

УДК. 541.127.542.943.

## НОВОЕ В МЕХАНИЗМЕ ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЬДЕГИДОВ

*Варданян И. А., Налбандян А. Б.*

Рассмотрены результаты исследований кинетики и механизма газофазного окисления алифатических альдегидов на примере  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ , являющихся промежуточными продуктами окисления углеводородов, и установлены общие закономерности протекания этих цепных вырожденно-разветвленных процессов. Особое внимание удалено роли гетерогенных факторов. Показано, что в низкотемпературной реакции окисления уксусного и пропионового альдегидов осуществляется гетерогенное разветвление цепей вследствие радикального распада  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  или  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$ ; рассмотрен экспериментальный материал по гетерогенному радикальному распаду органических пероксидных соединений.

Библиография — 163 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	903
II. Особенности кинетики окисления альдегидов . . . . .	904
III. Роль гетерогенных факторов . . . . .	908
IV. Явление отрицательного температурного коэффициента максимальной скорости реакции . . . . .	916
V. Заключение . . . . .	918

### I. ВВЕДЕНИЕ

Альдегиды являются основными промежуточными продуктами окисления углеводородов, и изучение механизмов их окисления может помочь установить механизмы окисления углеводородов. Закономерности окисления альдегидов хорошо описываются с точки зрения представлений о цепных вырожденно-разветвленных реакциях [1—9]. Установление истинного механизма этих процессов представляет важный этап в дальнейшем развитии теории ценных реакций, а также в разработке научных основ прямого получения таких цепных соединений, как пероксикислоты, кислоты, пероксид водорода и др., широко используемых в различных отраслях народного хозяйства.

В последнее время в ходе исследования зависимости кинетики окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  от природы поверхности реакционного сосуда в широком интервале температур выявлен ряд особенностей [10—14]. Это привело к пересмотру представлений о характере некоторых элементарных стадий, в частности, стадии разветвления цепей.

Одной из важных проблем кинетики газофазных реакций окисления является также выяснение причины заметной скорости окисления уксусного и пропионового альдегидов при температурах  $<473$  К, вплоть до комнатной, и инертности формальдегида при этих температурах [13, 14], хотя энергия связи С—Н в карбонильных группах указанных соединений одинакова.

Обнаруженное сравнительно недавно [15, 16] явление отрицательного температурного коэффициента (OTK) максимальной скорости реакции окисления альдегидов ( $\text{CH}_3\text{CHO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ ) стимулировало проведение исследований с целью выяснения причин его появления как в случае альдегидов, так и в случае углеводородов.

В настоящем обзоре на примере реакций окисления  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  проведен анализ современного состояния экспериментальных и теоретических исследований, прослежено развитие представлений о механизме этих реакций, в частности, с точки зрения учета существенной

роли гетерогенных факторов. Выявлены характерные особенности и установлены общие закономерности протекания процессов, на основании которых сформулирован подход к разработке метода селективного газофазного окисления альдегидов в кислоты и пероксикислоты воздействием на поверхность реакционного сосуда (обработкой тем или иным веществом) или путем изменения отношения поверхности к объему ( $S/V$ ).

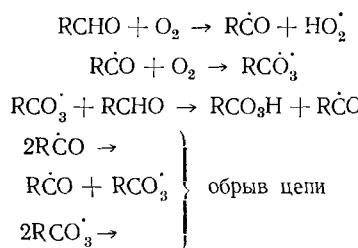
## II. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ АЛЬДЕГИДОВ

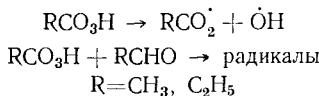
Реакции окисления формальдегида и ацетальдегида в настоящее время подробно изучены. Полученные выводы обобщены на случай пропионового альдегида, что справедливо в силу экспериментально установленной [5] общности закономерностей окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ . Основные результаты кинетических исследований для формальдегида обсуждены в обзорных статьях [6—9] и в работе [17]. Исследования, посвященные ацетальдегиду и пропионовому альдегиду, отражены в работах [5—9, 18—25] и [5—9, 12, 14, 26, 27] соответственно.

Основной результат этих работ, общий для всех альдегидов, состоит в том, что реакции протекают по цепному вырожденно-разветвленному механизму с автоускорением. На примере фотохимического окисления ацетальдегида и пропионового альдегида показано, что цепи в этих реакциях длинные (~1000 звеньев) [28—31]. О цепном характере процесса свидетельствует также ингибиование реакции небольшими добавками ряда соединений [32—35]. Для формальдегида цепной механизм обосновывается уменьшением скорости процесса при увеличении отношения  $S/V$  [36].

Продуктом, ответственным за разветвление цепей, является пероксидное соединение — пероксид водорода в случае высокотемпературного окисления формальдегида, пероксикислота в случае ацетальдегида и пропионового альдегида. Основанием для такого заключения послужило ускорение реакции при добавке  $\text{RCO}_3\text{H}$  [37—40], а также результаты опытов [5] с использованием метода «закалки». После быстрого охлаждения до 298 К частично прореагировавшие при 488 К смеси ацетальдегида с кислородом при повторном нагревании самовоспламеняются при более низкой температуре. Подобное явление наблюдалось и с искусственно составленными смесями  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$ , содержащими пероксикусную кислоту. Вырожденное разветвление цепей авторы [5] связали с пероксикусной кислотой и предположили существование двух ее форм — более и менее стойких, первая из которых в ходе закалки частично переходит во вторую.

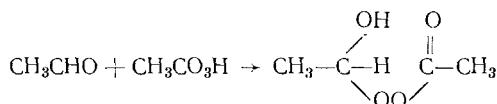
Первоначально стадию разветвления цепей связывали с реакциями пероксикислоты, а именно распада пероксидного комплекса  $[\text{RCO}_3\text{H} \cdot \cdot \text{RCHO}]$  [8, 27, 39, 41, 42] или гомогенного распада  $\text{RCO}_3\text{H}$  [32, 33, 43, 44]. Образование пероксидного комплекса утверждалось на основании наблюдаемого в ряде случаев несоответствия между падением давления в системе и давлением образовавшейся  $\text{RCO}_3\text{H}$ , которое особенно ярко проявлялось при  $T < 353$  К [39]. Единственным критерием протекания стадии разветвления с участием пероксидного комплекса ниже 423 К, согласно [39], является зависимость максимальной скорости реакции окисления от квадрата концентрации альдегида, которая следует из принятой схемы (при допущении длинных цепей и пренебрежении скоростью инициирования в богатых альдегидом смесях):



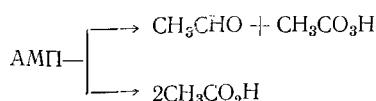


В работе [45] указывается, что рассчитанная из кривых  $p(t)$  ( $p$  — давление,  $t$  — время) максимальная скорость не может служить критерием правильности выбора той или иной реакции разветвления из-за низкой точности ее определения.

Предположение об образовании пероксидного комплекса в газовой фазе с дальнейшим распадом его на радикалы в объеме или на поверхности реактора малообосновано и сделано главным образом по аналогии с наблюдаемым при жидкокомпозитном окислении [46]. Вопросу существования пероксидного комплекса в газовой фазе посвящены работы [47—50]. На основании только иодометрического анализа продуктов реакции утверждается образование альдегидомонопероцетата (АМП) по следующему пути:



Затем АМП может распадаться:



В отличие от жидкокомпозитной реакции окисления ацетальдегида, в которой наличие аддукта подтверждено с помощью ЯМР [51, 52], в случае газовой фазы таких убедительных доказательств нет.

Что касается гомогенного распада  $\text{RCO}_3\text{H}$ , то его вклад в процесс разветвления при температуре до 473 К мал из-за значительной энергии активации [53—55], и его протеканием трудно объяснить высокие скорости окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$  при низких температурах.

При высокотемпературном окислении формальдегида участие пероксида водорода в разветвлении цепей доказано в [56] тем, что при добавлении  $\text{H}_2\text{O}_2$  в количествах, равных максимально образующимся в ходе реакции, исчезает период индукции.

В отношении механизма низкотемпературного окисления единой точки зрения не было. Предметом дискуссии долгое время являлась природа пероксидного соединения —  $\text{H}_2\text{O}_2$  [7, 57, 58] или  $\text{HCOOOH}$  [4, 8, 59, 60]. Эта неопределенность, с одной стороны, была обусловлена недостатками применяемого авторами метода иодометрического анализа, не дающего однозначного ответа и в свое время подвергнуто критике [3], с другой стороны — возможностью образования органического пероксида, в частности диоксиметилпероксида, при взаимодействии  $\text{CH}_2\text{O}$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  вне реакционной зоны [61].

В работе [60] лишь на основании наличия пиков с массами 60, 61, 62 в масс-спектре продуктов окисления  $\text{CH}_2\text{O}$  предполагалось образование  $\text{HCO}_3\text{H}$ , что без сопоставления с масс-спектром этого соединения необоснованно. Недавно опубликована работа [62], в которой приводится масс-спектр  $\text{HCO}_3\text{H}$  и проведено сопоставление с данными масс-спектрального анализа продуктов реакции низкотемпературного окисления формальдегида и смеси, содержащей  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В последних двух случаях спектры практически не отличались друг от друга. Исходя из этого, сделано заключение, что наличие пиков с  $m/e$  60—62 при анализе продуктов окисления формальдегида связано не с наличием  $\text{HCO}_3\text{H}$ , а с продуктом взаимодействия  $\text{CH}_2\text{O}$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  вне реакционной зоны.

Отсутствие  $\text{HCO}_3\text{H}$  в продуктах реакции низкотемпературного окисления формальдегида в реакторе, обработанном борной кислотой, установлено методом анализа органических пероксикислот в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  на фотоэлектрическом колориметре (ФЭК) с помощью солянокислого

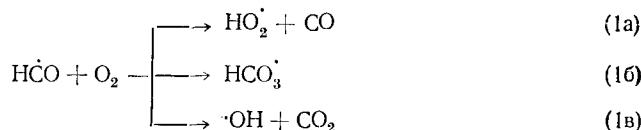
бензидина [63] и орто-толидина [64]. Кинетические закономерности расходования  $\text{CH}_2\text{O}$  и накопления  $\text{H}_2\text{O}_2$  показывают, что разветвление цепей при низкотемпературном окислении  $\text{CH}_2\text{O}$  обусловлено бимолекулярным гомогенным распадом  $\text{H}_2\text{O}_2$  на два OH-радикала [17].

