

УДК 543.857

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Д. РАЗУМОВСКИЙ, А. А. КЕФЕЛИ, Г. Р. ТРУБНИКОВ, Г. Е. ЗАЙКОВ
**КИНЕТИКА РЕАКЦИИ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
С ОЗОНОМ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 15 I 1970)

Реакция озона с насыщенными углеводородами изучалась преимущественно в газовой фазе на низших членах парафинового ряда — метане (1, 2), пропане, бутане и изобутане (2). Для этих углеводородов были найдены константы скорости, энергии активации и предэкспоненциальные множители, исходя из представления о бимолекулярном характере первого акта реакции. Значения предэкспоненциальных множителей были значительно меньше, чем это наблюдается обычно для реакций такого типа. Взаимодействие озона с алкилароматическими углеводородами было исследовано на дифенилметане и этилбензоле (3). Кинетика реакции озона с высшими углеводородами парафинового ряда, особенно в жидкой фазе, ранее не изучалась. Исследование этого вопроса представляет значительный интерес, поскольку озон часто используют как инициатор процессов жидкофазного окисления (4) или как окисляющий агент в различных синтезах (5). Ниже приведены результаты исследования кинетики реакции озона с некоторыми углеводородами в жидкой фазе.

Навеска углеводорода или его раствора 3—130 г помещалась в реактор барботажного типа с пористым дном (для лучшего распределения газового потока). Через слой углеводорода (15—20 см) продувалась струя кислорода, содержащего озон ($1 \cdot 10^{-5}$ — $2,5 \cdot 10^{-3}$ мол/л) со скоростью ($1,5$ — 4 см³/сек). Озон вначале растворялся, а затем реагировал с углеводородом. Реакция в газовой фазе (в пузырьках) заметной роли не играла. Это подтверждается тем, что результаты опытов при разных температурах согласуются с обычными кинетическими законами ($\lg k = A \frac{1}{T}$ и т. д.), а не с изменением упругости пара углеводорода и тем, что при проведении опытов в растворе константа скорости реакции сохраняла свое значение постоянным в широком интервале концентрации каждого компонента, а изменение соотношения высота: диаметр или увеличение объема реагирующего углеводорода не влияло на численные значения констант. В большинстве случаев для получения сравнимых результатов, кинетика реакции изучалась в растворе в ССl₄, который инертен по отношению к озону, мало поглощает при 254 мμ и хорошо растворяет углеводороды. О скорости реакции судили по разности концентрации озона в газовой фазе на входе и выходе из системы. Концентрацию озона измеряли спектрофотометрически по поглощению у.-ф. света при 254 мμ. Ошибка определе-

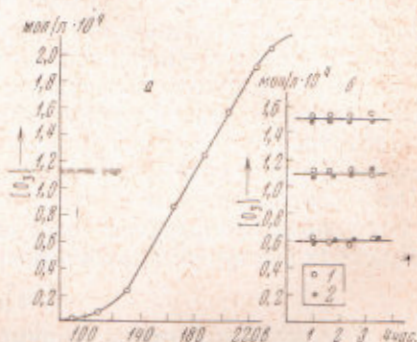


Рис. 1. Зависимость концентрации озона в газовом потоке от напряжения на входе (а) и продолжительности работы (б), 22°, кислород 4 см³/сек. 1, 2 — данные двух опытов с интервалом в 3 месяца

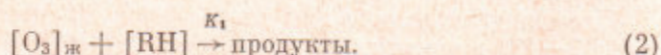
ния составляла $\pm 3\%$. Вследствие того, что озон составлял 7—0,03 об.%, в расчетах принималось, что объем газовой смеси в процессе реакции не изменялся.

Озон генерировался в электрическом разряде при 4—9 кв. Для его синтеза была сконструирована малогабаритная переносная установка ($250 \times 100 \times 150$ мм, вес ~ 2 кг), состоявшая из разрядного устройства, в котором между двумя коаксиальными металлическими электродами цилиндрической формы $150 \times 21 \times 0,2$ и $150 \times 15 \times 0,2$ был введен стеклянный диэлектрик $190 \times 19 \times 1,0$, и повышающего трансформатора. При тщательной выполненной изоляции электрические потери были сведены к минимуму и потребляемая озонатором мощность находилась в пределах 5—10 вт. Это позволило использовать повышающий трансформатор небольшой мощности, что привело к резкому уменьшению габаритов и веса всей установки. Трансформатор имел первичную обмотку из 1100 витков проволоки ПЭФ-2 0,25 мм, вторичную — 35000 витков ПЭФ-2 0,08 мм и сердечник из железа Ш — 25×40 с окном 24×60 мм. Изменение концентрации озона в газовой смеси осуществлялось изменением напряжения на первичной обмотке трансформатора. Описанная установка обладала стабильными и воспроизводимыми характеристиками и не требовала водяного охлаждения. На рис. 1 приведены зависимости концентрации озона от напряжения на входе в озонатор (а) и времени его работы (б).

