

А. А. МАНТАШЯН, Г. Л. ГРИГОРЯН, А. С. СААКЯН,  
академик АН АрмССР А. Б. НАЛБАНДЯН

### ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА

Явление отрицательного температурного коэффициента максимальной скорости реакции, обнаруженное впервые на примере окисления пропана (<sup>1</sup>), а затем и других углеводородов (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>) на протяжении многих лет привлекает внимание исследователей, оставаясь до конца неразгаданным. Очевидно, что на пути установления причин, приводящих к возникновению этого интересного явления, полезными могут быть сведения о кинетических закономерностях накопления свободных радикалов.

С этой целью в данной работе применен новый принцип изучения медленных газофазных реакций (<sup>4</sup>), для обнаружения свободных радикалов и изучения кинетики их накопления в процессе окисления пропана в области

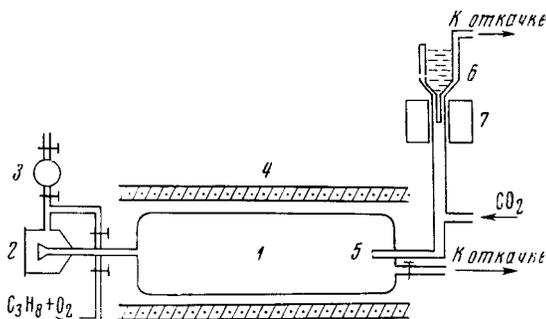
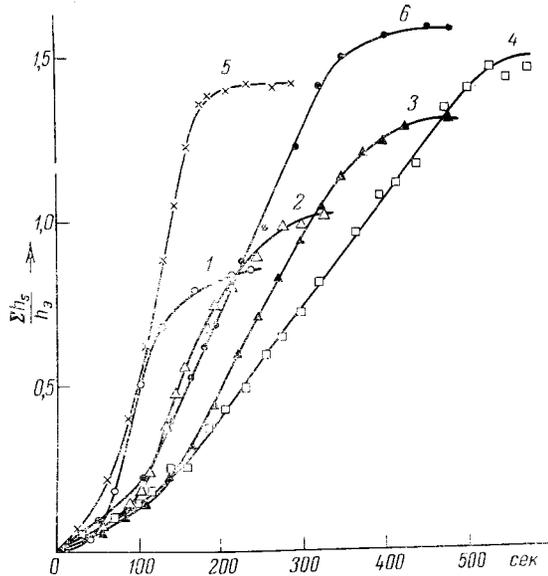


Рис. 1. Схема установки: 1 — реактор; 2 — стеклянный мембранный манометр; 3 — компенсационный объем; 4 — электрическая печь; 5 — диафрагма ( $d \approx 50 \mu$ ); 6 — сосуд Дьюара; 7 — резонатор э.п.р.

отрицательного температурного коэффициента максимальной скорости реакции. Опыты проводились в статических условиях. Схема установки представлена на рис. 1. При всех температурах, реагирующая смесь  $C_3H_8 \pm O_2$  подавалась в реактор 1 ( $l = 30$  см,  $d = 6,9$  см) при начальном давлении 250 тор. Изменение давления в реакторе фиксировалось при помощи стеклянного мембранного манометра 2. С целью увеличения предела измерений к нему был присоединен небольшой дополнительный объем 3, содержащий воздух при атмосферном давлении. Периодическим перепуском газа из этого объема в колокол мембранного манометра осуществлялась компенсация избыточного давления в манометре и тем самым создавалась возможность дальнейшей регистрации изменения давления в реакторе.

Вытяжка и вымораживание радикалов из зоны реакции осуществлялись по методике, описанной в работе (<sup>5</sup>). С торца реакционного сосуда 1 в зону реакции вводилась кварцевая трубка, заканчивающаяся узкой диафрагмой-щелью 5 ( $d \approx 50 \mu$ ). Небольшая часть реагирующей смеси по ходу процесса откачивалась через диафрагму и направлялась на охлаждаемый жидким азотом пальцеобразный отросток сосуда Дьюара 6, помещенного в резонатор радиоспектрометра э.п.р. 7, на котором происходило вымораживание. К газовому потоку после диафрагмы 5, как и в условиях работы (<sup>3</sup>), с целью стабилизации радикалов, подмешивался углекислый газ — матрица, в строго заданном количестве. Давление струи смеси газов не

Рис. 2. Кинетика накопления на охлажденной поверхности радикалов, вытянутых из зоны реакции.  $h_s$  — максимальная амплитуда сигнала перекисных радикалов,  $h_0$  — амплитуда спектра э.п.р. эталона. 1 — при 348°, 2 — 364°, 3 — 375°, 4 — 392°, 5 — 436°, 6 — 480°