Важным моментом в установлении механизма цепной реакции является выяснение природы ведущего активного центра. Прогресс в этом направлении был связан с использованием в исследованиях кинетического метода вымораживания радикалов в сочетании со спектрометром ЭПР [65].

Согласно опубликованным данным, ведущими активными центрами при окислении альдегидов являются пероксидные радикалы —  $\text{RCO}_3^\cdot$  в случае ацетальдегида и пропионового альдегида и  $\text{HO}_2^\cdot$  в случае  $\text{CH}_2\text{O}$ . Основанием для такого заключения послужило наличие в продуктах реакции фотохимического окисления ацетальдегида — пероксида ацетила [66], а также прямое обнаружение пероксидных радикалов методом ЭПР при термическом окислении  $\text{CH}_3\text{CHO}$  [18] и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  [12]. Идентификация радикалов  $\text{RCO}_3^\cdot$  производилась на основе обнаружения сигналов ЭПР пероксидных радикалов при малых степенях превращения ацетальдегида и пропионового альдегида ( $\sim 10\%$ ) и высокой селективности реакции по пероксикислотам ( $\sim 90\%$ ) [67], а также симбатности кривых накопления пероксидных радикалов и  $\text{RCO}_3\text{H}$  [18]. Значительный вклад в спектр ЭПР со стороны радикалов типа  $\text{RO}_2^\cdot$  исключался вследствие несоответствия кинетики накопления радикалов и гидропероксида этила [26]. В условиях опытов накопление радикалов происходило по закону, характерному для промежуточного продукта, в то время как выход гидропероксида непрерывно возрастал.

Что касается формальдегида, то в области высокотемпературного окисления о наличии радикалов  $\text{HO}_2^\cdot$  свидетельствовали обнаружение пероксида водорода в продуктах реакции [57, 61, 68—71] и непосредственная регистрация спектров ЭПР радикала  $\text{HO}_2^\cdot$  [72]. Идентификация проводилась путем сопоставления спектров со спектрами ЭПР радикалов  $\text{HO}_2^\cdot$ , полученными в работах [73—76], и на основании симбатности кривых накопления радикалов и  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Вопрос о природе ведущего цепь активного центра в условиях низкотемпературного окисления формальдегида дискутировался [4] в зависимости от реального пути взаимодействия радикалов  $\text{HCO}^\cdot$  с  $\text{O}_2$  с образованием радикалов  $\text{HO}_2^\cdot$  или  $\text{HCO}_3^\cdot$ :



Полученные за последние годы результаты работ по изучению реакций радикалов  $\text{HCO}^\cdot$  с кислородом методами ИК-спектроскопии [77], масс-спектроскопии [78] и внутрирезонаторной лазерной спектроскопии (ВРЛС), совмещенной с импульсным фотолизом [79], а также прямое обнаружение радикалов  $\text{HO}_2^\cdot$  с помощью метода ЭПР [80], свидетельствуют о преимущественном образовании радикалов  $\text{HO}_2^\cdot$ . Источником радикалов  $\text{HCO}^\cdot$  являлись или взаимодействие с формальдегидом атомов H, получаемых при высокочастотном разряде в водороде, или фотолиз  $\text{CH}_2\text{O}$  [81].

В работе [78] в предположении о существовании реакции (1a) путем прямого слежения за концентрацией радикалов  $\text{HCO}^\cdot$  и из данных о конкуренции реакций радикалов  $\text{HCO}^\cdot$  с  $\text{O}_2$  и O определена константа скорости этой стадии. В работе [77] в ИК-спектре продуктов реакции радикалов  $\text{HCO}^\cdot$  с кислородом при комнатной температуре обнаружена полоса поглощения, соответствующая только радикалу  $\text{HO}_2^\cdot$ , и не оказалось полос, которые можно было бы приписать радикалу  $\text{HCO}_3^\cdot$ . Изучение ки-

нетики гибели радикалов  $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$  при фотолизе  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{CHO}$  в присутствии  $\text{O}_2$  методом ВРЛС [79] позволило определить константу скорости суммарного процесса (1). На основании отсутствия зависимости  $k_1$  от давления в диапазоне 0,2—76 кПа сделан вывод, что происходит либо преимущественное образование радикалов  $\text{HO}_2^\cdot$ , либо быстрый распад образовавшихся радикалов  $\text{HCO}_3^\cdot$  на  $\text{CO}(\text{CO}_2)$  и  $\text{HO}_2^\cdot(\text{OH})$ . На основании расчетов методом ЛКАО показано [82], что в реакции (1б) образуется возбужденный радикал  $\text{HCO}_3^\cdot$ , который может быстро распадаться на  $\text{OH}$  и  $\text{CO}_2$ . Исходя из факта, что при фотолизе  $\text{CH}_2\text{O}$  выход  $\text{CO}_2$  небольшой, сделано предположение, что при комнатной температуре реакция (1а) успешно конкурирует с указанной стадией (1б).

Лишь в работе [83] при определении скоростей реакции (1а) и (1б), зная концентрации  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCO}_2\text{H}$ , авторы получили, что  $k_{16}/k_{1a} = 5 \pm 1$ . Однако не исключены и другие пути образования  $\text{HCO}_2\text{H}$  [84], отличные от последовательности стадий  $\text{HCO}_3^\cdot \rightarrow \text{HCO}_3\text{H} \rightarrow \text{HCO}_2\text{H}$  и связанные, в частности, со вторичными процессами, происходящими в системе из-за наличия  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  [61].

В работе [84] изучена кинетика фотолиза  $\text{CH}_2\text{O}$  в смеси, содержащей  $\text{O}_2$  и в присутствии  $\text{CO}_2$  при 298 К. Определялся квантовый выход  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  и расход  $\text{O}_2$ . Исходя из того, что  $\Phi_{\text{H}_2} \gg 1$  и  $\Phi_{\text{CO}} \gg 1$  ( $\Phi$  — квантовый выход), авторы предположили схему реакций, на основании которой для отношения констант скоростей получили следующее выражение ( $M$  — какая-либо частица):

$$\frac{k_{16} [M]}{k_{16} [M] + k_{1a}} \geq 0,049 \pm 0,017$$

Окончательно вопрос о природе ведущего активного центра в низкотемпературной области окисления  $\text{CH}_2\text{O}$  был решен после прямого обнаружения радикалов  $\text{HO}_2^\cdot$  [17].

Убедительные доказательства того, что пероксидные радикалы являются ведущими активными центрами, получены на основании анализа кинетики термического окисления альдегидов и следующих ее особенностей: 1) достижения максимальной концентрации радикалов  $\text{RCO}_3^\cdot$  или  $\text{HO}_2^\cdot$  (в зависимости от объекта изучения) одновременно с достижением максимальной скорости расходования альдегида; 2) количественного соответствия между изменением скоростей расходования альдегидов и концентраций соответствующих пероксидных радикалов при изменении условий опыта [12, 17, 18, 26, 67, 72].

Информация относительно элементарной лимитирующей реакции



полученная косвенным путем на основании анализа молекулярных продуктов, имеется в работах [31, 85] и представлена в табл. 1. Константа скорости этой реакции определена в работе [67] путем измерения концентрации радикалов  $\text{RCO}_3^\cdot$  методом ЭПР и скорости накопления пероксикилоты в процессе газофазного окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$  или  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  в условиях малых степеней превращения. Значения констант представлены в табл. 1.

Сведения, касающиеся элементарной стадии



получены в [86, 87] и также представлены в табл. 1. На основании данных об уменьшении периода индукции в медленной реакции окисления водорода в присутствии добавок формальдегида с помощью ЭВМ проведен анализ схемы реакций, включающей реакции активных частиц с  $\text{CH}_2\text{O}$ , который позволил оценить значение константы скорости при 773 К [86]. Методом ЭПР константа скорости этой реакции измерена в [87]. Подход подобен использованному в [67]; источником радикалов  $\text{HO}_2^\cdot$  являлась реакция окисления  $\text{CH}_2\text{O}$ .

Значения константы скорости реакции

Реакция	$A$ , см <sup>3</sup> /молекула·с <sup>-1</sup>	$E_a$ , кДж/моль	$k$ , см <sup>3</sup> /молекула·с <sup>-1</sup>
$\text{HO}_2^{\cdot} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$ $1,6 \cdot 10^{-11}$ $1,9 \cdot 10^{-11}$	$44,7$ $59,3$ $43,5 \pm 12,5$	$1,6 \cdot 10^{-15}$ —
$\text{CH}_3\text{CO}_3^{\cdot} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} + \text{CH}_3\text{CO}$	— $(5,7 \pm 2,2) \cdot 10^{-12}$	$30 \pm 4$ $28,4 \pm 4,18$ $33,4 \pm 3,2$	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-17}$ — —
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3^{\cdot} + \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} \rightarrow$ $\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$	— $(7,0 \pm 1,3) \cdot 10^{-12}$	$28 \pm 2$ $32,2 \pm 2,1$	$(7,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-17}$ —

Обозначения:  $A$  — предэкспоненциальный множитель,  $E_a$  — энергия актигации,  $k$  — константа скорости.

### III. РОЛЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ ФАКТОРОВ В ОКИСЛЕНИИ АЛЬДЕГИДОВ

В ранних работах по окислению формальдегида данных о влиянии гетерогенных факторов приведено мало [36, 88, 89]. Отмечено уменьшение скорости реакции [36] или изменение состава продуктов при увеличении отношения  $S/V$ . В частности, наблюдалось [88] резкое увеличение выхода  $\text{CO}_2$  по сравнению с  $\text{CO}$ .