В работе (3) было показано, что реакция озона с насыщенными углеводородами приводит к образованию перокси-радикалов, которые в результате последующих реакций превращаются в различные кислородсодержащие соединения — перекиси, спирты, кетоны, кислоты и т. д. Поскольку конечные продукты образуются в результате ряда превращений, лучше всего исследовать кинетику первичной реакции $RH + O_3$ по изменению концентрации исходных компонентов. Высокая реакционная способность озона и различные фазовые состояния углеводорода (жидкость) и озона (газ) обусловили выбор струевой методики. Поток газовой смеси озон + + кислород пропусклся через слой углеводорода или его раствора в CCl_4 . При этом быстро устанавливалось равновесие



где α — коэффициент растворимости. Растворенный озон реагировал с углеводородом:



При условии, что скорость растворения не является лимитирующей стадией, в каждый момент времени должно выполняться равенство

$$K_1 = W([O_3]_0 - [O_3]_{\text{газ}}) / \alpha [RH] [O_3]_{\text{газ}} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}, \quad (3)$$

где W — удельная скорость подачи газовой смеси, сек^{-1} , $[O_3]_0$ и $[O_3]_{\text{газ}}$ — концентрации озона на входе и выходе из реактора. Числитель уравнения выражает количество прореагировавшего озона в единицу времени, знаменатель — произведение концентраций реагирующих компонентов. Скорость растворения озона на несколько порядков выше, чем скорость химической реакции. Это следует из того, что при введении в систему веществ, быстро реагирующих с озоном, например дифениламина и др., имеющих $K_1 \cong 10^5 - 10^7$ л/моль · сек, скорость реакции целиком определяется природой реагирующих соединений, а значения K_1 постоянны во всем интервале превращения от 0 до 100% (4).

Из уравнений (1) и (2) следует, что

$$[O_3]_{\text{газ}} = [O_3]_0 / \left(1 + \frac{K_1}{W} \alpha [RH] \right). \quad (4)$$

На рис. 2 приведены зависимости $[O_3]_{\text{газ}}$ от $[O_3]_0$ и $[RH]$, которые хорошо согласуются с уравнением (4).

Следовательно, кинетика реакции описывается бимолекулярным законом, который справедлив для реакций озона с многими соединениями: аминами (4), бензолом (6), олефинами (7) в растворах и углеводородами $C_1 - C_4$ в газовой фазе (2). В табл. 1 приведены результаты определения K_1 для разных углеводородов. Из данных этой таблицы вытекает, что константа скорости реакции при 20° возрастает в ряду декан < тетрадекан < < циклогексан < дифенилметан < этилбензол < изопропилбензол. Сравнение результатов, полученных в растворе CCl_4 и чистом углеводороде, показывает, что $(K_1)_{CCl_4}$ в 3—4 раза больше $(K_1)_{\text{углеводород}}$, причем отме-

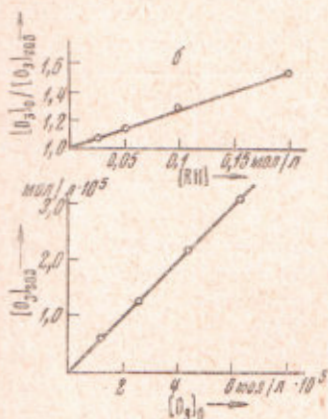


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости концентрации озона на выходе из реактора $[O_3]_{\text{вых}}$ от концентрации его на входе $[O_3]_{\text{вх}}$ (а) и отношения $[O_3]_{\text{вх}} / [O_3]_{\text{вых}} = f(RH)$ (б). Этилбензол в $CCl_4 - 7$ мл, $20^\circ C$, $V_{\text{газ}} = 1,7$ см³/сек. Сплошная линия — расчет; точки — данные опыта

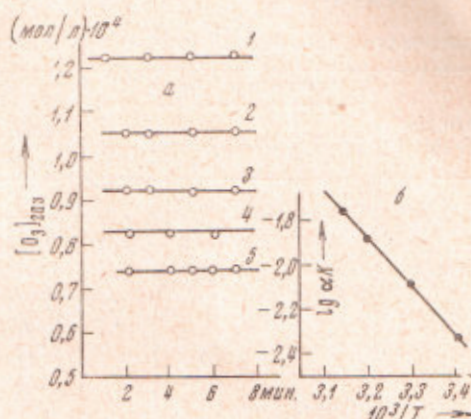


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость концентрации $[O_3]_{\text{газ}}$ от температуры. Тетрадекан 20 мл., $V_{\text{газ}} = 4$ см³/сек. 1 — $[O_3]_0$; 2 — при 20° ; 3 — 30° ; 4 — 37° ; 5 — $44^\circ C$

чается плавное возрастание K_1 с уменьшением концентрации углеводорода (табл. 1, этилбензол).

