

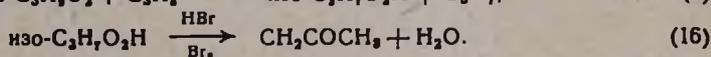
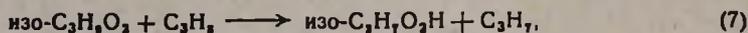
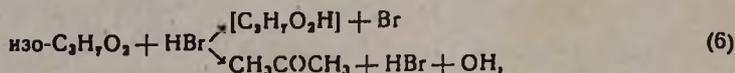
Особенности механизма окисления пропана в присутствии бромистого водорода и брома

III. Фотохимическое окисление пропана в присутствии Br₂

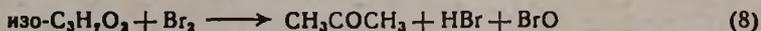
А. И. Поройкова, В. В. Воеводский и А. Б. Налбандян

Реакция окисления пропана, фотоиницированная добавками Br₂, изучалась при температуре 160—240°C. На ранней стадии реакции, когда HBr присутствует в незначительном количестве, ацетон является основным продуктом реакции.

Этот факт, а также ряд найденных кинетических закономерностей и отсутствие CH₃OH в продуктах реакции указывают на то, что образование ацетона нельзя объяснить только протеканием следующих реакций:

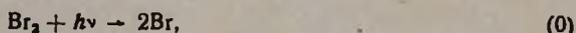


Рассматриваются возможная реакция



и механизм образования ацетона и HBr (механизм IV), который хорошо согласуется с опытными данными.

Фотохимическое бромирование углеводородов подробно изучалось в ряде работ [1, 2]. На начальной стадии все экспериментальные данные приводят к следующему механизму реакции:



Рассчитанная по методу стационарных концентраций скорость образования бромистого водорода равна

$$\frac{d(\text{HBr})}{dt} = \frac{k_1 \sqrt{\frac{J_0}{k_{12}(\text{M})}} (\text{RH})}{1 + \frac{k_3}{k_2} \frac{(\text{HBr})}{(\text{Br}_2)}} \quad (I)$$

Если концентрация Br_2 мала, необходимо учитывать обрыв цепей по реакциям (11) и (11')



При достаточно длинных цепях реакцией (11) можно пренебречь по сравнению с (12), если соблюдается условие

$$\sqrt{\frac{k_{12}(M)}{k_{11}}} \frac{[k_2(\text{Br}_2) + k_2(\text{HBr})]}{k_1(\text{RH})} \gg 1. \quad (11)$$

На ранней стадии реакции, когда $k_2(\text{HBr}) \ll k_2(\text{Br}_2)$ выражения (I) и (II) переходят в (III) и (IV)

$$\frac{d(\text{HBr})}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{J_0}{k_{12}(M)}} (\text{RH}), \quad (111)$$

$$\sqrt{\frac{k_{12}(M)}{k_{11}}} \frac{k_2(\text{Br}_2)}{k_1(\text{RH})} \gg 1. \quad (114)$$

В случае фотобромирования пропана известны следующие значения констант элементарных стадий (радикал *изо*- C_3H_7):

$$k_1 = 0,85 \cdot 10^{-10} e^{\frac{-10200}{RT}} \frac{\text{см}^3}{\text{молек} \cdot \text{сек}}, \quad [2]$$

$$E_1 = 0 - 1 \text{ ккал}, \quad [1], [2]$$

$$k_2 = 2,7 \cdot 10^{-12} e^{\frac{-3100}{RT}} \frac{\text{см}^3}{\text{молек} \cdot \text{сек}}, \quad [2]$$

$$(k_{12})_{\text{C}_3\text{H}_7} = (8 - 15) \cdot 10^{-32} \frac{\text{см}^3}{\text{молек}^2 \cdot \text{сек}}, \quad [5], [6]$$

$$k_{11} \leq (3,6 - 7,5) \cdot 10^{-11} \frac{\text{см}^3}{\text{молек} \cdot \text{сек}}, \quad [3], [7]$$

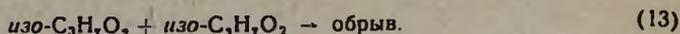
$$[k_{12}]_{\text{Br}_2} = 28 \cdot 10^{-32} \frac{\text{см}^3}{\text{молек}^2 \cdot \text{сек}} \quad \text{при } T = 400^\circ \text{K},$$

$$(E_{12})_{\text{Br}_2} = -2,9 \text{ ккал}. \quad [6]$$

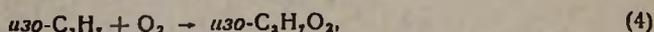
Энергия активации образования радикала *n*- C_3H_7 по реакции (1) принимается равной 14,5 ккал [2], поэтому, при обычных температурах фотобромирования $T \leq 250^\circ\text{C}$ скорость его образования много меньше, чем скорость образования радикала *изо*- C_3H_7 .