Проведение опытов в реакторе, который обработан борной кислотой, инертной по отношению к распаду пероксидных соединений, приводит к заметному возрастанию их выхода [59, 90].

Наблюдаемое несоответствие результатов, полученных разными авторами (например, наличие периода индукции и пероксидов [59, 89—91] или их отсутствие [92]) авторы работы [60] приписали изменению скорости гетерогенного распада пероксидного соединения, а именно  $\text{HCO}_3\text{H}$ , в разных экспериментах. Несмотря на отсутствие четких доказательств образования  $\text{HCO}_3\text{H}$ , работа [60] ценна тем, что в ней впервые отмечено влияние природы поверхности на характер кинетических закономерностей окисления формальдегида.

Заслуживают внимания работы [93, 94], авторы которых отмечают, что обработка поверхности реактора  $\text{KCl}$  приводит к ингибированию гомогенной реакции, и не предполагают, что как образование, так и гибель активных частиц происходит гетерогенно.

Более детально влияние поверхности реакционного сосуда на процесс окисления  $\text{CH}_2\text{O}$  изучено в работе [68]. В чистых реакторах реакция протекает с образованием значительных количества пероксида водорода ( $\sim 27\%$  от исходного альдегида), в то время как в реакторах, обработанных слоями ( $\text{KCl}$ ,  $\text{CsCl}$  и  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), пероксид не обнаруживается и реакция протекает практически с постоянной скоростью. Подобную зависимость выхода  $\text{H}_2\text{O}_2$  от природы поверхности наблюдали в работах [71, 72, 95, 96]. Полученные различные данные были объяснены с точки зрения разных значений констант скоростей гетерогенной гибели пероксида водорода и радикалов  $\text{HO}_2^{\cdot}$  на различных поверхностях.

Таким образом, имеющиеся сведения определенно указывают на зависимость выхода  $\text{H}_2\text{O}_2$  от природы поверхности. Что касается радикалов, то первое экспериментальное доказательство их образования получено в работах [72, 87]. При высокотемпературном окислении  $\text{CH}_2\text{O}$  в необработанном реакторе и в реакторе, обработанном борной кислотой, наряду со значительными количествами пероксида водорода были обнаружены радикалы  $\text{HO}_2^{\cdot}$  [72], концентрация которых достигала 0,1% от исходного альдегида. В реакторах, обработанных солями, пероксид водорода и радикалы  $\text{HO}_2^{\cdot}$  не обнаружены. Прямыми опытами показано [87], что скорость гетерогенной гибели радикалов  $\text{HO}_2^{\cdot}$  в необработанном реакторе и

ТАБЛИЦА 1

## пероксидных радикалов с альдегидами

T, K	Примечание	Ссылки
773	медленная реакция окисления $H_2 + O_2 + N_2 + CH_2O$ реакция окисления $CH_2O$ , метод ЭПР	[86] [87]
293 360—403 415—473	реакция фотохимического окисления $CH_3CHO$ , анализ молекулярных продуктов реакция окисления $CH_3CHO$ , инициированная $(CH_3)_3COOH$ реакция термического окисления $CH_3CHO$ , метод ЭПР	[31] [85] [67]
295 438—488	реакция фотохимического окисления $C_2H_5CHO$ , анализ молекулярных продуктов реакция термического окисления $C_2H_5CHO$ , метод ЭПР	[31] [67]

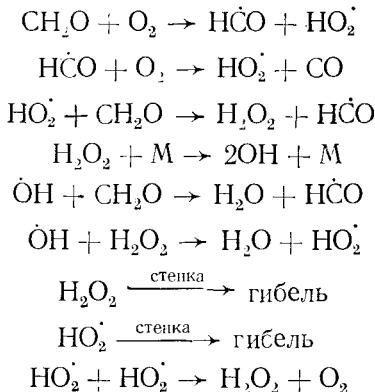
*T* — температура.

в реакторе, обработанном борной кислотой, невелика и заметно возрастает при переходе к реакторам, обработанным солями.

По влиянию на скорость и состав продуктов реакции окисления формальдегида изученные поверхности были разделены на две группы [97]. Подобное разделение было сделано и в работе [98]. В реакторах первой группы (реактор, обработанный идущей реакцией или борной кислотой) скорость реакции значительна и окисление протекает по цепному вырожденно-разветвленному механизму, а агентом, ответственным за разветвление цепей, является пероксид водорода. Эффективные энергии активации, определенные по максимальным скоростям расходования формальдегида, равны 109—125 кДж/моль. В реакторах второй группы (реакторы, обработанные солью) скорость реакции практически постоянна и заметно меньше; присутствия пероксида водорода в продуктах не обнаруживается. Влияние поверхности находит отражение в резком возрастании эффективных энергий активации (209 кДж/моль) по сравнению с реакторами первой группы.

Подобные закономерности в зависимости от природы поверхности наблюдались и в случае низкотемпературного окисления формальдегида в реакторах, обработанных борной кислотой и  $CsCl$  [17].

На основании экспериментальных исследований и анализа имеющихся в литературе данных авторы работ [56, 97] предположили следующую схему окисления  $CH_2O$ :



Весьма убедительные доказательства изменения скорости гетерогенной гибели пероксидных радикалов при переходе от реакторов первой группы ко второй группе получены с использованием метода ЭПР в работах [87, 99—101]. Наличие гетерогенного распада пероксида водорода следует из сравнительного анализа данных по изучению газофазного рас-

пада пероксида водорода в зависимости от природы поверхности в стеклянных реакторах, как тщательно очищенных [102], так и обработанных борной [103, 104], фосфорной [105], плавиковой [106] кислотами в интервале температур 573–873 К. Отмечено, что при температуре ~693–698 К наблюдается переход от гетерогенной реакции к гомогенной. В пользу гомогенного протекания реакции свидетельствует, в частности, факт резкого увеличения эффективной энергии активации — от 42 до 230 кДж/моль [105]. Увеличение диаметра реактора приводит к уменьшению скорости распада радикалов [104]. В реакторе, обработанном борной кислотой [103, 104], распад  $\text{H}_2\text{O}_2$  затруднен, причем, по мнению авторов работы [102], тщательно очищенная стеклянная поверхность более эффективна для консервации  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Необходимость учета стадии гомогенной рекомбинации радикалов  $\text{HO}_2^\cdot$  вытекает из экспериментально наблюдаемой зависимости максимальной концентрации радикалов  $\text{HO}_2^\cdot$  от концентрации исходного альдегида; эта зависимость описывается кривой, стремящейся к некоторому предельному значению [72].

Справедливость предположенного механизма и вытекающих из него закономерностей зависимости кинетики реакции от природы поверхности была подтверждена с помощью математической модели [107].

Сведений о влиянии природы и состояния поверхности реакционного сосуда на кинетику окисления ацетальдегида и пропионового альдегида в статических условиях имеется немного. Согласно опубликованным данным, эффективные энергии активации окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  значительно меньше (37,6–83,6 кДж/моль), чем в случае окисления  $\text{CH}_2\text{O}$ , где эффективная энергия активации равна 117–209 кДж/моль [5, 8].

Особого внимания с точки зрения оригинальности выводов, сделанных на основании весьма ограниченной информации о влиянии природы поверхности на состав продуктов и скорость низкотемпературного окисления ацетальдегида, заслуживает работа [108]. В этой работе показано, что в реакторе, обработанном  $\text{KCl}$ , скорость реакции в 4–5 раз больше, чем в промытом азотной кислотой. Наибольший выход  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  наблюдался в реакторе, промытом азотной кислотой, а  $\text{CO}_2$  — в реакторе, обработанном  $\text{KCl}$ . В заполненных насадкой реакторах количество образующегося  $\text{CO}_2$  заметно увеличивается. По аналогии с формальдегидом [96] и  $\text{H}_2$  [108], следовало ожидать резкого уменьшения скорости реакции в реакторе, обработанном  $\text{KCl}$ , так как известно, что в этом случае скорость гибели активных центров больше [87, 98].

На основании этих экспериментальных результатов авторы работы [108] предположили, что при газофазном окислении  $\text{CH}_3\text{CHO}$  цепи инициируются на поверхности вследствие распада  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  или радикалов  $\text{CH}_3\text{CO}_3^\cdot$ . Позднее в работе [41] наблюдаемая зависимость пульсаций давления в зависимости от природы поверхности реакционного сосуда при окислении ацетальдегида также была приписана гетерогенному распаду  $\text{RCO}_3\text{H}$ , но по молекулярному механизму. Тепло, выделяющееся при этом, по мнению авторов [41], инициирует холодное пламя. Однако недавно показано, что инициирование пламен скорее является причиной, чем следствием теплового разогрева [110].

В работах [111, 112], посвященных изучению влияния природы поверхности реактора, обработанного галогенидами металлов на реакцию окисления ацетальдегида, сделано заключение, что поверхности, катализирующие распад  $\text{RCO}_3\text{H}$ , катализируют и реакцию окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$ .

В ряде работ [32, 108, 113] установлена зависимость между  $S/V$  и скоростью окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Предложенные объяснения противоречивы. В [108] предполагается наличие гетерогенного инициирования и обрыва цепей, а в работе [32], как и в [39, 114], постулируется протекание только гомогенного процесса.

Поскольку вычисленные значения энергии активации оказались зависящими от  $S/V$ , было сделано предположение о гетерогенной природе соответствующей стадии. Если бы инициирование было гомогенным, следо-

вало бы ожидать для энергии активации значение 171,4 кДж/моль [115]; в работе [116] получено значение 121,2 кДж/моль. В [117] методом ЭПР показана возможность гетерогенного зарождения цепей при окислении ацетальдегида. Имеющиеся данные указывают на то, что при низких температурах гетерогенное зарождение может преобладать над гомогенным.

Заслуживают внимания и данные о влиянии природы и чистоты поверхности реактора на скорость и энергию активации процесса, полученные в работах [24, 44]. Недавно в работе [112] установлена сильная зависимость скорости реакции и соотношения выходов продуктов низкотемпературного окисления ацетальдегида — пероксикусной и уксусной кислот — от удельной концентрации вещества, нанесенного на поверхность реактора. Наибольший выход  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  наблюдался в реакторе, обработанном 0,1%-ным раствором  $\text{KCl}$ , в то время как выход  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  менялся незначительно.

