

УДК 541.124

ХИМИЯ

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

ОБ ИЗМЕНЕНИИ ПРИРОДЫ ВЕДУЩЕГО РАДИКАЛА В РЕАКЦИИ МЕДЛЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА

Реакция термического окисления пропана в сосуде, обработанном борной кислотой, протекает при участии двух типов радикалов — RO_2 и HO_2 ⁽¹⁾. Из анализа суммарного спектра э.п.р. полученных радикалов было сделано заключение, что при низких температурах в системе должны преобладать радикалы RO_2 , а при высоких — HO_2 . Для установления истинных механизмов окисления углеводородов, и в частности пропана, представлялось весьма важным разработать методику, позволяющую разделять эти радикалы и проследить закономерности их накопления в совокупности с накоплением промежуточных и расходом исходных веществ в зависимости от различных параметров. Подобного рода исследование недавно ⁽²⁾ выполнено на примере окисления формальдегида, что позволило предложить детальный механизм окисления этой реакции, хорошо описывающий все опытные факты.

Исследование проводилось в струе, при постоянном времени контакта $t_k = 9$ сек. и атмосферном давлении, в реакторе ($l = 30$ см, $d = 1,5$ см), обработанном борной кислотой, со смесью пропана с кислородом в соотношении 3:1. Методика работы подробно описана в ⁽²⁾. При разработке метода разделения радикалов, мы исходили из того, что радикалы HO_2 должны вымораживаться на холодной поверхности при более низкой температуре, чем радикалы $\text{C}_3\text{H}_7\text{OO}$. Схема приспособления — ловушки для разделения радикалов представлена на рис. 1. Это маленький, изготовленный из кварца сосуд дьюара с двумя рубашками. Из потока прореагировавших газов отбиралась небольшая часть под давлением менее 0,3 тор и с большой скоростью направлялась через вторую рубашку дьюара на наружную поверхность пальца, охлаждаемого потоком холодного азота. Последний подавался в рубашку через отверстие *a* из большого дьюара, заполненного жидким азотом, и выпускался в атмосферу через отверстие *б*. Температура холодного потока азота регулировалась и поддерживалась при заданных условиях количеством испаряемого жидкого азота. Для уменьшения тепловых потерь через внутреннюю поверхность стакана, последний во время опытов заполнялся жидким азотом. В результате наружная поверхность кончика пальца могла быть охлаждена до -150 — -160°C . Чтобы обнаружить радикалы, накапливаемые на охлажденной поверхности пальца, последний помещался в резонатор э.п.р.

Исследования показали, что при $-120 \pm 5^\circ$ начинают интенсивно вымораживаться только радикалы RO_2 . В этих условиях радикалы HO_2 практически не вымораживаются. Это было подтверждено специальным опытом с использованием медленной реакции окисления водорода с кислоро-

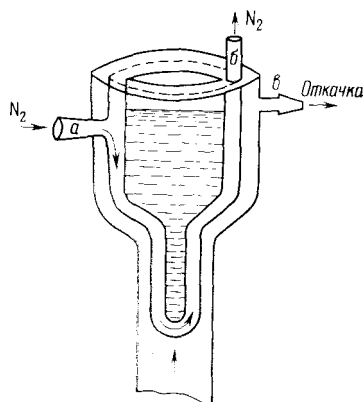


Рис. 1. Схема приспособления для разделения радикалов

дом, идущей между вторым и третьим пределами самовоспламенения. Как было установлено (³), в этих условиях концентрация образующихся радикалов очень высокая. Несмотря на это опыты по вымораживанию HO_2 при указанной температуре не дали положительных результатов.

Для совместного вымораживания радикалов RO_2 и HO_2 была использована более простая методика — дьюар с одной рубашкой с отростком, охлаждаемым непосредственно жидким азотом (²). Результаты, полученные

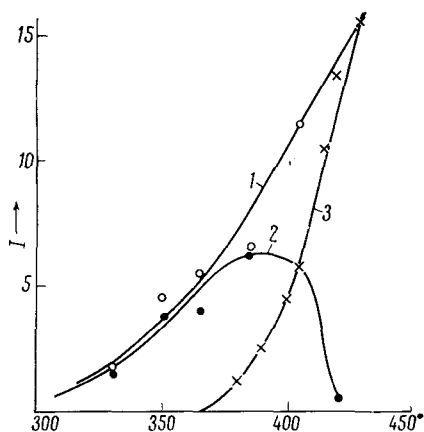


Рис. 2. Скорость накопления радикалов в зависимости от температуры. 1 — скорость накопления суммы радикалов $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$, 2 — для радикалов RO_2 , 3 — для радикалов HO_2

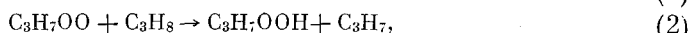


Рис. 3. Спектр э.п.р. суммы радикалов $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$ (а) и радикала RO_2 (б), полученный при 350°