Добавки кислорода замедляют реакцию образования галоидоводорода [2]. Фотохимическое окисление пропана в присутствии небольших добавок Br_2 изучалось в работах [9] и [10]. Было показано, что как и в случае добавок HBr [11, 13, 21], в реакции образуется значительное количество ацетона. Скорость реакции пропорциональна $\sqrt{J_0}$. При проведении опытов в статических условиях наблюдалось

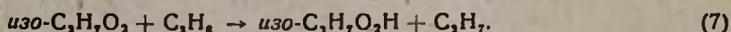
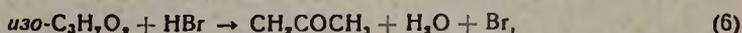
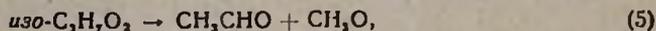
длительное световое последствие, которое авторы связывали с процессом гетерогенного разветвления цепей. Предполагалось, что квадратичный обрыв цепей происходит по реакции (13)



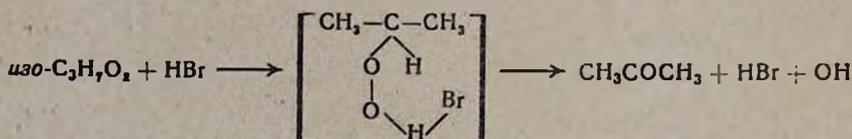
Для константы скорости обрыва цепей было получено значение $k_{13} = 2 \cdot 10^{-16} \frac{\text{см}^3}{\text{молек} \cdot \text{сек}}$, которое оказалось значительно меньше значений k_{12} (М) и k_{11} . Авторы предполагали, что молекулярный бром не обладает каталитическим действием, подобным действию HBr [11], [13] и появление большего количества ацетона в продуктах реакции связывали с взаимодействием радикала $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{O}_2$, образовавшегося по реакции (4)



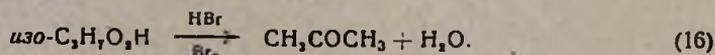
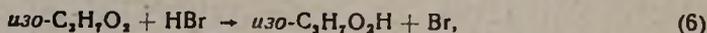
с бромистым водородом, также являющимся одним из продуктов реакции. Реакции расходования радикала $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ в присутствии HBr обсуждались в работе [12]. Запишем их в следующем виде:



Возможно, что реакция (6) — суммарный процесс и ацетон образуется через стадию образования промежуточного комплекса (Воеводский [10])



или через стадии образования и распада гидроперекиси изопропила (Раст [11])



Наши опыты [14] по взаимодействию синтетической гидроперекиси пропила с HBr и Br_2 подтверждают наличие быстрой реакции (16). Расчет показывает [12], что при обычных скоростях фотохимической реакции равновесная концентрация $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H}$ ничтожно мала при $T = 200^\circ$ в смесях, содержащих HBr или Br_2 в количестве нескольких $\mu\text{м}$ рт. ст. Принимая $\frac{d(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H})}{dt} = 0$, можем записать для обоих случаев

$$\frac{d(\text{CH}_3\text{COCH}_3)}{dt} = [k_6(\text{HBr}) + k_7(\text{C}_2\text{H}_6)](\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2). \quad (V)$$

Отношения констант скорости реакций (5), (6) и (7) были определены в работах [12] и [15] в температурном интервале 150—240°C

$$\frac{k_6}{k_5} = 10^{-22,9} e^{\frac{16700}{RT}} \frac{\text{см}^3}{\text{молек}}, \quad (\text{VI})$$

$$\frac{k_7}{k_5} = 10^{-24,3} e^{\frac{13200}{RT}} \frac{\text{см}^3}{\text{молек}}. \quad (\text{VII})$$

Из рассмотренного механизма следует, что на ранней стадии реакции, когда

$$k_5 > k_6 (\text{HBr})$$

$$k_7 (\text{C}_3\text{H}_8) > k_6 (\text{HBr}), \quad (\text{VIII})$$

продуктами реакции являются вещества, образовавшиеся по реакциям (7), (16) и (5). В обычных фотохимических опытах при $T \cong 200^\circ$, $P_{\text{C}_3\text{H}_8} = 150 \text{ мм рт. ст.}$ условия (VIII) переходят в (IX)

$$(\text{HBr}) \ll 0,1 \text{ мм рт. ст.} \quad (\text{IX})$$

При условии (IX) CH_3OH и $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ должны присутствовать в продуктах реакции в соизмеримых количествах (альдегиды легко распадаются в присутствии атома Br_2 [16, 17]).

Рассмотрим, как изменяются некоторые кинетические закономерности, вытекающие из рассмотренной схемы реакции в зависимости от различного механизма обрыва цепей:

1. Если обрыв цепей происходит в основном по реакции (13) (работа [10]), то расчет по методу стационарных концентраций механизма реакций, включающего элементарные стадии (0)—(7), (13) и (16) (механизм реакции 1) приводит к следующим закономерностям:

$$\frac{d(\text{CH}_3\text{COCH}_3)}{dt} = [k_6 (\text{HBr}) + k_7 (\text{C}_3\text{H}_8)] \sqrt{\frac{J_0}{k_{13}}}. \quad (\text{X})$$

Запишем закон образования HBr в ходе реакции в виде

$$(\text{HBr}) = at^b, \quad b > 0,$$

тогда закон образования ацетона на начальной стадии реакции можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} (\text{CH}_3\text{COCH}_3) &= \int_0^t [ak_6 t^b + k_7 (\text{C}_3\text{H}_8)] \sqrt{\frac{J_0}{k_{13}}} dt = \\ &= \sqrt{\frac{J_0}{k_{13}}} \left[\frac{ak_6}{1+b} t^{1+b} + k_7 (\text{C}_3\text{H}_8) t \right]. \quad (\text{XI}) \end{aligned}$$

Из выражения (XI) следует, что при $b = 0$ (на ранней стадии реакции устанавливается стационарная концентрация HBr), выход

ацетона зависит от времени по линейному закону. Если $b = 1$ (скорость образования HBr постоянна), то

$$(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = \left[\frac{1}{2} k_6 (\text{HBr}) + k_7 (\text{C}_2\text{H}_6) \right] \sqrt{\frac{J_0}{k_{13}} t} \quad (\text{XII})$$

и при условии $(\text{HBr}) > 0,1$ мм рт. ст. выход ацетона зависит от времени по квадратичному закону ($T \cong 200^\circ\text{C}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_6} = 150$ мм рт. ст.)