Авторы работы [22], используя приведенную выше совокупность реакций (см. с. 904) для описания процесса окисления ацетальдегида, для энергии активации получили значения от 0 до 66,9 кДж/моль в интервале температур 318—393 К, из чего они сделали вывод, что процесс разветвления происходит гетерогенно. Подобное предположение высказано и в работе [44].

Рассмотрение имеющихся экспериментальных данных, полученных в статических условиях, позволяет заключить, что подробный анализ продуктов проводился только в случае ацетальдегидов. Следует отметить полное отсутствие детальных кинетических результатов, касающихся реакции окисления пропионового альдегида. Обнаруженная в ряде работ чувствительность реакции к природе и состоянию поверхности реакционного сосуда не нашла отражения в предложенных схемах, которые по существу описывают гомогенный процесс. Заключение о предполагаемых элементарных стадиях сделано лишь на основании анализа молекулярных продуктов. Нет четко обоснованных данных относительно характера стадии разветвления цепей. Схемы газофазного окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  часто строили формально по аналогии с жидкофазным окислением [46, 118, 119], которое более подробно изучено.

Впервые детальное исследование кинетических закономерностей окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  в зависимости от природы поверхности проведено в работах [18—21] и в [26] соответственно. При 448 К скорость реакции окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$  в реакторе второй группы примерно в 4—5 раз больше, чем в реакторе первой группы; 40%-ное превращение ацетальдегида в реакторе второй группы наблюдалось при  $t=25$  с ( $t$  — время пребывания реагирующей смеси в реакторе), а в реакторе первой группы при  $t=90$  с. Различаются также и максимальные выходы пероксикислоты. В реакторе, обработанном солью, он составляет 5—7% от исходного альдегида, а в реакторе, обработанном реакцией—18—20%. Повышение температуры до 499 К приводит к интересному явлению: скорости процесса в реакторах обоих типов оказываются близки друг к другу. До 25%-ного превращения ацетальдегида расходование его в обоих случаях описывается практически одной и той же кривой S-образного типа. Что касается выхода  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ , то он значителен в реакторах первой группы (17—18%) и мал в реакторе второй группы (доли процента).

В работе [19] в интервале температур 598—648 К в реакторе, обработанном борной кислотой, обнаружено значительное количество  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ , которое уменьшается с повышением температуры: максимальные выходы  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  при 598 К составляют 10—11%, а при 648 К — всего 2% от исходного альдегида. В реакторе, обработанном солью, количество  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ , по-видимому, ниже чувствительности анализа.

Заслуживает внимания то обстоятельство, что процесс в реакторах обоих типов протекает автокатализически. Однако, в отличие от низкотемпературной области, скорость расходования альдегида в реакторе первой группы больше примерно в 3—4 раза (при 623 К) по сравнению с реактором второй группы. Соответственно концентрации пероксидных

ТАБЛИЦА 2

## Характеристики процессов окисления альдегидов

Соединение	$c_0, \%$	$T, K$	$10^{-16} w_{\max}, \text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$	Радикалы	$10^{-13} c_p, \text{см}^{-3}$	Пероксид	$10^{-16} c_p, \text{см}^{-3}$	Ссылки
Реакторы первой группы								
CH <sub>2</sub> O	1	850	42	HO <sub>2</sub> <sup>.</sup>	12	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	[71, 107]
CH <sub>2</sub> O	5	718	1,8	HO <sub>2</sub> <sup>.</sup>	2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	[17]
CH <sub>3</sub> CHO	20	448	2	CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> <sup>.</sup>	2,5	CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H	56	[11, 21]
CH <sub>3</sub> CHO	2,5	498	0,3	CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> <sup>.</sup>	5,6	CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H	6—6,2	[10, 19]
CH <sub>3</sub> CHO	1,5	598	8	CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> <sup>.</sup>	—	CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H	2	[19, 21]
CH <sub>3</sub> CHO	1,5	623	10	CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> <sup>.</sup>	10	CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H	0,72	[19, 21]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO	8	448	0,35	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>3</sub> <sup>.</sup>	~1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>3</sub> H	8	[12]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO	2,1	564	0,3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>3</sub> <sup>.</sup>	1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>3</sub> H	1,3	[26]
Реакторы второй группы								
CH <sub>2</sub> O	1	900	12	—	—	—	—	[71, 107]
CH <sub>2</sub> O	5	723	0,2—0,25	—	—	—	—	[17]
CH <sub>3</sub> CHO	20	448	10	CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> <sup>.</sup>	11	CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H	1,9	[11, 21]
CH <sub>3</sub> CHO	2,5	498	0,28	CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> <sup>.</sup>	3,6	CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H	0,3	[10, 19]
CH <sub>3</sub> CHO	1,5	598	3,2	CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> <sup>.</sup>	—	CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H	<0,4	[19, 21]
CH <sub>3</sub> CHO	1,5	623	4	CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> <sup>.</sup>	2,5	CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H	<0,4	[19, 21]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO	8	448	0,5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>3</sub> <sup>.</sup>	1,3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>3</sub> H	3,8	[12]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO	2,1	564	0,26	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>3</sub> <sup>.</sup>	0,5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>3</sub> H	—	[26]

Обозначения:  $c_0$  — начальная концентрация альдегида в воздухе при атмосферном давлении,  $w_{\max}$  — максимальная скорость,  $c_p$  — максимальная концентрация радикалов,  $c_{II}$  — максимальная концентрация пероксида.

радикалов больше в реакторе, обработанном борной кислотой; в табл. 2 приведены некоторые характерные данные.

Уменьшение выхода органического пероксида с повышением температуры объясняется возрастанием скорости распада как RCO<sub>3</sub>H, так и радикалов CH<sub>3</sub>CO и CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub><sup>.</sup>. Методом ЭПР установлено [10], что скорость реакции распада пероксида на поверхности, обработанной солью, значительно больше, чем на поверхности, обработанной борной кислотой. В отличие от низкотемпературной области, в реакторе, обработанном борной кислотой, в продуктах реакции окисления CH<sub>3</sub>CHO обнаруживается пероксид водорода, форма кривой накопления которого отличается от таковой для RCO<sub>3</sub>H. Измеримые количества H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> наблюдаются позже по ходу реакции по сравнению с RCO<sub>3</sub>H. Так, например, при 623 K и  $t=0,3$  с концентрация CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H равна 2%, а пероксида водорода — всего 0,1%.

Исследования кинетики низкотемпературного окисления пропионового альдегида [12] показали, что кинетическое поведение системы в реакторах обоих групп подобно наблюдаемому в случае ацетальдегида. По-прежнему реакция протекает с автоускорением, скорость расходования альдегида и максимальная концентрация радикалов RCO<sub>3</sub><sup>.</sup> выше в реакторе второй группы. Заметно отличаются и выходы пероксида пропионовой кислоты: при 423 K и  $t=2$  мин в реакторе, обработанном KCl, ее выход составляет 1,7%, а в реакторе, обработанном борной кислотой — 4,7% от исходного альдегида.

Установлено [12], что хотя выход C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>3</sub>H в случае реактора, обработанного KCl, меньше, однако в продуктах реакции детектируется новый органический пероксид — гидропероксид этила, а также этиловый спирт; кроме того, отсутствует этилен, обнаруживаемый в реакторе, обработанном борной кислотой. Сделан вывод, что в благоприятных для распада

пероксикислоты условиях образовавшиеся радикалы  $C_2H_5\cdot$ , реагируя с кислородом, дают радикалы  $C_2H_5O_2\cdot$ , дальнейшая реакция которых с альдегидом приводит к образованию гидропероксида этила.

На основании экспериментально установленного факта влияния природы поверхности на выход продуктов  $C_2H_4$  и  $C_2H_5O_2H$  сделано предположение, что в условиях опыта реакции  $C_2H_5\cdot + O_2 \rightarrow C_2H_4 + HO_2\cdot$  и  $C_2H_5\cdot + O_2 \rightarrow C_2H_5O_2\cdot$  протекают частично на поверхности реактора.

При повышении температуры опыта до 431—531 К, как и в случае ацетальдегида, наблюдается изменение соотношения скоростей расходования  $C_2H_5CHO$  и концентраций радикалов в реакторах обоих типов; в реакторе первой группы они выше (табл. 2). Установлено, что выходы  $C_2H_5CO_3H$  и  $C_2H_5O_2H$  зависят от природы поверхности реакционного судна. В случае поверхности, эффективной в отношении распада пероксидов и радикалов, меньше выход пероксикислоты и больше выход гидропероксида. Это объясено тем, что образование гидропероксида обусловлено реакциями радикалов  $C_2H_5\cdot$ , возникающих в ходе распада радикалов  $C_2H_5CO$  и пероксикислоты.

Анализ экспериментального материала (табл. 2) показывает, что если с точки зрения участия пероксидного соединения в стадии разветвления цепей реакции окисления формальдегида, ацетальдегида и пропионового альдегида похожи, то в отношении влияния природы поверхности реактора они отличаются. Окисление  $CH_3CHO$  и  $C_2H_5CHO$  во всех типах реакторов протекает с автоускорением. Главным промежуточным продуктом, ответственным за разветвление, является соответствующая пероксикислота  $RCO_3H$ , а ведущими активными центрами — радикалы  $RCO_3\cdot$ . Заслуживает внимания то обстоятельство, что в низкотемпературной области в реакторах, обработанных солями, которые являются хорошими ингибиторами [3] процессов окисления, несмотря на интенсивную гибель радикалов, скорость реакции и концентрации ведущих активных центров низки.

