

ОСОБЕННОСТИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ С КИСЛОРОДОМ, ИНИЦИИРОВАННОГО АДсорБИРОВАННЫМ ПЕРОКСИДНЫМ СОЕДИНЕНИЕМ

© 2020 г. А. С. Мартиросян^{а,*}, С. В. Царукян^а, И. А. Варданян^а

^а Национальная академия наук Республики Армения, Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна, Ереван, Армения

*e-mail: astine@ichph.sci.am

Поступила в редакцию 13.11.2019 г.

После доработки 13.11.2019 г.

Принята к публикации 11.02.2020 г.

На основе совместного рассмотрения и обсуждения данных о воспламенении альдегид-кислородных смесей, инициированном адсорбированным пероксидным соединением при нагревании, и о гетерогенном взаимодействии пероксидных радикалов RO_2 с альдегидом, сделан вывод, что постоянство температуры воспламенения T_b в некотором диапазоне изменения количества пероксидного соединения обусловлено ограниченностью числа активных центров на поверхности, обусловленной ее насыщением гетерогенными радикальными реакциями.

Ключевые слова: воспламенение, альдегид, поверхность, пероксид, пероксидные радикалы

DOI: 10.31857/S0044453720100192

Ранее было установлено влияние природы поверхности, на которой предварительно была адсорбирована пероксикислота RCO_3H , на температуру воспламенения (T_b) CH_3CHO и C_2H_5CHO -кислородных смесей [1–6] в кварцевых реакторах, обработанных различными веществами (KCl и H_3BO_3) при нагревании. Оно проявлялось в понижении T_b , причем в ряде случаев до температур вплоть до комнатной. При этом в некотором диапазоне изменения количества адсорбированного пероксидного соединения наблюдалась независимость T_b от его количества, что не нашло своего объяснения.

Однако исследования последних лет [7–13] позволяют пролить свет на этот феномен и сделать некоторые уточнения, касающиеся механизма указанного процесса. Это в частности относится к экспериментальным доказательствам возможности гетерогенного взаимодействия радикалов CH_3O_2 и $C_2H_5O_2$ с альдегидом [7, 10–12], а также к обнаружению корреляции между скоростью взаимодействия пероксидных радикалов с альдегидом и T_b альдегид-кислородных смесей на поверхностях, обработанных KCl и H_3BO_3 [11, 12], свидетельствующей о гетерогенном характере инициирования воспламенения.

В связи с этим в настоящей работе поставлена задача выяснить некоторые особенности воспламенения альдегид-кислородных смесей [1–6],

инициированного адсорбированным пероксидным соединением, генерирующим при нагревании радикалы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Типичная картина воспламенения (рис. 1) рассмотрена на примере смеси $C_2H_5CHO + O_2 + C_2H_5CO_3H_{адс}$ и гетерогенного радикального распада $C_2H_5CO_3H$, приводящего к образованию пероксидных радикалов, от количества пероксикислоты, на основе экспериментальных данных [6]. Как видно из рис. 1, выделяются несколько характерных областей воспламенения AB , BC , CD , DE в зависимости от адсорбированных количеств (N) $C_2H_5CO_3H$. Область AB характеризуется резким понижением температуры воспламенения при подаче малых количеств пероксикислоты. Область BC характеризуется постоянством T_b . Затем снова резкое понижение T_b при больших подачах пероксикислоты.

Кривая I' представляет зависимость выхода в объем пероксидных радикалов, образовавшихся при гетерогенном радикальном распаде пероксикислоты от ее количеств после адсорбции $C_2H_5CO_3H$ на внутренней поверхности нижней части вертикально установленного кварцевого реактора при его погружении на глубину радиуса в спиртовую баню с $T = 233$ К и дальнейшем нагревании

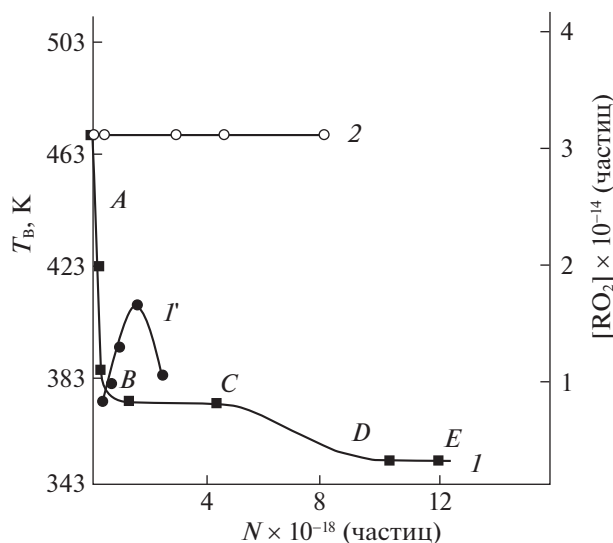


Рис. 1. Зависимость T_b смесей $C_2H_5CHO + 0.75O_2$ в реакторах, обработанных H_3BO_3 (1) и KCl (2), и количества радикалов (RO_2) (I') от адсорбированного количества (N) $C_2H_5CO_3H$.