Из механизма реакции I также следует, что

$$\frac{d(\text{HBr})}{d(\text{CH}_3\text{COCH}_3)} = \frac{k_2 (\text{Br}_2)}{k_4 (\text{O}_2)} \quad (\text{XIII})$$

Зависимость (XIII) при фиксированном времени дает на графике в координатах $\frac{\Delta(\text{HBr})}{\Delta(\text{CH}_3\text{COCH}_3)} = f\left[\frac{(\text{Br}_2)}{(\text{O}_2)}\right]$ прямую, проходящую через начало координат.

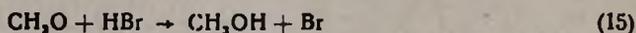
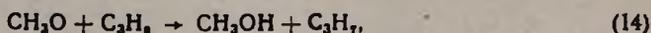
Условием ингибирования реакции образования HBr в присутствии O_2 на ранней стадии процесса является выражение (XIV):

$$\frac{\left(\frac{d(\text{HBr})}{dt}\right)_{\text{O}_2}}{\left(\frac{d(\text{HBr})}{dt}\right)_{\text{без O}_2}} = \frac{k_2 (\text{Br}_2)}{k_4 (\text{O}_2)} \frac{[k_6 (\text{HBr}) + k_7 (\text{C}_2\text{H}_6)]}{k_1 (\text{C}_2\text{H}_6)} \sqrt{\frac{k_{12} (M)}{k_{13}}} \ll 1 \quad (\text{XIV})$$

Принимая $k_7^0 \cong 10^{-11} \frac{\text{см}^3}{\text{молек} \cdot \text{сек}}$ [8], $E_1 \cong E_7 \cong 10,5$ ккал (Бенсон, [18]) и $k_{13} = 2 \cdot 10^{-16} \frac{\text{см}^3}{\text{молек} \cdot \text{сек}}$ [10], получаем условие (XIV) в виде

$$\frac{k_2}{k_4} \ll \frac{1}{3} \frac{(\text{O}_2)}{(\text{Br}_2)} \quad (\text{XV})$$

2. Предполагая обрыв цепи по реакции (12) и учитывая реакции (14) и (15) превращения CH_3O -радикала



из механизма реакции II [элементарные стадии (0)–(7), (12) и (16)] получаем

$$\frac{d(\text{CH}_3\text{COCH}_3)}{dt} = \frac{k_1 \sqrt{\frac{J_0}{k_{13} (M)}} (\text{C}_2\text{H}_6)}{\left[\frac{k_2 (\text{Br}_2) + k_3 (\text{HBr})}{k_4 (\text{O}_2)} \right] \left[1 + \frac{k_5}{k_6 (\text{HBr}) + k_7 (\text{C}_2\text{H}_6)} \right] + \frac{\beta k_5 + k_6 (\text{HBr})}{k_6 (\text{HBr}) + k_7 (\text{C}_2\text{H}_6)}; \quad (\text{XVI})$$

$$\frac{d(\text{HBr})}{dt} = \frac{k_2(\text{Br}_2) \cdot k_1 \sqrt{\frac{J_0}{k_{12}(\text{M})}} (\text{C}_3\text{H}_8)}{k_4(\text{O}_2) \frac{k_2(\text{Br}_2) + k_3(\text{HBr})}{k_4(\text{O}_2)} + \frac{\beta k_3 + k_6(\text{HBr})}{k_5 + k_6(\text{HBr}) + k_7(\text{C}_3\text{H}_8)}} \quad (\text{XVII})$$

здесь

$$\beta = \frac{k_{15}(\text{HBr})}{k_{14}(\text{C}_3\text{H}_8) + k_{15}(\text{HBr})}$$

Можно показать, пользуясь выражениями (XVI) и (XVII), что в условиях обычных опытов [$P_{\text{O}_2} = P_{\text{C}_3\text{H}_8} = 100 - 150$ мм рт. ст., $T \cong 200^\circ$, $k_2(\text{Br}_2) \gg k_3(\text{HBr})$] скорость образования ацетона может изменяться незначительно при заметном росте концентрации HBr, если принять

$$\frac{k_2}{k_4} = 1 - 10, [4, 15].$$

Отношение $\frac{d(\text{HBr})}{d(\text{CH}_3\text{COCH}_3)}$ падает по ходу реакции. В координатах $\frac{\Delta(\text{HBr})}{\Delta(\text{CH}_3\text{COCH}_3)} = f \left[\frac{(\text{Br}_2)}{(\text{O}_2)} \right]$ кривая проходит через начало координат.

В смесях, содержащих C_3H_8 , Br_2 , N_2 и C_3H_8 , Br_2 , O_2 начальная скорость образования HBr различается за счет незначительного изменения константы k_{12} . Поэтому, согласно механизму II, не должно наблюдаться начального ингибирования в смесях, содержащих O_2 . По ходу реакции с ростом количества HBr может происходить падение скорости образования бромистого водорода.

3. Если реакция протекает по механизму III, включающему элементарные стадии (0)–(7), (11) и (14)–(16), то расчет по методу стационарных концентраций приводит к следующим выражениям:

$$\frac{d(\text{CH}_3\text{COCH}_3)}{dt} = \frac{k_4(\text{O}_2) \sqrt{\frac{J_0}{k_{11}}}}{1 + \frac{k_5}{k_7(\text{C}_3\text{H}_8) + k_6(\text{HBr})}} \quad (\text{XVIII})$$

$$\frac{d(\text{HBr})}{dt} = 2J_0 + k_2(\text{Br}_2) \sqrt{\frac{J_0}{k_{11}}} \quad (\text{XIX})$$

Из этих выражений следует, что скорость образования ацетона имеет наименьшие значения при $t = 0$ и слабо возрастает с течением времени.