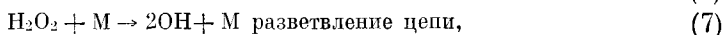
в опытах с использованием двух типов методик вымораживания радикалов, приведены на рис. 2. Кривая 1 показывает изменение концентрации суммы радикалов RO_2 и HO_2 с температурой. Видно, что сумма концентраций довольно быстро возрастает с повышением температуры. Сигнал наложенных друг на друга спектров э.п.р. радикалов RO_2 и HO_2 представлен на рис. 3, а. На рис. 2, 2 представлена зависимость концентрации радикалов RO_2 от температуры. Мы видим, что вначале, при повышении температуры, концентрация RO_2 возрастает, достигает максимального значения в интервале температур 380—400° и затем очень быстро падает при дальнейшем повышении температуры. Спектр э.п.р. этих частиц представлен на рис. 3, б. Для установления закономерности изменения концентрации радикалов HO_2 с температурой от суммарной концентрации RO_2 и HO_2 вычтена $[\text{HO}_2]$. Полученная зависимость изображена на рис. 2, 3. Видно, что концентрация HO_2 начинает резко возрастать с той температуры, при которой концентрация RO_2 начинает падать. При температурах ниже 380° концентрация HO_2 очень мала. Предварительные исследования выхода органических перекисей и перекиси водорода показали аналогичную зависимость от температуры. Концентрация органических перекисей начинала заметно возрастать с 320 до 390—400°, затем при дальнейшем повышении температуры наблюдался ее спад. Между тем как примерно с 400° начинался резкий рост концентрации перекиси водорода. Результаты по разделению перекисей носят ориентировочный характер и будут уточнены в дальнейших детальных исследованиях.

Данные, приведенные в настоящей работе, позволяют сделать вывод о коренном изменении механизма окисления пропана при изменении температуры, что находится в полном согласии с результатами предыдущих исследований (⁴), в которых на основании анализа промежуточных и ко-

нечных продуктов окисления пропана установлено наличие двух температурных областей окисления. В первой низкотемпературной области, как известно, преобладают продукты окисления — альдегиды, спирты, органические перекиси и кислоты и др. Во второй, высокотемпературной области — продукты окислительного дегидрирования. Для объяснения этого явления выдвинуты различные гипотезы, в частности основанные на изменении природы ведущих радикалов и их реакций. До последнего времени, однако, не было прямых доказательств в пользу существовавших теорий. Нам кажется, что впервые в данной работе удалось непосредственно показать, что изменение механизма реакции окисления пропана основано на изменении природы ведущего радикала. Если при низких температурах таковыми являются алкилперекисные радикалы RO_2 , то при высоких температурах их заменяют радикалы HO_2 . Для объяснения многообразия продуктов окисления и сравнительно небольших количеств продуктов крекинга, появляющихся в ходе низкотемпературного окисления пропана (и других углеводородов), в согласии с литературными данными можно принять следующую последовательность элементарных реакций



Реакции (1) — (3) подробно обсуждены (⁴, ⁵). Как показано (⁴), вырожденное разветвление связано с реакцией (4). Образование пропилена (⁶), очевидно, связано с реакцией (5). Реакция зарождения цепи по приведенному пути (0) показана в работе (⁷). Для объяснения главных промежуточных продуктов, образующихся при высоких температурах (420° и выше), где, как показано в условиях, описанных в данной работе, ведущими радикалами являются радикалы HO_2 и одним из первичных промежуточных продуктов — перекись водорода (⁸), можно предположить следующую схему



Реакцию вырожденного разветвления мы связываем с реакциями (7) и (8). Известно (⁹), что при температурах выше 400° в реакторе, обработанном борной кислотой, именно с этой температуры начинается гомогенный распад перекиси водорода. Как показано (⁷), в отличие от низкотемпературного окисления пропана, добавки ацетальдегида при высоких температурах не ускоряют реакцию.

Хорошо установлено, что в реакторах, поверхности которых обработаны борной или плавиковой кислотами, а также самой реакцией в течение длительного времени, константа скорости гетерогенной гибели H_2O_2 и HO_2 очень мала. По этой причине нам представляются вполне вероятными реакции (5) и (6), приведенные выше.

В представленных схемах низкотемпературного и высокотемпературного окисления пропана не рассмотрена промежуточная температурная область (370—420° — интервал, зависящий от условий опыта), в которой скорость реакции с повышением температуры падает. Это явление,носящее название отрицательного температурного коэффициента скорости ре-

акции, до сих пор служит предметом дискуссий (¹⁰⁻¹²). Основываясь на результатах наших опытов по изучению поведения радикалов RO_2 в рассматриваемой области температур, можно думать, что падение скорости реакции связано с падением скорости образования радикалов RO_2 , приводящих к образованию продуктов окисления и в том числе продукта, отвечающего за вырожденное разветвление. Что же касается перекиси водорода, образующейся по реакции (6) и отвечающей за вырожденное разветвление в области высоких температур, то ее гомогенный распад в промежуточной области температур еще очень мал, чтобы повлиять на суммарную скорость реакции.

Лаборатория химической физики
Академии наук АрмССР
Ереван

Поступило
21 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Б. Налбандян, Вестн. АН СССР, № 11, 46 (1969). ² И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН, 191, № 4, 130 (1970); 193, № 4, 123 (1970). ³ Г. А. Сачян, И. К. Шахназарян, А. Б. Налбандян, ДАН, 185, № 3, 647 (1969). ⁴ В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, 1960. ⁵ Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958. ⁶ J. H. Knox, Photochemistry and Reaction Kinetics, Cambridge, 1967. ⁷ Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН, 186, № 5, 1114 (1969). ⁸ Taiseiki Kunugi, Masashilakeda et al. Preprint Intern. Oxidation Symposium, 2, San-Francisco, California, 1967, p. 155. ⁹ M. H. J. Wijnen, E. W. R. Steacie, Canad. J. Chem., 29, 1092 (1951); J. Chem. Phys., 20, 205 (1952). P. A. Giguere, I. O. Liu, Canad. J. Chem., 35, 283 (1957); R. R. Baldwin, D. Brattan, Eighth Symposium on Combustion (Intern.) Baltimore, 1962. ¹⁰ N. N. Semenov, Photochemistry and Reaction Kinetics, Cambridge, 1967. ¹¹ И. А. Огородников, С. С. Поляк, В. Я. Штерн, Кинетика и катализ, 10, в. 6, 1210 (1969). ¹² Н. С. Епиколопян, ДАН, 119, № 3, 520 (1958).