На примере формальдегида показано, что в реакторах, обработанных солями, скорость реакции сильно уменьшается, а концентрация активных центров становится ниже чувствительности анализа. В случае ацетальдегида и пропионового альдегида наблюдается обратная картина. Это вызвано принципиальным отличием в природе стадии разветвления при окислении формальдегида, с одной стороны, и ацетальдегида и пропионового альдегида, с другой стороны. На это указывает также заметное различие в эффективных энергиях активации процессов, составах продуктов реакции в зависимости от природы поверхности. Если в случае  $CH_3O$  значение энергии активации колеблется от 108,7 кДж/моль для обработанной кислотой поверхности до 209 кДж/моль для обработанной солью поверхности, то в случае ацетальдегида и пропионового альдегида энергия активации составляет 37,6—83,6 кДж/моль, будучи меньшей для обработанной солью поверхности.

Кинетическое проявление влияния природы поверхности на реакцию окисления формальдегида не противоречит представлениям о наличии стадий гетерогенной гибели радикалов  $HO_2\cdot$  и  $H_2O_2$  — продукта, ответственного за разветвление. Что касается двух последующих представителей алифатических альдегидов, то подобное объяснение несостоятельно. В случае гетерогенного распада промежуточного продукта — пероксикислоты с образованием только молекулярных продуктов должно было бы иметь место замедление реакции окисления  $CH_3CHO$  и  $C_2H_5CHO$  в реакторах второй группы в низкотемпературной области. Ясно, что помимо гетерогенной стадии обрыва цепей, должна существовать и реакция, протекающая на поверхности и генерирующая активные центры в объем. Такой реакцией является распад пероксикислоты на поверхности по радикальному механизму с выходом части радикалов в газовую фазу.

Реализация гетерогенного разветвления цепи с достаточной достоверностью подтверждается автокатализическим характером процесса, наблюдавшим независимо от природы поверхности большими скоростями реакции и высокими концентрациями активных центров в реакторе с по-

верхностью (обработанной солью), эффективной в отношении гибели радикалов.

В пользу гетерогенного разветвления цепей свидетельствуют и результаты опытов с адсорбцией на холодной поверхности реактора небольших количеств  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ , приводящей к самовоспламенению смеси ацетальдегида с кислородом при повторном нагревании вследствие гетерогенного распада  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  [120, 121]. При этом температура индуцированного самовоспламенения зависит как от количества адсорбированной  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ , так и от отношения  $S/V$ ; с увеличением  $S/V$  температура самовоспламенения резко понижается.

Согласно имеющимся данным [1—3], увеличение  $S/V$ , как правило, приводит к уменьшению скорости цепного процесса, что указывает на гетерогенный обрыв цепей. Однако влияние поверхности этим не исчерпывается. Еще в работах [122—131] допускалась возможность гетерогенного зарождения и разветвления цепей. Возможность последнего подтверждена теоретическому анализу в работах [1, 131—133]. Экспериментальных данных, касающихся гетерогенного разветвления, пока мало. Можно отметить работы [126—130], в которых изучено низкотемпературное окисление углеводородов: пропана, этана, метана. Обнаруженное аномальное влияние поверхности на скорость соответствующей стадии цепного процесса, а именно увеличение скорости с ростом  $S/V$ , приписывалось гетерогенному разветвлению цепей.

Еще одним экспериментальным доказательством гетерогенного разветвления цепей в реакциях окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  служит обнаружение явления радикального распада паров органических пероксидов  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ ,  $\text{HCO}_3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{OOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$ ,  $(\text{CH}_3\text{C})_3\text{OOH}$  на твердой поверхности с выходом части радикалов с поверхности в газовую фазу [134—147]. Опыты по распаду пероксидных соединений проводили в основном при атмосферном давлении в струе азота, содержащего небольшие количества  $\text{O}_2$ , при температурах от комнатной до 498 К. В ряде случаев при низких давлениях пероксикислота подавалась на катализатор без разбавления инертным газом. В качестве твердой поверхности применялись поверхности реакторов первой и второй группы, а также металлические Pt, Au, Ag. Времена пребывания в реакторе менялись от нескольких секунд до  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  с. В ходе опытов установлено, что в отсутствие катализаторов распад идет по реакции первого порядка по пероксидному соединению с образованием радикалов, частично переходящих в газовую фазу. Экспериментальным обоснованием радикального распада является обнаружение пероксидных радикалов в узле вымораживания, помещенном в резонатор ЭПР. Гетерогенный характер распада пероксидного соединения подтверждается также низкими значениями эффективной энергии активации, не превышающими 54,3 кДж/моль.

На примере пероксикусусной кислоты установлен общий характер радикального распада на любой твердой поверхности. На основании обнаружения радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_3^{\cdot}$  [134], анализа молекулярных продуктов в ходе распада на Pt [143] сделан вывод, что диссоциация молекулы пероксикислоты идет с гомолизом пероксидной связи. В пользу этого свидетельствует тот факт, что количества образовавшегося  $\text{CO}_2$  достигают 90 % от исходного пероксида. Образование (в процессе распада органических пероксидных соединений) адсорбированных на поверхности радикалов  $\text{OH}_{\text{адс}}$  доказано в результате исследования реакции распада гидропероксида метила на платиновой проволоке в присутствии малых добавок CO [143]. В условиях, исключающих гомогенные реакции, отмечено образование дополнительных количеств  $\text{CO}_2$ , приписанных взаимодействию  $\text{OH}_{\text{адс}}$  с CO.

Показано, что с точки зрения генерации радикалов с поверхности в объем активность катализатора падает в ряду металлов [141]:  $\text{Pt} > \text{Au} > \text{Ag}$  и в ряду хлоридов щелочных металлов [144]:  $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl} > \text{RbCl} > \text{CsCl}$ .

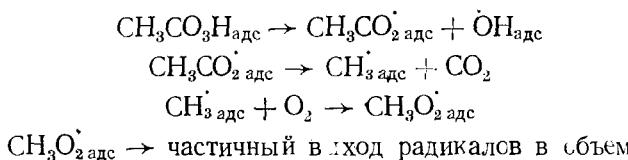
Сравнение кинетических закономерностей реакции распада пероксикусусной кислоты на серебре и хлориде калия привело к выводу о боль-

шей эффективности металлического катализатора, особенно в отношении генерации радикалов в объем. Анализ [139] соотношения концентраций молекулярных продуктов распада пероксипропионовой кислоты ( $C_2H_4$  и  $C_2H_4O$ ) позволил исключить возможность выхода радикалов R с поверхности в объем.

В ряде случаев [134, 139] выход радикалов оказывается значительным, составляя десятки процентов от распавшегося пероксида. Недавно при исследовании радикального распада гидропероксида трет-бутила зафиксировано, что выход радикалов  $CH_3OO^\cdot$  достигает 90% от распавшегося гидропероксида [147].

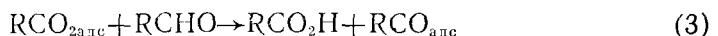
Для радикального инициирования процессов низкотемпературного окисления органических соединений и с целью изучения реакций радикалов предложено использовать в качестве источника пероксидных радикалов и радикалов  $OH_{adc}$  гетерогенный распад органических пероксидов [148].

Исходя из данных по распаду органических пероксидов на твердой поверхности, кинетических кривых накопления радикалов  $RO_2^\cdot$ , анализа молекулярных продуктов, предложены [14] следующие основные элементарные стадии, приводящие к образованию радикалов:



Важным результатом экспериментального изучения кинетических закономерностей гетерогенного радикального распада пероксидного соединения — пероксикислоты является то, что скорость реакции распада на поверхности стекла, обработанного солью (вторая группа), превышает таковую в реакторе, обработанном борной кислотой (первая группа). Этот результат согласуется с наблюдаемой большей скоростью окисления ацетальдегида и пропионового альдегида в реакторах, обработанных солью, свидетельствуя в пользу того, что стадия разветвления происходит гетерогенно.

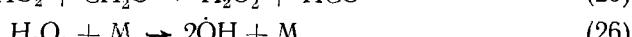
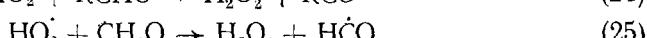
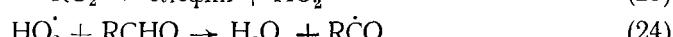
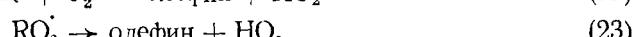
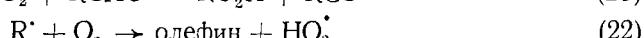
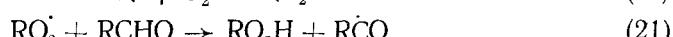
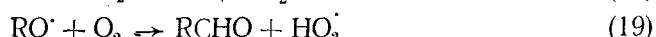
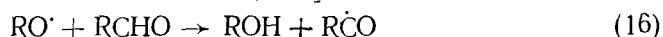
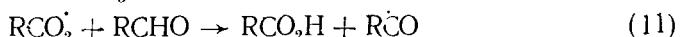
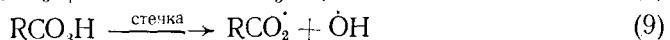
Установление факта гетерогенного разветвления цепей влечет за собой ряд следствий, вызывающих необходимость детализации приведенного выше механизма введением некоторых возможных стадий, происходящих на поверхности с участием образовавшихся радикалов. К их числу можно отнести следующие реакции:



Относительно возможности протекания реакций (4) и (5) информация имеется в работе [26], где показано, что выходы  $CO$ ,  $CO_2$ , а также  $C_2H_4$  и  $C_2H_5O_2H$  зависят от природы поверхности и возрастают с увеличением  $S/V$ . Что касается реакции (2), то возможность ее реализации вытекает из возможности протекания реакции  $OH_{adc} + CO \rightarrow CO_2 + H^\cdot$  [143]. В зависимости от условий опыта (от природы поверхности, величины  $S/V$ ), соотношение вкладов гетерогенных и гомогенных стадий может меняться.

Современные представления о механизме окисления ацетальдегида и пропионового альдегида, в частности, о путях образования продуктов, в основном можно сформулировать в виде следующей совокупности элементарных стадий, не претендующей на полноту [21, 26]:





Как уже отмечалось выше, допускается протекание реакций (6), (9), (11), (12), (17), (18), (22), (23) как на поверхности, так и в объеме.