Скорость образования HBr не зависит от концентрации O_2 и равна скорости образования HBr при фотохимическом бромировании, если обрыв цепей происходит по реакции (11). В этом случае ингибирование кислородом отсутствует по всему ходу реакции.

В настоящей работе мы ставили задачей изучить реакции радикалов $C_3H_7O_2$ в инициированном фотохимическом распадом брома окислении пропана при малой глубине превращения и сравнить закономерности рассмотренных механизмов I—III с экспериментальными данными.

Методика эксперимента и анализ продуктов реакции

Реакция окисления пропана изучалась в вакуумной струевой установке при давлении смеси 300—350 мм рт. ст., отношении $\frac{(C_3H_8)}{(O_2)} = 0,4-1$, добавках Br_2 0,5—20% от общего давления, температуре 130—240°, и времени контакта 0,2—15 сек. Бром (ч.д.а.) высушивался над CaO и $CaBr_2$, очищался от воздуха низкотемпературной перегонкой в вакууме и смешивался с O_2 в колбе—резервуаре. Очищенный пропан [12] и смесь кислорода с бромом раздельно подавались в затемненный смеситель. Кварцевый реакционный сосуд, помещенный в печь с кварцевым окошком, освещался ртутно-кварцевой лампой ПРК-2.

В связи с тем, что бром расходуется в ходе реакции и скорость инициирования падает, мы проводили опыты в условиях, когда расход Br_2 составлял не более 10—15% и, таким образом падение скорости реакции не превышало 10%. Эта величина находится в пределах точности опытов.

Продукты реакции анализировались на содержание H_2O_2 , органических гидроперекисей, альдегидов, ацетона, бромацетона, бромистого водорода и слабых кислот. В отдельных опытах проводился анализ на содержание CH_3OH и C_2H_5OH по методике [19] (подробную методику анализа карбонильных соединений см. в сообщении [12], HBr и суммы кислот — в сообщениях [13] и [21]).

Опыты с синтезированными изо- и нормальной $C_3H_7O_2H$ показали, что в присутствии HBr и Br_2 перекиси быстро распадаются, образуя в газовой фазе карбонильное соединение (ацетон, пропионовый альдегид) [14], а в водных растворах — смесь карбонильного соединения с соответствующим пропиловым спиртом. В нейтральных и слабощелочных растворах удавалось количественно проанализировать смесь с помощью следующей методики: конденсированная при -196° проба, содержащая продукты реакции и часть исходных веществ, растворялась в небольшом объеме воды. Br_2 количественно восстанавливался в нейтральном растворе в присутствии KJ . Количество выделившегося иода определялось иодометрическим методом с применением растворов тиосульфата натрия понижающейся концентрации. Для омыления бромацетона (который, также, как перекиси, выделяет J_2 в кислых растворах KJ и имеет близкий с гидроперекисями потенциал разложения) смесь выдерживалась в течении 1 часа с избытком спиртового раствора $NaOH$ [21]. Раствор нейтрализовался и часть пробы перегонялась в вакууме при низкой температуре. В этой части орга-

ническая перекись анализировалась иодометрическим или полярографическим методом.

Продукты реакции анализировались также методом газожидкостной хроматографии на колонке, заполненной диатомитовым кирпичем с триэтиленгликолем в качестве подвижной фазы [20]. Синтетические гидроперекиси пропила при температуре колонки 150° дают два пика продуктов распада: ацетон и *изо*- C_3H_7OH в случае *изо*- $C_3H_7O_2H$ и пропионовый альдегид и *н*- C_3H_7OH —в случае *н*- $C_3H_7O_2H$. Из этих веществ только ацетон был обнаружен в продуктах реакции.

Многочисленные опыты по газофазному окислению C_3H_8 в присутствии добавок HBr и Br_2 в условиях различных температур, составов смеси, обработки стенок сосуда показали, что H_2O_2 и гидроперекиси алкилов отсутствуют в продуктах реакции. Перекиси, добавленные к исходным веществам, полностью распадаются в условиях газофазного окисления, причем гидроперекись *изо*пропила количественно превращается в ацетон. Бромацетон накапливается по кинетическому закону, характерному для вторичного продукта и его максимальное количество в условиях наших опытов достигает 8—10% от количества ацетона.

Необходимо отметить, что в работах [9] и [10] сообщалось, что в аналогичных условиях в продуктах реакции были обнаружены большие количества гидроперекиси. Нам представляется, что расхождение может объясняться тем, что методика анализа, применявшегося в работах [9] и [10] не позволяла отличать *изо*- $C_3H_7O_2H$ от бромацетона, который накапливается в значительных количествах в статических опытах в присутствии Br_2 .

Основными продуктами реакции являются ацетон и HBr (анализ на содержание алкилбромидов не проводился). Альдегиды присутствуют в следах, спирты не найдены. В продуктах реакции всегда присутствуют небольшие количества (2—3% от количества ацетона) слабых кислот. По данным Раста [11], образующаяся при окислении пропана в присутствии HBr смесь слабых кислот состоит из CH_3COOH и C_2H_5COOH , возможно также присутствие кислородных кислот брома [21].

Результаты

В работе [10] было показано, что при проведении опытов в статических условиях в системе протекает гетерогенная реакция, скорость которой изменяется со временем. С этой гетерогенной реакцией связано наблюдавшееся световое последствие. В наших условиях при проведении опытов с быстрой струей скорость гетерогенной реакции мала (средняя скорость темновой реакции, измеренная за промежуток времени 8 минут после включения лампы, составляет 1—5% от скорости световой реакции). На основании этого можно считать, что в условиях наших опытов зарождение цепей происходит в основном путем гомогенной фотохимической диссоциации молекул Br_2 .

Скорость реакции образования ацетона пропорциональна $\sqrt{I_0}$. Прямая рисунка 1 проходит через начало координат, что также указывает на отсутствие иной, кроме фотохимической, реакции зарождения.

