

Г. Ш. АЛАВЕРДЯН, Г. А. САЧЯН, академик АН АрмССР А. Б. НАЛБАНДЯН

ОБНАРУЖЕНИЕ РАДИКАЛОВ HO_2 В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА

Термическому окислению пропана посвящено значительное число работ. Установлено, что реакция протекает по цепному вырожденно-разветвленному механизму. Показано, что как скорость окисления, так и выход продуктов реакции очень чувствительны к природе и состоянию поверхности реакционного сосуда. Ярким примером сказанному являются работы (1-3). В то время как авторы работы (2) в пирексовом реакторе в продуктах окисления не нашли никаких перекисных соединений, авторы работы (3), обработав кварцевый реактор фтористым водородом, обнаружили весьма значительные количества перекиси водорода. До последнего времени было общепринято представление (4, 5), согласно которому в реакции окисления предельных углеводородов ведущую роль играют алкильные перекисные радикалы. При низких температурах их реакция с исходным углеводородом приводит к образованию соответствующей гидроперекиси, а при более высоких температурах перекисные радикалы, изомеризуясь, распадаются, образуя наблюдаемые на опыте кислородсодержащие продукты реакции. Однако сравнительно недавно появилась другая точка зрения на механизм окисления предельных углеводородов. Согласно новой теории, главными первичными продуктами окисления этих углеводородов являются олефины с тем же числом атомов углерода, что и исходный углеводород (6). Образование кислородсодержащих продуктов с меньшим числом атомов углерода, чем в исходной молекуле, автор связывает с дальнейшим окислением олефина. В недавней работе (2), посвященной проверке новой теории, показано, что действительно на ранних стадиях окисления пропана основным продуктом (75-80%) является пропилен. Представлены, однако, веские доказательства, что образование последнего носит гетерогенный характер. Таким образом, на данной стадии нельзя считать однозначно установленным механизм газофазного окисления предельных углеводородов.

Для решения этого важного вопроса, как нам кажется, имеются две возможности. Многие может дать применение кинетического изотопного метода М. Б. Неймана для установления стадийного механизма реакции и нахождения скоростей образования и расходования промежуточных соединений, возникающих в процессе окисления. Другой путь — изучение кинетики образования и расходования свободных радикалов.

Для обнаружения свободных радикалов, принимающих участие в медленной реакции окисления пропана, и установления элементарных процессов, приводящих к образованию первичных продуктов, в данной работе применен новый принцип изучения медленных реакций (7). С этой целью реакция проводилась в струе при атмосферном давлении. Реактором служила кварцевая трубка ($d = 1,5$ см, $l = 30$ см). Для резкого уменьшения гетерогенной гибели перекиси водорода и радикалов HO_2 реакционный сосуд был обработан борной кислотой (8). Чистота исходного пропана составляла 99,9%. Кислород брался прямо из баллона. Использована главным образом смесь $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2 = 3 : 1$. В области температур 350-450°С в продуктах реакции, наряду с другими веществами, при временах контак-

га достигающих 2—12 сек., были обнаружены значительные количества перекиси водорода.

Их образование, очевидно, связано с реакцией перекисного радикала HO_2 с исходным углеводородом. Для обнаружения этих радикалов и исследования кинетики их накопления, из зоны реакции через специальную щель бралась небольшая струйка продуктов реакции при давлении 0,3 тор, которая направлялась с большой скоростью на охлаждаемый жидким азотом отросток, помещенный в резонатор прибора э.п.р. Неконденсированные исходные, промежуточные и конечные соединения специальным насосом