Зависимость скорости реакции от температуры при окислении тетрадекана представлена на рис. 3. В связи с тем, что степень превращения тетрадекана невелика, наблюдается относительное постоянство поглощения озона в течение опыта (рис. 3а). Температурная зависимость хорошо описывается уравнением Аррениуса (рис. 3б), энергия активации реакции $E_{\text{набл}}$, найденная по наклону прямой в координатах $\lg K_1 - 1/T$, равна $11,2 \pm 0,5$ ккал/м. Истинная энергия активации $E_{\text{ист}}$ больше наблюдаемой на величину теплоты растворения λ $E_{\text{набл}} = E_{\text{ист}} - \lambda$. По нашим измерениям $\lambda = 1,8 \pm 0,2$ ккал/моль (9), это позволило определить $E_{\text{ист}}$ и A для изученных углеводородов (см. табл. 1). В отличие от приведенных (2) для газовой фазы, найденные значения A для n -парафиновых углеводородов имеют вполне разумную величину $\sim 10^8$.

Обращает на себя внимание резкое уменьшение $E_{\text{ист}}$ и предэкспоненциального множителя при переходе от n -парафинов к алкилароматическим соединениям. Уменьшение $E_{\text{ист}}$, по-видимому, следует связать с уменьшением прочности $C-H$ связи (D_{R-H}) эмпирическим уравнением:

$$E_{\text{ист}} = 0,3D_{R-H} - 13.$$

Это уравнение аналогично уравнению Поляни — Семенова (10), связывающему E с тепловым эффектом реакции Q , и легко может быть трансфор-

мировано в него, если найти тепловой эффект опытным путем или по сумме теплот разрывающихся и образующихся связей:

$$E = 33 - 0,3Q.$$

Разница в предэкспоненциальных множителях, по-видимому, лучше всего может быть объяснена чисто стерическими причинами — в то время, как в молекуле *n*-парафина имеется большое число C—H-связей, эквивалентных по своей реакционной способности, этилбензол и его аналоги облада-

Таблица 1

Кинетические параметры реакции озона с различными углеводородами при 20° С

Углеводород	Концентрация, мол/л		α (%)	K_1 , л/моль·сек	$E_{ист}$, ±0,5 ккал/моль	A , л/моль·сек	D_{R-H} , ккал/моль
	[RH]	[O ₃]					
Тетрадекан	0,8	$8,0 \cdot 10^{-5}$	1,7	$1,6 \cdot 10^{-2}$	13,0	$5 \cdot 10^7$	85,6
Декан	1,12	$8,0 \cdot 10^{-5}$	1,7	$0,6 \cdot 10^{-2}$	13,6	$5 \cdot 10^7$	86,1
Циклогексан	0,214	$8 \cdot 10^{-5}$	1,7	$1,7 \cdot 10^{-2}$	13,6	$1 \cdot 10^8$	—
Этилбензол	9,25	$7,3 \cdot 10^{-5}$ **	1,3	$0,6 \cdot 10^{-2}$	—	—	—
	8,3	$8,3 \cdot 10^{-5}$ **	1,5	0,25	8,6	$6 \cdot 10^5$	—
	1,17	$6 \cdot 10^{-5}$	1,7	0,38	8,8	$1 \cdot 10^6$	73,4
	0,934	$6 \cdot 10^{-5}$	1,7	0,41	—	—	—
	0,70	$6 \cdot 10^{-5}$	1,7	0,43	—	—	—
	0,468	$6 \cdot 10^{-5}$	1,7	0,54	—	—	—
	0,234	$6 \cdot 10^{-5}$	1,7	0,60	—	—	—
	0,10	$6 \cdot 10^{-5}$	1,7	0,67	—	—	—
	0,05	$6 \cdot 10^{-5}$	1,7	0,67	—	—	—
	0,1	$2,5 \cdot 10^{-5}$	1,7	0,67	—	—	—
	0,1	$1,0 \cdot 10^{-5}$	1,7	0,67	—	—	—
Изопронилбензол	1,0	$6 \cdot 10^{-5}$	1,7	0,6	8,3	$1 \cdot 10^6$	69,4
Дифенилметан	0,53	$7,3 \cdot 10^{-5}$	1,7	0,4	9,6	$4 \cdot 10^6$	—

* Дана наименьшая величина $\frac{1}{2}D_{R-H}$ (%).

** Растворитель отсутствует, во всех других случаях константа скорости вычислась в растворе CCl₄.

ют ограниченным числом реакционных центров (ослабленные C—H-связи), и поэтому существенное значение должна приобретать вероятность соответствующей ориентации в момент встречи реагирующих частиц.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
6 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. А. Клейменов, А. Б. Налбандян, ДАН, 122, 103 (1958). ² С. С. Scherbert, R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., 78, 2044 (1956). ³ В. Я. Шляпнико, А. А. Кефели и др., ДАН, 183, 1106 (1968). ⁴ С. Д. Разумовский, А. А. Бучаченко и др., ДАН, 183, 1106 (1968). ⁵ F. L. Lixma, H. Boer, J. P. Wibaut, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 70, 1005 (1951). ⁶ D. G. Williamson, R. I. Chetanovic, J. Am. Chem. Soc., 90, 3668 (1968); С. Д. Разумовский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, № 2.