На рисунке 2 представлена зависимость скорости образования ацетона от концентрации Br_2 в области давлений $P_{\text{Br}_2} = 0,5\text{--}6$ мм рт. ст. В этой области интенсивность поглощенного света пропорциональна давлению Br_2 (в максимуме поглощения при $\lambda = 4200\text{Å}$) $\mu = 6 \frac{1}{\text{атм} \cdot \text{см}}$, в наших условиях $l = 3$ см).

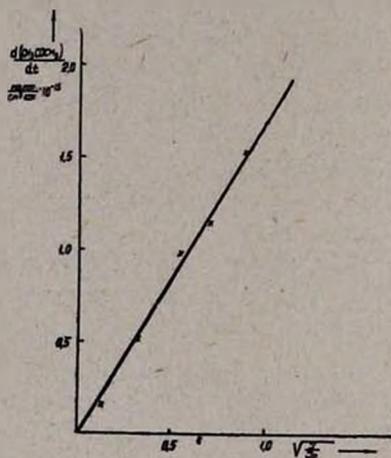


Рис. 1. Зависимость скорости образования ацетона от интенсивности света.

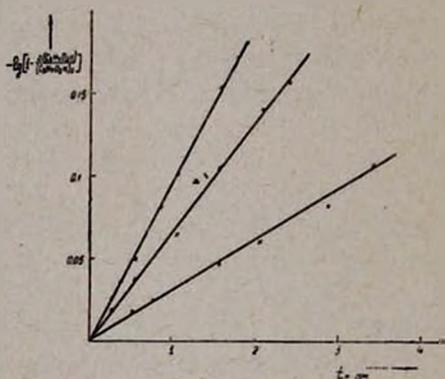


Рис. 2. Зависимость скорости образования ацетона от давления брома в смеси.

На рисунке 3 представлены кинетические кривые выхода основных продуктов реакции: ацетона и бромистого водорода. В значительном интервале времени контакта выходы HBr и ацетона зависят от времени по линейному закону. Кривые рисунка 3 получены в опытах при низких температурах ($135\text{--}190^\circ$) и значительной максимальной глубине превращения, когда, согласно выражению (XII), должна наблюдаться квадратичная зависимость выхода ацетона от времени. В случае больших добавок Br_2 (до 20%) опыты можно проводить до глубины превращения $(\text{HBr}) = 1,5\%$. Всегда зависимость выхода ацетона от времени описывается кинетической кривой, подобной кривым 2, 4, 6 рисунка 3 с начальным прямолинейным участком и участком насыщения.

В интервале $T = 175\text{--}240^\circ$ из линейных участков кинетических кривых получена температурная зависимость выхода ацетона. Энергия активации выхода ацетона $E_{\text{сн,сосн}} = 7800 \pm 1500$ ккал (рис. 4).

Реакция образования НВг сильно ингибируется в смесях, содержащих кислород. Отношение скоростей образования НВг в смесях $C_3H_8 : N_2 : Br_2 = 150 : 150 : 10$ и $C_3H_8 : O_2 : Br_2 = 150 : 150 : 10$ равно 8,5. В обычных опытах со смесями, содержащими C_3H_8 и O_2 в равных количествах и небольшие добавки Br_2 , скорость образования НВг равна $1-10 \cdot 10^{15} \frac{\text{молек.}}{\text{см}^3 \cdot \text{сек}}$. В этих же условиях в отсутствии O_2 реакция бромирования проходит на 100% (увеличение скорости в десятки раз).

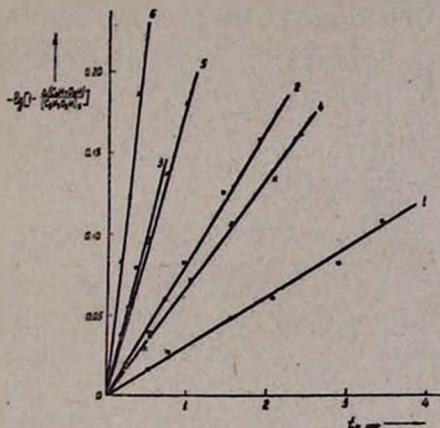


Рис. 3. Кинетические кривые выходов НВг (1, 3, 5) и ацетона (2, 4, 6). Кривые 1, 2 — $T = 180^\circ C$, добавка Br_2 составляет 12% сверх общего давления ($P_{O_2} = P_{C_3H_8} = 150$ мм рт. ст.). Кривые 3, 4 — $T = 135^\circ$, добавка Br_2 — 12%. Кривые 5, 6 — $T = 180^\circ$, добавка Br_2 — 5%.

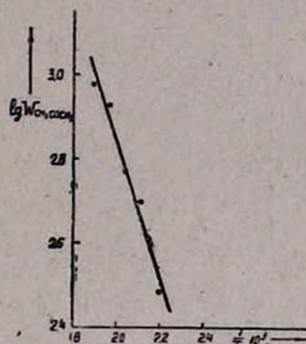


Рис. 4. Температурная зависимость выхода ацетона.

На рисунке 5 представлены экспериментальные данные, полученные при небольших добавках Br_2 . Экспериментальные точки, полученные из линейных участков соответствующих кинетических кривых, в координатах рисунка 5 ложатся внутри полосы в связи с значительной невоспроизводимостью выхода НВг. Зависимость может быть представлена прямой, пересекающей ось ординат при значении отношения $\frac{(HBr)}{(CH_3COCH_3)} = 1,6 - 1,8$.

Анализ продуктов реакции на содержание метилового и этилового спиртов был проведен в нескольких опытах при малой глубине превращения $[(HBr) \leq 3 \cdot 10^{-4} (C_3H_8)]$. В наших условиях можно было анализировать смесь, содержащую CH_3OH в количестве 30% от количества ацетона. Спирты не были найдены в продуктах реакции.