при погружении той же части реактора в масляную баню с $T = 473$ К.

Радикалы регистрировались с помощью спектрометра ЭПР в сочетании с кинетическим методом вымораживания радикалов [14] как в области AB , так и в области BC .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее [1, 3] предполагалось, что понижение T_b связано с реакциями пероксидных радикалов в объеме. Однако в свете новых данных [7, 10–12] необходимо иметь в виду, что они могут реагировать с альдегидом не только в газовой фазе, но и на поверхности. Известно [15], что при гетерогенном радикальном распаде пероксикислоты радикалы образуются на поверхности и частично переходят в газовую фазу. Поэтому взаимодействие их с альдегидом может происходить как на поверхности, согласно [7, 10–12], так и в газовой фазе. Из рис. 1 видно, что в области BC в отличие от области AB при увеличении количества радикалов в газовой фазе значение T_b практически не меняется. Подобная картина имеет место и в случае CH_3CHO [5].

Тот факт, что при увеличении количества радикалов в объеме в ~ 1.5 раза температура воспламенения практически не меняется, свидетельствует о том, что их вклад в понижение T_b из-за реакций в объеме меньше вклада гетерогенного радикального инициирования процесса. Отсюда следует, что постоянство T_b в области BC обусловлено ограниченностью числа активных центров на поверхности, приводящей к ее насыщению ге-

терогенными радикальными реакциями при увеличении количества $RCO_3H_{алс}$. Резкое понижение T_b в области AB , хотя и количество радикалов в газовой фазе меньше, также указывает на преобладающее влияние гетерогенного взаимодействия пероксидных радикалов с альдегидом в этой области. Дальнейшее понижение T_b в области CD можно приписать изменению состояния поверхности при адсорбции больших количеств RCO_3H .

Таким образом, совместное обсуждение данных о зависимости T_b и количества пероксидных радикалов, образовавшихся при гетерогенном радикальном распаде RCO_3H и перешедших в газовую фазу, позволило объяснить некоторые особенности воспламенения указанных выше смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арустамян А.М., Налбандян А.Б. // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 8. С. 1070.
2. Dorunts A.C., Arustamyan A.M., Nalbandyan A.B. // Combustion and Flame. 1987. V. 10. P. 251.
3. Доруңц А.Г., Баберцяң Л.П., Арустамян А.М. и др. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 3. С. 659.
4. Доруңц А.Г., Арустамян А.М., Варданян И.А., Налбандян А.Б. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 4. С. 564.
5. Доруңц А.Г., Арустамян А.М., Варданян И.А., Налбандян А.Б. // Там же. 1988. Т. 7. № 12. С. 1709.
6. Доруңц А.Г. Низкотемпературное воспламенение смесей ацетальдегида и пропионового альдегида с кислородом, в присутствии пероксидных соединений: Дис. ...канд. хим. наук. Ереван: ИХФ им. А.Б. Налбандяна НАН РА, 1987. 115 с.
7. Manucharova L.A., Tsarukyan S.V., Vardanyan I.A. // IJCK. 2004. V. 36. P. 591.
8. Jalali H.A., Manucharova L.A., Tsarukyan S.V., Vardanyan I.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. V. 85. № 3. P. 483.
9. Арустамян А.М., Манучарова Л.А., Джалали Х.А., Варданян И.А. // Докл. НАН РА. 2012. Т. 112. № 2. С. 194.
10. Vardanyan I.A., Arustamyan A.M., Martirosyan A.S., Tsarukyan S.V. // IUPAC-2015, 48th General Assembly, 45th World Chemistry Congress. Busan. Korea. 6–14 August. PC-P0016-MON. 2015.
11. Vardanyan I.A., Arustamyan A.M., Martirosyan A.S., Tsarukyan S.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. P. 744.
12. Мартиросян А.С. // Докл. НАН РА. 2016. Т. 116. № 4. С. 312.
13. Мартиросян А.С., Царукян С.В., Варданян И.А. // Там же. 2018. Т. 118. № 2. С. 142.
14. Налбандян А.Б., Мантяшян А.А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван: Изд. АН Арм. ССР, 1975. 229 с.
15. Налбандян А.Б., Варданян И.А. Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван: Изд-во АН Арм. ССР, 1986. 228 с.