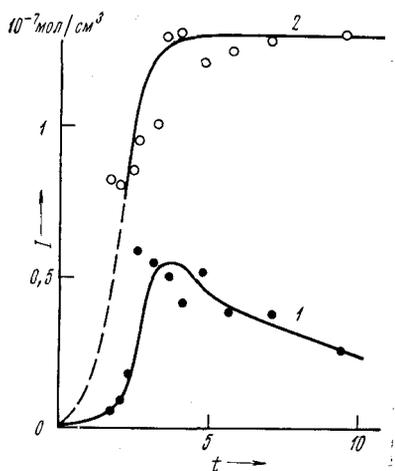


Рис. 1. Кинетика накопления перекиси водорода (1) и радикалов HO_2 (2) при 400°C

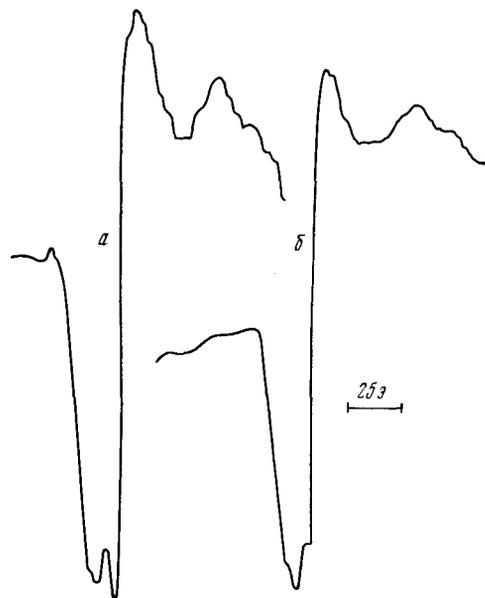


Рис. 2. Спектры э.п.р. радикалов, обнаруженных в реакции термического окисления пропана при 430° (а) и 350° (б)

выбрасывались в атмосферу. Для сведения к минимуму гибели радикалов на поверхности узкой щели последняя была предварительно обработана борной кислотой. Сохраняя все условия постоянными (температура, давление, время контакта и состав смеси), накапливание промежуточных продуктов, отсасываемых из реакционного сосуда, продолжалось до появления сигнала э.п.р. свободных радикалов. При 400° уже через несколько минут после начала опыта был получен интенсивный сигнал, который в основном идентичен сигналу радикала HO_2 , полученного в ходе медленного окисления водорода (7). Однако не исключено, что в продуктах реакции имеются также небольшие количества радикалов RO_2 . Недавно появилась работа (8), в которой авторы, используя упомянутый выше принцип, обнаружили радикалы HO_2 в продуктах холодного горения пропана.

На рис. 1 кривой 2 представлена кинетика накопления радикалов HO_2 и кривой 1 — кинетика накопления перекиси водорода при 400° . Из рисунка видно, что концентрация перекиси водорода вначале растет с повышением времени контакта t_k в реакторе, достигает максимального значения и затем при дальнейшем росте t_k падает. Концентрация радикалов HO_2 вначале также растет с увеличением времени контакта. В отличие от перекиси водорода, концентрация HO_2 с дальнейшим ростом t_k , по крайней мере до $t_k = 10$ сек., не изменяется. Время достижения максимальных значений концентрации перекиси водорода и радикалов HO_2 совпадает.

При повышении температуры реагирующих газов до 450° выходы H_2O_2 и HO_2 возрастают; при понижении до 350° и ниже выход перекиси водорода резко падает. Соответственно падает концентрация радикалов HO_2 . На рис. 2 приведены сигналы э.п.р. радикалов, записанные при проведении реакции при 430 и 350° . Как видно, спектр э.п.р. радикалов, полученный при 430° , отличается от зарегистрированного при 350° . Чтобы выяснить, не связано ли это с влиянием продуктов окисления пропана, были поставлены специальные опыты в присутствии двуокиси углерода, являющегося хорошей матрицей радикалов. Опыты показали, что для смеси $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2 : \text{CO}_2 = 7 : 2 : 1$ при 350° спектр сохраняет свою форму. Это свидетельствует о том, что наблюдаемые изменения спектра в зависимости от температуры связаны, по-видимому, с наложением спектров э.п.р. двух типов радикалов — HO_2 и RO_2 . Вопрос требует дополнительных исследований. В области температур $320\text{--}450^{\circ}$ в продуктах реакции кроме перекиси водорода была обнаружена органическая перекись. Доля органической перекиси при пониженных температурах сильно возрастает. Кинетика накопления всех продуктов окисления будет исследована.

Лаборатория химической физики
Академии наук АрмССР
Ереван

Поступило
9 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Е. Круглякова, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 18.
² И. А. Огородников, С. С. Поляк, В. Я. Штерн, Кинетика и катализ, 10, № 6, 1211 (1969). ³ Taiseiki Kunugi, Masashi Ikeda et al., Preprint Intern. Oxidation Symposium, 2, San-Francisco, California, 1967, p. 155. ⁴ Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958. ⁵ В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, 1960. ⁶ I. H. Knox, Combustion and Flame, 9, 297 (1965). ⁷ А. Б. Налбандян, Вестн. АН СССР, № 11, 46 (1969). ⁸ И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН, 193, № 1, 123 (1970). ⁹ M. Carlier, L. R. Sochet, C. R., Ser. C, 271, 114 (1970).