Полученные результаты — отсутствие CH_3OH , постоянство скорости образования ацетона при постоянной скорости образования НВг, наличие сильного ингибирующего действия кислорода, а также зависимость, полученная из графика рисунка 5 (прямая не проходит че-

рез начало координат)—не согласуются с рассмотренными механизмами I—III. Экспериментальные данные указывают на существование быстрой реакции, приводящей, помимо реакций (6), (7) и (16), к образованию ацетона. Такой реакцией может быть взаимодействие радикала *изо*-C₃H₇O₂ с бромом [реакция (8)].

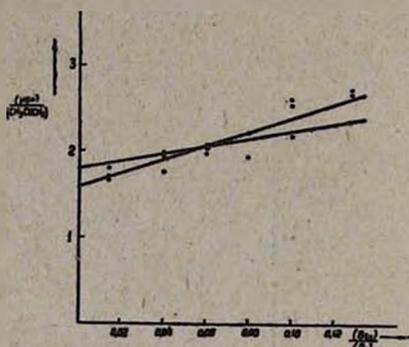
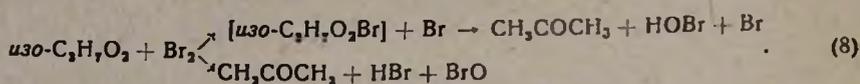
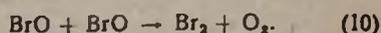
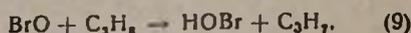


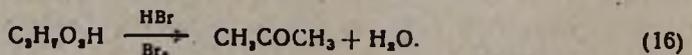
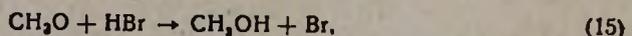
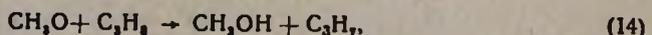
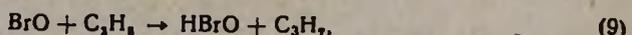
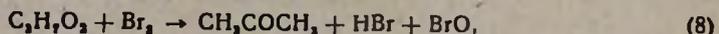
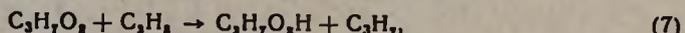
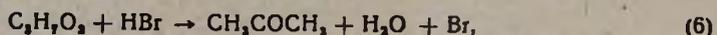
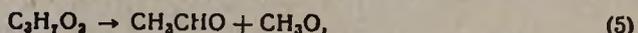
Рис. 5. Зависимость отношения $\frac{(\text{HBr})}{(\text{CH}_3\text{COCH}_3)}$ от отношения $\frac{(\text{Br}_2)}{(\text{O}_2)}$ ($P_{\text{O}_2} = P_{\text{C}_3\text{H}_8} = 150$ мм рт. ст., $T = 202^\circ\text{C}$).

Образовавшийся радикал BrO может продолжать цепь по реакции (9) [тепловой эффект реакции (9) $Q_9 = (102 \pm 10) - (93 \pm 5)$ ккал [2, 22, 23] или рекомбинировать по реакции (10)



Образующаяся бромноватистая кислота HOBr неизвестна в свободном состоянии, в ловушке и в водном растворе она может распадаться по суммарному уравнению (17). От условий ее распада может зависеть невоспроизводимость выходов бромистого водорода.

Рассмотрим кинетические закономерности, к которым приводит механизм, включающий реакции (0)—(10) и (14)—(17) [механизм (IV)]





Расчет по методу стационарных концентраций приводит к следующим выражениям для скорости образования ацетона и бромистого водорода:

$$\frac{d(\text{CH}_3\text{COCH}_3)}{dt} \left[1 + \frac{k_6(\text{HBr}) + k_7(\text{C}_3\text{H}_8)}{k_8(\text{Br}_2)} \right] \left[2J_0 + k_9(\text{C}_3\text{H}_8) \sqrt{\frac{J_0}{k_{10}}} \right], \quad (\text{XX})$$

$$\frac{d(\text{HBr})}{dt} = 4J_0 + \frac{k_2(\text{Br}_2)}{k_4(\text{O}_2)} \left[1 + \frac{k_5 + k_6(\text{HBr}) + k_7(\text{C}_3\text{H}_8)}{k_8(\text{Br}_2)} \right] \times \\ \times \left[2J_0 + k_9(\text{C}_3\text{H}_8) \sqrt{\frac{J_0}{k_{10}}} \right] + (1 + \alpha) k_9(\text{C}_3\text{H}_8) \sqrt{\frac{J_0}{k_{10}}}. \quad (\text{XXI})$$

Предполагая, что $W_8 \gg W_7 \cong W_5$ и на начальной стадии $W_8 \gg W_6$, из выражений (XX) и (XXI) получаем

$$\frac{d(\text{CH}_3\text{COCH}_3)}{dt} = 2J_0 + k_9(\text{C}_3\text{H}_8) \sqrt{\frac{J_0}{k_{10}}}; \quad (\text{XXII})$$

$$\frac{d(\text{HBr})}{dt} = 2J_0 \left[2 + \frac{k_2(\text{Br}_2)}{k_4(\text{O}_2)} \right] + \left[1 + \alpha + \frac{k_2(\text{Br}_2)}{k_4(\text{O}_2)} \right] k_9(\text{C}_3\text{H}_8) \sqrt{\frac{J_0}{k_{10}}}. \quad (\text{XXIII})$$

В работе [24] показано, что при $T = 200^\circ$ длина цепи равна $\nu = \frac{1}{2J_0}$

$\frac{d(\text{CH}_3\text{COCH}_3)}{dt} = 37$, поэтому в выражениях (XXII) и (XXIII) можно пренебречь скоростью зарождения по сравнению с W_9 .

