

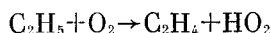
УДК 542.943

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. И. МОШКИНА, С. С. ПОЛЯК, Н. А. СОКОЛОВА,
И. Ф. МАСТЕРОВОЙ, академик АН АрмССР А. Б. НАЛБАНДЯН

МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНА. О ПУТЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА И ОКСИ ЭТИЛЕНА

Известно (¹⁻⁴), что на начальной стадии окисления этана, а также пропана и изобутана в области температур 300–400° С образуется до 80% сопряженного олефина в расчете на израсходованный углеводород. Этот факт положен в основу механизма окисления углеводородов, выдвинутого в 60-х годах Ноксом (²), по которому в случае окисления этана реакция образования этилена



является основной и все продукты окисления получают путем дальнейшего окисления этилена по брутто-схеме



Другой общепринятый механизм окисления углеводородов (^{5, 6}) заключается в том, что и C_2H_4 и CH_2O образуются по параллельным путям из C_2H_6 и лишь небольшая часть CH_2O получается при дальнейшем превращении этилена



Подробное изучение кинетики реакции окисления этана по продуктам (^{3, 7}) дало нам возможность сделать заключение, что значительная часть продуктов образуется непосредственно из этана, минуя стадию этилена. Для прямого доказательства этого нами был использован изотопно-кинетический метод Неймана (⁸).

Согласно этому методу для того, чтобы установить, является ли этилен единственным предшественником формальдегида, в реакционную смесь добавляется меченый радиоуглеродом этилен. Тогда изменение удельной активности формальдегида со временем описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{d\alpha_{CH_2O}}{dt} = \frac{(\alpha_{C_2H_4} - \alpha_{CH_2O})(w_1 + w_2) / (w_1)}{(CH_2O)} w_1, \quad (3)$$

где $\alpha_{C_2H_4}$, α_{CH_2O} — удельные активности этилена и формальдегида; w_1 , w_2 — скорости образования CH_2O из этилена и этана соответственно.

Если формальдегид в основном образуется из этилена, т. е. $w_2 \ll w_1$, уравнение (3) примет вид

$$\frac{d\alpha_{CH_2O}}{dt} = \frac{(\alpha_{C_2H_4} - \alpha_{CH_2O}) w_1}{(CH_2O)}. \quad (4)$$

С ходом реакции, из-за разбавления $^{14}C_2H_4$ немеченым этиленом, $\alpha_{C_2H_4}$ уменьшается и соответственно будет уменьшаться α_{CH_2O} , т. е. $d\alpha_{CH_2O}/dt < 0$.

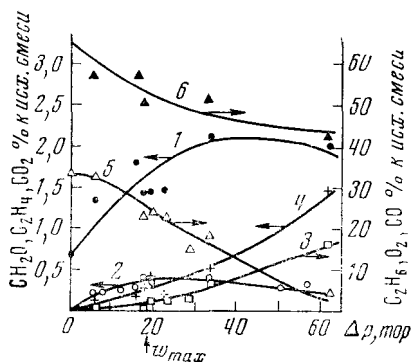


Рис. 1. Накопление продуктов и расходование исходных веществ по ходу реакции $2C_2H_6 + O_2 + 0,7\% \text{ } ^{14}C_2H_4$; $P_{\text{общ}} = 609$ тор, $T = 320^\circ$: 1 — C_2H_4 ; 2 — CH_2O ; 3 — CO ; 4 — CO_2 ; 5 — O_2 ; 6 — C_2H_6 .

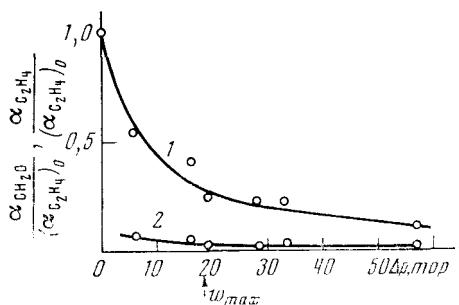
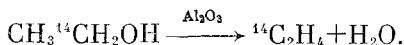


Рис. 2. Изменение относительных удельных активностей C_2H_4 и CH_2O по ходу реакции $2C_2H_6 + O_2 + 0,7\% \text{ } ^{14}C_2H_4$; $P_{\text{общ}} = 609$ тор, $T = 320^\circ$: 1 — относительная удельная активность этилена $\alpha_{C_2H_4}/(\alpha_{C_2H_4})_0$; 2 — $\alpha_{CH_2O}/(\alpha_{C_2H_4})_0$.

Это возможно, когда $\alpha_{CH_2O} > \alpha_{C_2H_4}$. Таким образом, в случае последовательного образования CH_2O из C_2H_4 , кривая $\alpha_{CH_2O} = f(t)$ должна лежать выше кривой $\alpha_{C_2H_4} = f(t)$.