превышало  $10^{-2} \div 10^{-1}$  тор. Количество реакционной смеси, вытянутое из реактора за время всего эксперимента, не превышало 5% от общего количества и поэтому можно полагать, что процесс не претерпевал заметных возмущений. Действительно, данные, полученные в двух сосудах (в данном и в три раза превышающем по объему сосуде) при одинаковом количестве

вытянутого газа, заметно не различаются. По ходу процесса (начиная с момента заполнения реактора исходной смесью) производилась непрерывная последовательная регистрация спектров э.п.р. накапливаемых радикалов. Зарегистрированные в наших условиях спектры радикалов при всех температурах и временах контакта существенно не различались и были идентичны спектрам перекисных радикалов (4). С целью получения большего числа экспериментальных точек по ходу накопления радикалов производилась непрерывная последовательная регистрация лишь максимальной

амплитуды центрального расщепления. Кинетика изменения давления и кинетика накопления радикалов изучались раздельно.

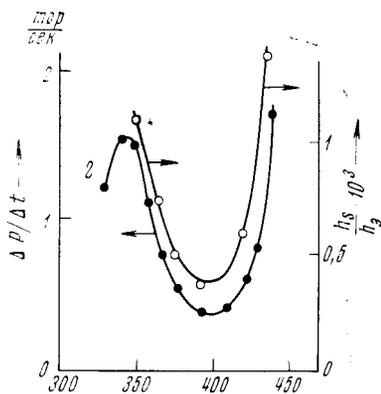


Рис. 3. Зависимость максимальной концентрации радикалов (1) и максимальной скорости реакции (2) от температуры в области отрицательного температурного коэффициента

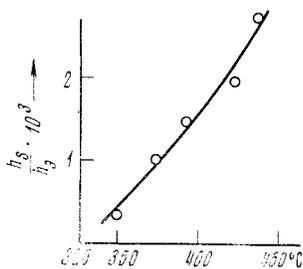


Рис. 4. Зависимость концентрации радикалов от температуры, построенная по начальным участкам кинетических кривых рис. 2 ( $t_k = 20$  сек.)

На рис. 2 приводятся кинетические кривые накопления радикалов на охлажденной поверхности, полученные при различных температурах в области отрицательного температурного коэффициента максимальной скорости реакции. Как видим, эти кривые имеют отчетливо выраженную S-образную форму. Поскольку по ходу процесса из зоны реакции в единицу времени вытягивалось примерно одно и то же количество газа, то

можно думать, что данная зависимость полностью отражает кинетику накопления радикалов в объеме реакционного сосуда. Очевидно, что если произвести дифференцирование полученных кривых, можно получить зависимость концентрации радикалов от времени в зоне реакции. Нетрудно убедиться, что в полном соответствии с теорией цепных разветвленных процессов (<sup>3</sup>), в ходе реакции концентрация радикалов во времени растет, достигает максимума и далее падает (из-за выгорания исходных веществ). На рис. 3 приводится зависимость максимальных концентраций радикалов от температуры. За величину, пропорциональную максимальной концентрации радикалов, принимали угловой коэффициент касательной, проведенной в точке перегиба кривых накопления радикалов (рис. 2). На том же рис. 3 приводятся значения максимальных скоростей, полученные по измеренным данным прироста давления  $\Delta P$  (кривая 2).

Таким образом, в области отрицательного температурного коэффициента скорости реакции максимальная концентрация радикалов также проходит через отчетливо выраженный минимум симбатно максимальной скорости реакции. Падение максимальной концентрации радикалов с повышением температуры в области отрицательного температурного коэффициента, очевидно, связано с уменьшением скорости разветвления. Интересно отметить, что иная зависимость концентрации радикалов от температуры наблюдается на начальных участках кинетических кривых. Нетрудно видеть, что при малых временах контакта с повышением температуры концентрация радикалов растет (см. рис. 2). Такая зависимость, построенная по данным рис. 2 при временах  $t_k = 20$  сек., приводится на рис. 4. Этот факт, по-видимому, связан с тем, что в начале, когда процесс разветвления еще не протекает со значительной скоростью, образование радикалов в основном связано с реакцией зарождения цепей. Последняя непрерывно усиливается с повышением температуры.

Лаборатория физической химии  
Академии наук АрмССР  
Ереван

Поступило  
24 XI 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., 51, 1839 (1929); R. N. Pease, W. R. Munro, J. Am. Chem. Soc., 56, 2034 (1934). <sup>2</sup> В. Я. Штерн, Сборн. Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, 1955. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, 1960. <sup>3</sup> Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958. <sup>4</sup> А. А. Манташян, Т. А. Гарибян и др., Тез. докл. Международн. симпозиум по свободным радикалам 26–31 июля, Новосибирск, 1967, стр. 113; Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян и др., ДАН, 176, № 4 (1967); Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН, 186, № 5, 1114 (1969); А. Б. Налбандян, Вестн. АН СССР, № 11, 46 (1969). <sup>5</sup> А. А. Манташян, М. А. Бейбутиян и др., ДАН, 202, № 1 (1972).