Тогда получаем

$$\frac{d(\text{CH}_3\text{COCH}_3)}{dt} = k_9(\text{C}_3\text{H}_8) \sqrt{\frac{J_0}{k_{10}}}, \quad (\text{XXIV})$$

$$\frac{d(\text{HBr})}{dt} = \left[1 + \alpha + \frac{k_2(\text{Br}_2)}{k_4(\text{O}_2)} \right] k_9(\text{C}_3\text{H}_8) \sqrt{\frac{J_0}{k_{10}}}. \quad (\text{XXV})$$

На рисунке 6 представлена экспериментальная зависимость скорости образования ацетона от концентрации C_3H_8 (замена части C_2H_6 на N_2). В интервале $(\text{C}_3\text{H}_8) = 20 - 60\%$ выход ацетона зависит от концентрации C_3H_8 по линейному закону в согласии с выражением (XXIV).

Из сравнения отношения

$$\frac{d(\text{HBr})}{d(\text{CH}_3\text{COCH}_3)} = 1 + \alpha + \frac{k_2(\text{Br}_2)}{k_4(\text{O}_2)} \quad (\text{XXVI})$$

с графиком рисунка 5 получаем значение $\alpha = 0,6 - 0,8$ [доля распавшейся по уравнению (17) HOBr] и

$$\frac{k_2}{k_4} \approx 5 - 10, \quad (T \approx 200^\circ).$$

Условия ингибирования реакции образования HBr в присутствии O_2 , вытекающие из механизма IV, можно записать в следующем виде:

$$\frac{\left(\frac{d(\text{HBr})}{dt}\right)_{O_2}}{\left(\frac{d(\text{HBr})}{dt}\right)_{\text{без } O_2}} = \frac{\left[1 + \alpha + \frac{k_2(\text{Br}_2)}{k_4(O_2)}\right] k_2(C_3H_8) \sqrt{\frac{J_0}{k_{10}}}}{k_1(C_3H_8) \sqrt{\frac{J_0}{k_{12}(M)}}} \ll 1. \quad (\text{XXVII})$$

В наших опытах $T = 200^\circ$, $P_{O_2} = P_{C_3H_8} = 150$ мм рт. ст., $P_{Br_2} = 10 - 15$ мм рт. ст., $E_2 = E_{CH_3COCH_3} = 7,8$ ккал

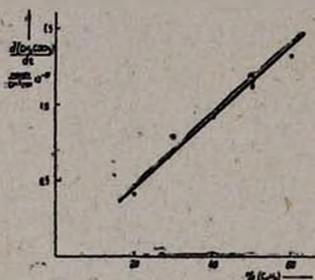


Рис. 6. Зависимость скорости образования ацетона от давления C_3H_8 (замена части C_3H_8 на N_2).

$$\frac{k_2(\text{Br}_2)}{k_4(O_2)} = (5 - 10) \frac{(\text{Br}_2)}{(O_2)} \ll 1,$$

$$1 + \alpha + \frac{k_2(\text{Br}_2)}{k_4(O_2)} \ll 3,$$

$$k_{12}(M) = \frac{10^{-32} \cdot 300 \cdot 10^{10}}{473} (10 \cdot 0,48 + 3,2 \cdot 0,48 + 20 \cdot 0,04) =$$

$$= 4,5 \cdot 10^{-13} \frac{\text{см}^3}{\text{молек} \cdot \text{сек}}. \quad (6)$$

Подставляя эти величины в выражение (XXVII), получаем

$$\frac{3f_0 \cdot 10^{-10} \cdot e^{-\frac{7800}{RT}} \sqrt{k_{12}(M)}}{0,85 \cdot 10^{-10} e^{-\frac{10200}{RT}} \sqrt{k_{10}}} \ll 1$$

или $\frac{f_0}{\sqrt{k_{12}}} < 10^4$ молек^{1/2} · сек^{1/2} · см^{-1/2}. [f_0 — стерический множитель константы k_0]. Величину отношения $\frac{f_0}{\sqrt{k_{10}}}$ можно рассчитать из выражения (XXIV), приняв для наших условий

$$\frac{d(\text{CH}_3\text{COCH}_3)}{dt} \approx 10^{15} \frac{\text{молек}}{\text{см}^3 \cdot \text{сек}}$$

Расчет приводит к значению отношения $\frac{f_0}{\sqrt{k_{10}}} \approx 10^3$ молек^{1/2} · сек^{1/2} · см^{-1/2}. Если $f = 10^{-2} - 10^{-3}$, то $k_{10} = 10^{-10} - 10^{-12} \frac{\text{см}^3}{\text{молек} \cdot \text{сек}}$. Оцененные таким образом значения константы скорости реакции

квадратичного обрыва цепей много больше, чем значение $k_{\text{обрыва}} = 2 \cdot 10^{-16} \frac{\text{см}^3}{\text{молек} \cdot \text{сек}}$, полученное в работе [10] и несколько превышает найденную Портером с сотрудниками [25] константу скорости рекомбинации радикалов ClO, которая при комнатной температуре равна $1,4 \cdot 10^{-13} \frac{\text{см}^3}{\text{молек} \cdot \text{сек}}$.

Выражения (XXIV)–(XXV) получены из механизма IV в результате ряда упрощающих предположений и применимы на начальной стадии реакции и при достаточно высоких температурах (длинные цепи). Для описания всего процесса, в частности для объяснения наблюдающегося в ходе реакции падения давления, необходимо рассматривать более сложный механизм.