Если же $\alpha_{CH_2O} < \alpha_{C_2H_4}$, то это означает, что w_2 сравнима или больше w_1 . Иначе говоря, формальдегид образуется из двух предшественников — этана и этилена. Чем больше различие в величинах удельных активностей $\alpha_{C_2H_4}$ и α_{CH_2O} , тем большая часть CH_2O образуется из неактивного этана. Таким образом, вид кривых $\alpha_{C_2H_4} = f(t)$ и $\alpha_{CH_2O} = f(t)$ может дать ответ на вопрос, существует один или несколько путей образования формальдегида.

Окисление этана изучалось в присутствии небольших количеств этилена, меченного радиоуглеродом. Этилен $^{14}C_2H_4$ был получен при каталитическом окислении меченного радиоуглеродом этилового спирта



Удельная активность синтезированного меченого этилена

$$\alpha_{C_2H_4} = 1,95 \cdot 10^{-2} \text{ С/моль}$$

Опыты проводились на установке и с методом анализа, описанными в работах (3, 7). Выходящие из хроматографической колонки разделенные продукты вступали в трубку для сжигания до CO_2 , а затем — в пропорциональный счетчик, куда добавляли небольшие контролируемые количества двуокиси углерода для создания стабильной работы счетчика.

Радиоактивность каждого выходящего из колонки продукта устанавливалась при помощи одновременно приводимой в действие системы обнаружения радиоактивности (радиоприставка к хроматографу типа РУЕ) с воспроизведенным скорости счета на самописце.

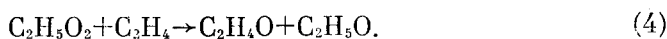
Окислению подвергались смесь $2C_2H_6 : O_2 + 0,7\% \text{ } ^{14}C_2H_4$ при 320° С и $P_{\text{общ}} = 609$ тор. Полный прирост давления составляет 57–60 тор, максимум скорости наблюдается при $\sim 50\%$ превращения. Ранее было (7) показано, что добавки этилена практически не влияют на состав и распределение продуктов и лишь несколько сокращают период индукции. В продуктах реакции обнаружены CH_2O , CH_3OH , CH_3CHO , C_2H_4O , H_2O , H_2O_2 , C_2H_5OH , C_2H_4 , CH_4 , CO и CO_2 (см. рис. 1). Из них радиоактивными обнаружены только четыре продукта: $^{14}CH_2O$, $^{14}C_2H_4$, ^{14}CO и $^{14}C_2H_4O$.

На рис. 2 представлено изменение удельных активностей этилена ($\alpha_{C_2H_4}$) и формальдегида (α_{CH_2O}) по ходу процесса. Как и следовало ожи-

дать, удельная активность этилена быстро падает с ходом реакции, что связано с образованием большого количества немеченого этилена. Из рисунка видно, что начальная с $\Delta p=6$ тор и до конца реакции $\alpha_{C_2H_4} > \alpha_{C_2H_4O}$. Это означает, что в реакции окисления этана этилен не является единственным предшественником формальдегида и что большая часть CH_2O образуется непосредственно из этана по схеме (2).

Полученный результат ставит под сомнение концепцию Нокса о последовательном образовании всех продуктов реакции через обязательную стадию образования сопряженного олефина (схема (1)).

В работе (7) нами было предположено, что окись этилена образуется при взаимодействии перекисного радикала с этиленом



Если это действительно так, то удельная активность окиси этилена по ходу реакции должна все время оставаться больше $\alpha_{C_2H_4}$

$$\alpha_{C_2H_4O} > \alpha_{C_2H_4}.$$

Было проведено несколько опытов с определением удельной активности окиси этилена ($\alpha_{C_2H_4O}$). В этих опытах содержание меченого этилена в смеси варьировалось от 0,3 до 0,7%, поэтому нельзя было проследить за изменением $\alpha_{C_2H_4O}$ по ходу реакции. В табл. 1 приведены результаты опытов, из которых следует, что $\alpha_{C_2H_4O}$ почти всегда либо равна, либо больше $\alpha_{C_2H_4}$.

Это подтверждает возможность образования C_2H_4O по реакции (4).

Полное изучение реакции изотопно-кинетическим методом является предметом дальнейших исследований.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ I. H. Knox, C. H. J. Wells, Trans. Farad. Soc., v. 59, 2786, 2801 (1963). ² I. H. Knox, Combustion and Flame, v. 9, 297 (1965). ³ Р. И. Мошкина, С. С. Поляк и др., Кинетика и катализ, 14, 1105 (1973). ⁴ М. М. Алексишвили, С. С. Поляк, В. Я. Штерн, Кинетика и катализ, т. 15, 290 (1974). ⁵ В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, 1960. ⁶ Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958. ⁷ Р. И. Мошкина, С. С. Поляк и др., Кинетика и катализ, т. 15, 282 (1974). ⁸ М. Б. Нейман, ЖФХ, т. 28, 1235 (1954).