Возможность реализации гомогенной рекомбинации радикалов  $RCO_3^{\cdot}$  обосновывается результатами опытов [66] по обнаружению в продуктах реакции окисления  $RCHO$  пероксида ацетила, а также исходя из стремления величины максимальной концентрации радикалов  $RCO_3^{\cdot}$  к насыщению при увеличении исходной концентрации ацетальдегида [18]. Необходимость включения реакций (24) — (26) обусловлена прямым обнаружением радикалов  $HO_2^{\cdot}$  и пероксида водорода при высокотемпературном окислении ацетальдегида и пропионового альдегида [26]. Прямые доказательства протекания гетерогенных стадий продолжения цепей может дать изучение соответствующего процесса при низких давлениях и температурах в условиях, исключающих гомогенные реакции.

Таким образом, если механизм окисления  $CH_2O$  можно считать в основном установленным, то механизм окисления алифатических альдегидов типа  $RCHO$ , в связи с обнаружением факта гетерогенного разветвления цепей, требует дальнейшего уточнения.

### ЯВЛЕНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА МАКСИМАЛЬНОЙ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

Исследования, посвященные явлению отрицательного температурного коэффициента (OTK) максимальной скорости реакции, преимущественно обобщены в монографиях [2—4]. Основной вывод, вытекающий из этих работ, заключается в том, что явление OTK обусловлено термической нестабильностью «критического» промежуточного продукта; однако природа этого продукта является все еще предметом дискуссий. Особого внимания заслуживает объяснение предложенное в [149], где на примере окисления пропана рассматривается конкуренция реакции радикалов типа  $RO_2^{\cdot}$ ,  $RO^{\cdot}$ ,  $CH_3CO_3^{\cdot}$ ,  $CH_3CO$  и взаимодействия радикалов  $RO_2^{\cdot}$  и  $CH_3CO_3^{\cdot}$  с ацетальдегидом и углеводородом соответственно, приводящего к образованию пероксидных соединений, в частности, пероксикускусной кислоты, ответственной за разветвление цепи. С ростом температуры скорость образования последней уменьшается, вызывая падение

скорости процесса. Подобной точки зрения придерживаются и авторы работ [150, 151]. В работе [152] явление ОТК объяснено конкуренцией реакций продолжения цепи и изомеризации радикалов  $\text{RO}_2^\cdot$  или  $\text{RCO}_3^\cdot$ .

Применение метода ЭПР при изучении окисления пропана позволило выявить ведущие активные центры реакции [153, 154] и сделать заключение, что явление ОТК обусловлено сменой ведущих активных центров и промежуточных продуктов, ответственных за разветвление цепи [153]. В низкотемпературной области обнаружены радикалы  $\text{RO}_2^\cdot$  и  $\text{ROOH}$ , а в высокотемпературной — радикалы  $\text{HO}_2^\cdot$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Явление ОТК в реакциях окисления альдегидов исследовалось в работах [15, 16]. В случае ацетальдегида авторы объяснили его вкладом обратной реакции распада радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$ ; в случае пропионового альдегида они лишь констатировали факт его существования. Сравнительно недавно методом ЭПР была изучена кинетика процесса окисления пропионового альдегида при атмосферном давлении в проточных условиях при температурах, соответствующих падению, минимуму и росту максимальной скорости, а именно 623, 683 и 803 К соответственно [155]. Во всех случаях зарегистрированы спектры ЭПР пероксидных радикалов. При 623 К из пероксидных соединений в значительных количествах обнаружены гидропероксид этила и в незначительных — пероксипропионовая кислота.

Анализ кинетических закономерностей накопления  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$  и пероксидных радикалов позволили авторам [155] заключить, что основной вклад в спектре ЭПД дают радикалы типа  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3^\cdot$ . Максимальная концентрация последних достигает (в пределах ошибок эксперимента) одновременно с достижением максимальной скорости расходования альдегида. Этот экспериментальный факт послужил доказательством того, что ведущими активными центрами в этом интервале температур являются именно радикалы  $\text{RCO}_3^\cdot$ . Обнаружение больших количеств  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$  и то обстоятельство, что отношение  $[\text{CO}]/[\text{CO}_2] > 1$ , позволили сделать вывод о существенном вкладе стадии распада  $\text{R}\dot{\text{C}}\text{O}$ . При 683 К уменьшение скорости расходования альдегида сопровождается уменьшением концентрации пероксидных радикалов и пероксидных соединений. Обращает на себя внимание резкое увеличение отношения концентраций  $[\text{CO}]/[\text{CO}_2]$ , которое становится  $\approx 10$ . Столь резкое изменение соотношений концентраций продуктов авторы [155] объясняют уменьшением скоростей образования радикала  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3^\cdot$  и органических пероксидных соединений вследствие роста скорости распада радикала  $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5\text{CO}$ , приводящего к падению скорости реакции окисления  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ . При 803 К в качестве промежуточных продуктов обнаружены радикалы  $\text{HO}_2^\cdot$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , максимальные концентрации которых и скорость расходования пропионового альдегида достигаются практически одновременно.

Анализ совокупности экспериментальных данных привел авторов работы [155] к выводу, что ведущими активными центрами в области ОТК преимущественно служат радикалы  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3^\cdot$ , концентрация которых с повышением температуры резко уменьшается в связи с термической нестабильностью их и радикалов  $\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{O}$ . Следствием этого является заметное уменьшение концентрации пероксидных соединений —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$ , что приводит к уменьшению скорости процесса. При дальнейшем увеличении температуры скорость реакции снова начинает расти, так как увеличивается вклад процесса вырожденного разветвления цепи, обусловленного реакцией бимолекулярного распада пероксида водорода.

Полученные результаты позволили заключить, что явление ОТК в процессе окисления пропионового альдегида обусловлено конкуренцией реакций распада и окисления радикала  $\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{O}$ . Вследствие этого происходит изменение механизма реакции, а именно, изменение природы ведущих активных центров и пероксидных соединений, ответственных за вырожденное разветвление. В области ОТК таковыми являются пероксидные радикалы и органические пероксиды, а при высоких температурах — радикалы  $\text{HO}_2^\cdot$  и пероксид водорода.

Исходя из имеющейся информации о возможности гетерогенного распада радикала  $C_2H_5CO$  [26], можно ожидать заметного влияния природы поверхности на явление ОТК [156]. В зависимости от изменения скорости распада  $C_2H_5CO$  возможно сужение или расширение области ОТК максимальной скорости реакции.

Основываясь на принципиальном сходстве механизмов окисления пропионового и уксусного альдегидов, приведенные выше выводы можно обобщить и на случай окисления ацетальдегида в области ОТК максимальной скорости реакции. Факт отсутствия явления ОТК в случае окисления  $CH_2O$ , возможно, связан именно с тем, что ни радикалы  $HCO_3^{\cdot}$ , ни  $HCO_3H$  не образуются и окисление протекает с образованием радикалов  $HO_2^{\cdot}$  и пероксида водорода, хотя и со значительно меньшей, но непрерывно растущей с повышением температуры скоростью, вследствие чего причин для смены механизма не имеется.

Развитые на основании изложенного выше экспериментального материала представления могут помочь и в понимании явления ОТК при окислении углеводородов, в ходе которого образуются альдегиды и соответствующие пероксикислоты. Возможность образования последних в области сравнительно высоких температур (от 598 вплоть до 723 К) следует из опытов [19], проведенных в проточных условиях, при атмосферном давлении и малых временах пребывания реагирующей смеси в реакторе, т. е. в условиях, позволяющих быстро выводить из реакционной зоны малоустойчивые продукты и накапливать их до концентраций, поддающихся измерению.

## V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ совокупности экспериментальных данных по окислению альдегидов позволяет объяснить большую легкость окисления  $CH_3CHO$  и  $C_2H_5CHO$  по сравнению с  $CH_2O$ . В первую очередь это связано с принципиальным отличием в характере стадии разветвления, с точки зрения как природы продукта, ответственного за разветвление, так и места локализации этой реакции (поверхность или объем).

В реакции окисления  $CH_3CHO$  и  $C_2H_5CHO$  разветвление цепей обусловлено гетерогенным радикальным распадом соответствующей пероксикислоты, а в реакции окисления  $CH_2O$  — гомогенным бимолекулярным распадом пероксида водорода. Относительно поведения этих двух пероксидных соединений в соответствующих условиях известно, что пероксикислоты распадаются со значительно большей скоростью и меньшей энергией активации [134], чем пероксид водорода [157]. Возможность гетерогенного радикального распада пероксида водорода показана в [158—161]. Однако при окислении формальдегида при атмосферном давлении скорость гетерогенного радикального распада пероксида водорода уступает скорости его гомогенного бимолекулярного распада.

Одной из причин малых скоростей окисления формальдегида является то обстоятельство, что реакционные цепи, в отличие от  $CH_3CHO$  и  $C_2H_5CHO$ , короткие [2], и ведущим активным центром реакции является радикал  $HO_2^{\cdot}$ , взаимодействие которого с альдегидом протекает с энергией активации 46 кДж/моль [87], заметно большей, чем энергии активации взаимодействия радикалов  $RCO_3^{\cdot}$  с  $CH_3CHO$  и  $C_2H_5CHO$ , равные 33,4 и 32,2 кДж/моль соответственно [67].

Образование пероксикислоты в процессе окисления ацетальдегида и пропионового альдегида и отсутствие ее в процессе окисления формальдегида обусловлено различной реакционной способностью радикалов  $HCO$  и  $RCO$  при взаимодействии с кислородом. Первая реакция приводит в основном к образованию радикалов  $HO_2^{\cdot}$ , а вторая — радикалов  $RCO_3^{\cdot}$ . В конечном счете это является причиной того, что реакция окисления формальдегида стоит несколько особняком в ряду алифатических альдегидов.

Экспериментальное доказательство гетерогенного разветвления цепей имеет важное значение не только для установления механизма термического окисления ацетальдегида и пропионового альдегида, но и для даль-

нейшего развития теории цепных вырожденно-разветвленных реакций, свидетельствуя о существовании подобной гетерогенной стадии во многих реакциях, проявляющих «аномальную» чувствительность к природе и состоянию поверхности реакционного сосуда.