Институт химической физики
АН СССР

Поступило 4 IX 1965

ԲՐՈՍԱԶՐԱԾՆԻ ԵՎ ԲՐՈՍԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՊՐՈՊԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

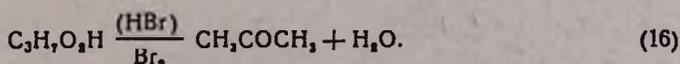
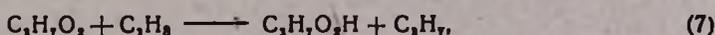
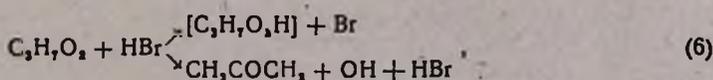
III. Գրողանի ֆոտոքիմիական օքսիդացումը Br₂-ի ներկայությամբ

Ս. Ի. Պոռոչկովա, Վ. Վ. Վոեվոզսկի և Ս. Բ. Նալբաճյան

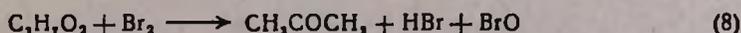
Ա մ փ ո փ ո լ մ

Բրոմի հալելուրդներով ֆոտոզգայունացված պրոպանի օքսիդացման ռեակցիան ուսումնասիրվել է 160–240°C շերմաստիճանային տիրույթում: Ռեակցիայի սկզբնական շրջանում, երբ HBr-ը ներկա է աննշան քանակով, ացետոնը հանդիսանում է ռեակցիայի հիմնական պրոդուկտը:

Այս դեպքում, ինչպես նաև գտնված մի շարք կինետիկական օրինաչափությունները և ռեակցիայի պրոդուկտներում CH₃OH-ի բացակայությունը ցույց են տալիս, որ ացետոնի առաջացումը չի կարելի բացատրել միայն հետևյալ ռեակցիաների ընթանալով՝



Գննարկվում են հետևյալ հնարավոր ռեակցիան՝



ացետոնի և HBr-ի առաջացման մեխանիզմը (մեխանիզմ 4), որը համապատասխանում է փորձնական տվյալներին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. B. Kistlakovsky, E. R. Von Artstahlen, J. Chem. Phys. 12, 469 (1944); G. B. Kistlakovsky, H. C. Andersen, J. Chem. Phys. 10, 305 (1942), 11, 6 (1943), 12, 479 (1944); E. Hormats, E. R. Von Artstahlen, J. Chem. Phys. 19, 778 (1951).
2. G. C. Fetts, A. F. Trotman-Dickenson, J. Am. Chem. Soc. 81, 5260 (1959), J. Chem. Soc. 1961, 3037; G. C. Fetts, J. H. Knox, A. F. Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc. 1960, 4177.
3. G. Chiltz, F. Goldfinger, G. Huybrechts, G. Martens, G. Verbeke, Chem. Rev. 63, 355 (1963).
4. M. J. Christle, J. S. Frost, Trans. Faraday Soc. 81, 468 (1965); G. R. Mc Millan, J. Chem. Phys. 63, 1527 (1959).
5. K. E. Russel, J. Stmons, Proc. Roy. Soc. 217, 276 (1953); E. Rabinowitch, W. C. Wood, J. Chem. Phys. 4, 497 (1936); M. J. Christle, R. G. Norrish, G. Porter, Proc. Roy. Soc. A 216, 152 (1953).
6. E. Rabinowitch, W. C. Wood, Trans. Faraday Soc. 32, 907 (1936); W. G. Gtwens, J. R. Willard, J. Am. Chem. Soc. 81, 4773 (1959).
7. A. Shepp, J. Chem. Phys. 24, 939 (1956); K. O. Kutschke, J. Chem. Phys. 28, 1020 (1957); R. Gomer, G. B. Kistlakovsky, J. Chem. Phys. 19, 85 (1951); J. Calvert, J. Chem. Phys. 69, 1029 (1965).
8. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Москва, АН СССР, 1958, стр. 143.
9. Г. Б. Сергеев, В. Я. Штерн, ДАН СССР 91, 1357 (1953).
10. Р. А. Калинин, В. В. Воеводский, ЖФХ 30, 537 (1956).
11. F. F. Rust, W. E. Vaughan, Ind. a. Eng. Chem. 41, 2595 (1949); P. I. Navrocky, J. H. Raby, F. F. Rust, W. E. Vaughan, Ind. a. Eng. Chem. 41, 2604 (1949).
12. А. И. Поройкова, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж. 19, 89 (1966).
13. Э. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН СССР 83, 717 (1952), 87, 241, 437, 807 (1952), 89, 1049 (1953).
14. А. И. Поройкова, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж. 19, 83 (1966).
15. А. И. Поройкова, А. Б. Налбандян, Кинетика и катализ (в печати).
16. А. М. Tarr, E. Whottle, Trans. Faraday Soc. 60, 2039 (1964).
17. Э. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН СССР 100, 115 (1955).
18. S. Venzon, J. Am. Chem. Soc. 87, 972 (1965).
19. А. И. Поройкова, А. Б. Налбандян, ДАН СССР 163 (1965).
20. Ю. Д. Нориков, Зав. лаб. 1, 29 (1961), Э. А. Блюмберг, Ю. Д. Нориков, Е. С. Смирнов, Нефтехимия 2, 897 (1962).
21. Э. К. Майзус, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1951.
22. В. И. Веденеев, Л. В. Гуревич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергия разрыва химических связей, потенциалы ионизации и средство к электрону. Справочник, Москва, 1962, стр. 92.
23. P. S. Nangia, S. Venzon, J. Am. Chem. Soc. 86, 2773 (1964).
24. А. И. Поройкова, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, ДАН СССР (в печати).
25. T. J. Lipscomb, R. G. Norrish, G. Porter Nature 174, 785 (1954).