

### **Литература**

1. *Налбандян А. Б., Варданян И. А.* Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван. Изд-во АН АрмССР. 1986. 228 с.
2. *Налбандян А. Б., Варданян И. А., Оганесян Эм. А.* Авт. св. № 1354668. Способ получения надпропионовой кислоты, Государственный комитет СССР. 04. 12. 81.
3. *Налбандян А. Б., Варданян И. А., Бахчаджян Р. А.* Авт. св. № 1020423. Способ получения пропионовой кислоты, Государственный комитет СССР. 06.07.81.
4. *Manucharova L. A., Tsarukyan S. V., Vardanyan I. A.* – ИЖК. 2004. V. 36. № 1. P. 591-595.
5. *Арустамян А. М., Манучарова Л. А., Джалали Х. А., Варданян И. А.* – ДНАН РА. 2012. Т. 112. С. 194-199.
6. *Rhodes Christopher J.* – Progress in Reaction Kinetics and Mechanism. 2005. V. 30. № 3. P. 145-213.
7. *Мартиросян А. С.* – ДНАН РА. 2016. Т. 116. С. 312-316.
8. *Vardanyan I. A., Arustamyan A. M., Martirosyan A. S., Tsarukyan S. V.* – Russian Journal of Physical Chemistry A. 2016. V. 90, P. 744-747.
9. *Оганесян Эм. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б.* – Арм. хим. журн. 1977. Т. 30. № 2. С. 107-113.