Обобщение экспериментального материала позволяет сделать вывод, что гетерогенное разветвление гомогенных цепей в реакциях окисления органических соединений протекает более эффективно при низких температурах и при наличии длинных цепей. С этой точки зрения целесообразно пересмотреть существующие схемы газофазного окисления органических веществ и внести по необходимости коррективы в их механизмы, так как хотя в литературе не отрицается влияние поверхности на эти процессы, но практически при построении схемы соответствующие реакции не учитывались.

Обнаружение пероксидных соединений в ходе высокотемпературного окисления альдегидов свидетельствует также об их участии в разветвлении цепей в процессах окисления углеводородов.

Результаты исследований [10, 11, 18—21, 26] приводят к ряду важных практических следствий, позволяя объяснить некоторые фундаментальные явления, которые до последнего времени оставались непонятными. Гетерогенным разветвлением цепей объясняется замеченное в [108] ускорение реакции окисления ацетальдегида в реакторах, обработанных KCl, а также влияние  $S/V$  и удельной концентрации KCl, нанесенного на поверхность, на скорость и направление реакции окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , самовоспламенение частично прореагировавших смесей  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$  при более низкой температуре после их «закалки», и самовоспламенение искусственных смесей с добавлением пероксикусной кислоты [5]. Наблюдаемые пульсации давления в реакторе, обработанном KCl, при более низкой температуре при холоднопламенном окислении ацетальдегида также обусловлены радикальным распадом пероксикусной кислоты, а именно, увеличением его скорости на данной поверхности.

Таким образом, результаты исследования газофазного окисления альдегидов, полученные в последние годы, существенно изменили существовавшие представления о механизме этих процессов. Это способствует разработке научных основ технологических процессов получения ценных кислородсодержащих соединений путем воздействия на поверхность реактора или изменения отношения  $S/V$ . В частности, найдены способы повышения селективности окисления пропионового альдегида в пропионовую [162] и пероксипропионовую кислоты [12] и ацетальдегида в пероксикусную кислоту [163].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Н. Н. Цепные реакции, ОНТИ Госхимиздат, 1934.
2. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
3. Штерн В. Я. Окисление углеводородов в газовой фазе. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
4. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, взрывы и пламя в газах. М.: Химия, 1968.
5. Эмануэль Н. М. В сб.: Кинетика цепных реакций окисления. М.: Изд-во АН СССР, 1950.
6. Minkoff G. J., Tipper C. F. H. Chemistry of Combustion Reactions. London: Butterworths, 1962.
7. Tipper C. F. H. Oxidation and Combustion Reviews. N. Y.: Elsevier Sci. Publ., 1965, v. 1, p. 24.
8. Griffiths J. F., Skirrow G., Tipper C. F. H. Ibid., 1968, v. 3, p. 47.
9. Bamford C. H., Tipper C. F. H. Chemical Kinetics. N. Y.: Elsevier Sci. Publ., 1977, v. 17, p. 369.
10. Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, с. 406.
11. Оганесян Э. А., Капанцян И. В., Варданян И. А., Налбандян А. Б. Кинетика и катализ, 1976, т. 17, с. 165.
12. Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. Арм. хим. журн. 1977, т. 30, с. 107.
13. Налбандян А. Б. В сб.: Проблемы химической кинетики. М.: Наука, 1979, с. 267.
14. Налбандян А. Б. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 174.

15. Baldwin R. R., Langford D. H., Matchan M. J., Walker R. W., Jorke D. A. XIII Int. Symp. on Combustion. Pittsburgh, 1971, p. 251.
16. Baldwin R. R., Langford D. H., Walker R. W. Trans. Faraday Soc., 1969, v. 65, p. 792.
17. Саркисян Э. Г., Варданян И. А., Налбандян А. Б. Арм. хим. журн., 1976, т. 29, с. 981.
18. Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. Докл. АН СССР, 1973, т. 208, с. 394.
19. Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. Там же, 1973, т. 212, с. 153.
20. Natbandyan A. B., Oganesyan E. A., Grigoryan R. R., Garibyan T. A., Vardanyan I. A. Combust. and Flame, 1977, v. 30, p. 117.
21. Оганесян Э. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ереван: Ин-т хим. физики АН АрмССР, 1977.
22. Dixon D. J., Skirrow G., Tipper C. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1974, v. 70, p. 1078.
23. Dixon D. J., Skirrow G., Tipper C. F. H. Ibid., 1974, v. 70, p. 1090.
24. Брюховецкий В. А., Левуш С. С., Шевчук В. У. Ж. прикл. химии, 1976, т. 49, с. 473.
25. Брюховецкий В. А., Левуш С. С., Моин Ф. Б., Шевчук В. У. Укр. хим. журн., 1976, т. 42, с. 623.
26. Оганесян Эм. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ереван: Ин-т хим. физики АН АрмССР, 1978.
27. Gordon A., Cairns T., Waddington D. J. Combust. and Flame, 1978, v. 31, p. 25.
28. Bowen E. J., Tietz E. L. J. Chem. Soc., 1930, 234.
29. McDowell C. A., Farmer J. B. V Int. Symp. on Combustion. N. Y.: Reinhold, 1955, p. 453.
30. McDowell C. A., Sharples L. K. Canad. J. Chem., 1958, v. 36, p. 251, 258.
31. McDowell C. A., Sharples L. K. Ibid., 1958, v. 36, p. 268.
32. McDowell C. A., Thomas J. H. J. Chem. Soc., 1949, p. 2208.
33. McDowell C. A., Thomas J. H. Ibid., 1949, p. 2217.
34. McDowell C. A., Thomas J. H. Ibid., 1950, p. 1462.
35. McDowell C. A., Farmer J. B. Trans. Faraday Soc., 1952, v. 48, p. 624.
36. Fort R., Hinshelwood C. N. Proc. Roy. Soc., 1930, v. A 129, p. 284.
37. Айазов Б. В., Кейтер Н. П., Нейман М. Б. Ж. физ. химии, 1940, т. 14, с. 1535.
38. Bawn C. E. H., Williamson J. B. Trans. Faraday Soc., 1951, v. 47, p. 721, 735.
39. Combe A., Niclause M., Letort M. Rev. Instr. France, Petrole Ann. Combust. Liquides, 1955, v. 10, p. 786, 929, 954.
40. Steacie E. W., Hatcher W. H., Rosenberg S. J. Phys. Chem., 1934, v. 38, p. 1189.
41. Bell D. J., Skirrow G., Tipper C. F. H. Combust. and Flame, 1968, v. 12, p. 557.
42. Skirrow G., Whim B. P. Ibid., 1968, v. 12, p. 269.
43. Niclause M. J. Chim. Phys., 1952, v. 49, p. 157.
44. Hardacre A., Skirrow G., Tipper C. F. H. Combust and Flame, 1965, v. 9, p. 53.
45. Griffiths J. F., Skirrow C., Tipper C. F. H. Ibid., 1968, v. 12, p. 360.
46. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965.
47. Присяжнюк З. П., Левуш С. С., Шевчук В. У. Кинетика и катализ, 1975, т. 16, с. 1613.
48. Присяжнюк З. П., Левуш С. С., Шевчук В. У. Там же, 1976, т. 17, с. 1075 (деп.).
49. Левуш С. С., Присяжнюк З. П., Шевчук В. У. Там же, 1976, т. 17, с. 1355 (деп.).
50. Присяжнюк З. П., Левуш С. С., Шевчук В. У. Укр. хим. журн., 1977, т. 43, с. 478.
51. Яблонский О. П., Виноградов М. Г., Кереселидзе Р. В., Никитин Г. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 318.
52. Виноградов М. Г., Кереселидзе Р. В., Никитин Г. Н. Там же, 1970, с. 1056.
53. Benson S. W. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 1007.
54. Зайкин И. К. VI Конф. по химии органических перекисных соединений. Тезисы докл. Донецк, 1976, с. 81.
55. Schmidt C., Sehon A. H. Canad. J. Chem., 1963, v. 41, p. 1819.
56. Саркисян Э. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ереван: Ин-т хим. физики АН АрмССР, 1978.
57. Маркевич А. М., Печерская Ю. Н. Ж. физ. химии, 1961, т. 35, с. 1418.
58. Hay J. M., Hessam K. Combust. and Flame, 1971, v. 16, № 3, p. 237.
59. Vanpee M. Bull. Soc. Chim. Belg., 1953, v. 62, p. 285.
60. Scheer M. D. V Int. Symp. on Combustion. N. Y.: Reinhold, 1955, p. 435.
61. Маркевич А. М., Филиппова Л. Ф. Ж. физ. химии, 1957, т. 31, с. 2649.
62. Саркисян Э. Г., Малхасян Р. Т. Арм. хим. журн., 1978, т. 31, с. 76.
63. Шапилов О. Д., Костюковский Я. Л. Ж. анал. химии, 1970, т. 25, с. 788.
64. Борисова М. Б., Шапилов О. Д., Костюковский Я. Л. Там же, 1974, т. 29, с. 606.
65. Налбандян А. Б., Манташян А. А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1975.
66. McDowell C. A., Sifnades S. Canad. J. Chem., 1963, v. 41, p. 300.
67. Пароникян Д. Г., Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. Химическая физика, 1982, с. 1356.
68. Маркевич А. М., Филиппова Л. Ф. Ж. физ. химии, 1959, т. 33, с. 2214.
69. McKellar J. F., Norrish R. G. W. Proc. Roy. Soc., 1960, v. A 254, p. 147.
70. Norrish R. G. W., Thomas J. M. Nature, 1966, v. 210, p. 728.
71. Налбандян А. Б. Вестн. АН СССР, 1969, № 11, с. 46.
72. Варданян И. А., Сачян Г. А., Налбандян А. Б. Докл. АН СССР, 1970, т. 191, с. 130.
73. Сачян Г. А., Шахназарян И. К., Налбандян А. Б. Там же, 1969, т. 185, с. 647.

74. Панфилов В. И. Кинетика и катализ, 1964, т. 5, с. 211.
75. Панфилов В. И. Там же, 1964, т. 5, с. 60.
76. Adrian F. J., Cochran E. L., Bowers V. A. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 5441.
77. Becker K. H., Fink E. H., Langen P., Schurath U. XV Int. Symp. on Combustion. Abstracts of Papers. Pittsburgh, 1974, p. 182.
78. Washida N., Martinez R. I., Bayes K. D. Z. Naturforsch., 1974, B. 29a, S. 251.
79. Надточенко В. А., Саркисов О. М., Веденеев В. И. Докл. АН СССР, 1979, т. 224, с. 152.
80. Саркисян Э. Г., Варданян И. А. Арм. хим. журн., 1976, т. 29, с. 293.
81. Калеерт Д. Ж. Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968.
82. Winter N. W., Goddard W. A., Bender Ch. F. Chem. Phys. Letters, 1975, v. 33, p. 25.
83. Osif T. L., Heicklen J. J. Phys. Chem., 1976, v. 80, p. 1526.
84. Horowitz A., Fu Su, Calvert J. G. Int. J. Chem. Kinetics, 1978, v. 10, p. 1099.
85. Постников Л. М., Шляпинтох В. Я., Шумилин М. И. Кинетика и катализ, 1965, т. 6, с. 185.
86. Baldwin R. R., Fuller A. R., Longthorn D., Walker R. W. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1972, v. 68, p. 1362.
87. Варданян И. А., Сачян Г. А., Налбандян А. Б. Докл. АН СССР, 1970, т. 193, с. 123.
88. Spense R. J. Chem. Soc., 1939, p. 649.
89. Snowdene F. F., Style D. W. G. Trans. Faraday Soc., 1939, v. 35, p. 426.
90. Vanpée M. Compt. rend., 1955, t. 241, p. 951.
91. Bone W. A., Gardner J. B. Proc. Roy. Soc., 1936, v. A. 154, p. 297.
92. Axford D. W. E., Norrish R. G. W. Ibid., 1948, v. A 192, p. 518.
93. Horner E. G. A., Style D. W. G. Trans. Faraday Soc., 1954, v. 50, p. 1197.
94. Horner E. G. A., Style D. W. G., Summers D. Ibid., 1954, v. 50, p. 1201.
95. Варданян И. А., Налбандян А. Б. Арм. хим. журн., 1969, т. 22, с. 549.
96. Варданян И. А., Налбандян А. Б. Кинетика и катализ, 1970, т. 11, с. 1115.
97. Варданян И. А. Дис. на соискание уч. степ. канд. хим. наук. Ереван: Ин-т хим. физики АН АрмССР, 1970.
98. Cheaney D. E., Davies D. A., Davis A., Hoare D. E., Protheroe J., Walsh A. D. VII Int. Symp. on Combustion. London: Butterworths, 1959, p. 183.
99. Гарibyan T. A., Grigoryan P. P., Nalbandyan A. B. Кинетика и катализ, 1976, т. 17, с. 229.
100. Саакян А. С., Манташян А. А., Налбандян А. Б. Арм. хим. журн., 1975, т. 28, с. 767.
101. Гарibyan E. Г., Мурадян А. А., Гарibyan T. A. Там же, 1978, т. 31, с. 466.
102. Giquerre P. A., Liu I. D. Canad. J. Chem., 1957, v. 35, p. 283.
103. McLane C. R. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, p. 379.
104. Baldwin R. R., Brattan D. VIII Int. Symp. on Combustion. Baltimore, 1962, p. 110.
105. Satterfield C. N., Stein T. W. J. Phys. Chem., 1957, v. 51, p. 537.
106. Hoare D. E., Protheroe J. B., Walsh A. D. Trans. Faraday Soc., 1959, v. 55, p. 548.
107. Vardanyan I. A., Sachyan G. A., Phylliposyan A. G., Nalbandyan A. B. Combust. and Flame, 1974, v. 22, № 2, p. 153.
108. Pease R. N. J. Amer. Chern. Soc., 1933, v. 55, p. 2753.
109. Pease R. N. Ibid., 1930, v. 52, p. 5106.
110. Арируни Г. К., Бейбутян М. А., Налбандян А. Б. Арм. хим. журн., 1977, т. 30, с. 203.
111. Poppleton B. J., Mulcahy M. F. R. Austral. J. Chem., 1966, v. 19, p. 65.
112. Nalbandyan A. B., Artsruni G. K., Beybutyan M. A. Oxid. Communis I, 1979, p. 39.
113. Bodenstein M. Sitzungsber. Press. Akad. Wiss., 1931, B. 111, S. 73.
114. McDowell C. A., Thomas J. H. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, p. 588.
115. Kerr J. A., Lloyd A. C. Trans. Faraday Soc., 1967, v. 63, p. 2480.
116. Соколова Н. А., Маркевич А. М., Налбандян А. Б. Ж. физ. химии, 1961, т. 35, с. 415.
117. Газарян К. Г., Гарibyan T. A., Налбандян А. Б. Арм. хим. журн., 1976, т. 29, с. 3.
118. Маслов С. А., Блюмберг Э. А. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 303.
119. Эмануэль Н. М. В сб.: Проблемы химической кинетики. М.: Наука, 1979, с. 118.
120. Арутюнян А. А., Налбандян А. Б. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, с. 1145.
121. Арутюнян А. М., Арутюнян Г. А., Демирчян М. П., Налбандян А. Б. Арм. хим. журн., 1983, т. 36, с. 59.
122. Поляков М. В. Ж. физ. химии, 1932, т. 3, с. 201.
123. Поляков М. В. Там же, 1934, т. 5, с. 954.
124. Поляков М. В. Успехи химии, 1948, т. 17, с. 351.
125. Семенов Н. Н. Ж. физ. химии, 1935, т. 6, с. 288.
126. Ковалевский А. А., Садовников П. Я., Чирков Н. М. Phys. Zeits Sowjetunion, 1932, B. 1, S. 451.
127. Садовников П. Я. Там же, 1933, в. 4, с. 735.
128. Воеводский В. В., Калиненко Р. А. Ж. физ. химии, 1956, т. 30, с. 537.
129. Круглякова К. Е., Эмануэль Н. М. Изв. АН СССР. ОХН, 1959, с. 1005.
130. Поройкова А. И., Налбандян А. Б. Арм. хим. журн., 1974, т. 27, с. 3.
131. Семенов Н. Н. Acta Physicochimia URSS, 1943, v. 18, p. 93.
132. Воеводский В. В. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1954.
133. Ениколопов Н. С. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1959.

134. Баедасарян Г. О., Варданян И. А., Налбандян А. Б. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, с. 359.
135. Оганесян Э. А., Варданян И. А., Гриффитс Д., Налбандян А. Б. Арм. хим. журн., 1975, т. 28, с. 357.
136. Nalbandyan A. B., Oganessyan E. A., Vardanyan I. A., Griffiths J. F. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1975, v. 71, p. 1203.
137. Баедасарян Г. О., Оганесян Э. А., Варданян И. А., Сачян Г. А., Налбандян А. Б. Арм. хим. журн., 1976, т. 29, с. 899.
138. Багдасарян Г. О., Варданян И. А., Налбандян А. Б. Докл. АН СССР, 1976, т. 231, с. 362.
139. Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. Там же, 1977, т. 234, с. 386.
140. Саркисян Э. Г., Багдасарян Г. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, с. 351.
141. Багдасарян Г. О., Гарibyan E. G., Vardanyan I. A., Nalbandyan A. B. Aram. chim. zhurn., 1977, t. 30, c. 447.
142. Багдасарян Г. О., Варданян И. А., Налбандян А. Б. Там же, 1979, т. 32, с. 157.
143. Вартиկян Л. А., Гарibyan E. G., Griгорян Г. Л., Варданян И. А., Налбандян А. Б. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 174.
144. Гарibyan E. G., Vardanyan I. A., Nalbandyan A. B. Там же, 1983, т. 24, с. 496.
145. Багдасарян С. С., Алавердян Г. Ш., Варданян И. А., Налбандян А. Б., Арм. хим. журн., 1980, т. 33, с. 253.
146. Бадасарян С. С., Алевердян Г. Ш., Варданян И. А., Налбандян А. Б. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, с. 380.
147. Бахчаджян Р. А., Варданян И. А. Арм. хим. журн., 1982, т. 36, с. 40.
148. Варданян И. А. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Ереван: ИХФ АН Арм ССР, 1980.
149. Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1958, т. 119, с. 520.
150. Поладян Е. А., Манташян А. А. Арм. хим. журн., 1976, т. 29, с. 131.
151. Бернатосян С. Г., Манташян А. А. Там же, 1983, т. 35, с. 34.
152. Dechaux J. C., Filament J. L., Lucquin M. Combust. and Flame, 1971, v. 17, № 2, p. 205.
153. Сачян Г. А., Алевердян Г. Ш., Налбандян А. Б. Докл. АН СССР, 1972, т. 204, с. 883.
154. Манташян А. А., Григорян Г. Л., Саакян А. С., Налбандян А. Б. Там же, 1972, т. 204, с. 1392.
155. Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. Арм. хим., журн., 1983, т. 36, с. 14.
156. Григорян Г. Л., Поладян Е. А. Кинетика и катализ, 1976, т. 17, с. 231.
157. Кондратьев В. Н. Константы скорости газофазных реакций. Справочник. М.: Наука, 1970.
158. Григорян Г. Н., Налбандян А. Б. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 381.
159. Вартиկян Л. А., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. Там же, 1980, т. 254, с. 914.
160. Вартиկян Л. А., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. Там же, 1981, т. 257, с. 664.
161. Вартиկян Л. А., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. Арм. хим. журн., 1981, т. 34, с. 985.
162. Бахчаджян Р. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. Там же, 1983, т. 36, с. 209.
163. Пароникян Д. Г., Варданян И. А., Налбандян А. Б. Там же, 1983, т. 36, с. 20.

Институт химической физики  
АН АрмССР, Ереван