ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

XX, № 12, 1967

УДК 541.124+541.127

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА С ЭТИЛОВЫМ СПИРТОМ КОНСТАНТА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ $O+C_2H_5OH$

З. Г. ДЗОЦЕНИДЗЕ, К. Т. ОГАНЕСЯН, Г. А. САЧЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Методом ЭПР исследованы разреженные пламена смесей $2CO + O_2$, содержащих добавки частично дейтерированных этанолов. Получено следующее соотношение, характеризующее реакционную способность функциональных групп молекулы этилового спирта в реакции $O+C_2H_5OH$: $CH_3 : CH_2 : OH = 3,3 : 2,8 : 1,0$. Методом пределов самовоспламенения определена эффективная константа скорости реакции атома кислорода с молекулой C_2H_5OH:

$$k_3 = (0,27 \pm 0,11)\cdot 10^{-10} \exp(-5500 \pm 1000/RT) \text{ см}^3/\text{мол}\cdot\text{сек}.$$

Для нахождения связи между реакционной способностью молекулы и ее строением представлялось важным продолжить исследования [1] по установлению места атаки атомарным кислородом различных соединений, в том числе сложных спиртов.

Литературных данных относительно реакций атомов кислорода со спиртами очень мало. Гартек и Копш [2] изучили взаимодействие атомарного кислорода, получаемого в разрядной трубке, с метанолом при комнатной температуре и показали, что основными продуктами являются H_2O, CO, CO_2 и H_2. Спектроскопически было обнаружено сильное излучение свободного гидроксила, обусловленное, по мнению авторов, процессом:

$$O + CH_3OH = OH + CH_3\dot{O} \qquad (a)$$

Исходя из результатов Гартека и Копш, Стеси [3] приводит оценочное значение энергии активации реакции атомов кислорода с метиловым и этиловым спиртами ($E \leqslant 4$ ккал/моль), которая и в случае C_2H_5OH протекает по схеме, аналогичной (а).

Недавно Авраменко, Колесникова и Савинова [4] исследовали в интервале 343—523°К реакцию атомов кислорода, вытягиваемых из разряда в молекулярном кислороде, с этиловым спиртом. Они нашли эффективную константу скорости реакции $O + C_2H_5OH$, равную $k = 0,105\cdot 10^{-10} \exp(-4000/RT)$ см³/мол. сек. Как считают авторы, данная константа представляет собой сумму констант двух процессов, из которых один, непосредственно в один акт, приводит к образованию CH_2O, H_2O, а другой — H_2O, CH_3CHO и радикала $\ddot{C}H_2$.

Ранее было установлено [1], что атомарный кислород преимущественно атакует метильную группу молекулы метилового спирта по схеме:

$$O + CH_3OH \longrightarrow OH + \dot{C}H_2OH \qquad (6)$$

В данном сообщении приводятся результаты изучения реакции атомарного кислорода с этиловым спиртом, т.е. соединением, имеющим в своем составе, наряду с метильной и гидроксильной группами, метиленовую группу. Источником атомов кислорода служило разреженное пламя стехиометрической смеси окиси углерода с кислородом, содержащей небольшие количества этанола.

Стационарная струя пропускалась через нагретую до $T = 923°K$ кварцевую трубку, помещенную в резонатор спектрометра ЭПР.

Опыты проводились при давлении 8 *мм* рт. ст. и объемной скорости струи 45 *см*³/мин. Горение смесей $2CO + O_2 + X\%$ C_2H_5OH при низких давлениях может быть описано следующим механизмом:

$$OH + CO \longrightarrow CO_2 + H \qquad (1)$$

$$H + O_2 \longrightarrow OH + O \qquad (2)$$

$$O + CH_3CH_2OH \longrightarrow OH + \dot{C}H_2CH_2OH \qquad (3')$$

$$O + CH_3CH_2OH \longrightarrow OH + CH_3\dot{C}HOH \qquad (3'')$$

$$O + CH_3CH_2OH \longrightarrow OH + CH_3CH_2\dot{O} \qquad (3''')$$

$$H + \text{ст} \longrightarrow {}^1/_2H_2 \qquad (4)$$

$$O + \text{ст} \longrightarrow {}^1/_2O_2 \qquad (5)$$

$$H + CH_3CH_2OH \longrightarrow \text{обрыв цепи} \qquad (6)$$

При малых добавках спирта в разреженном пламени были обнаружены большие концентрации атомов H, O и радикала OH. Увеличение содержания C_2H_5OH в реагирующей смеси до определенных величин, когда роль реакции (6) еще невелика, приводило к значительному росту концентрации всех типов активных частиц. Параллельно с их ростом наблюдалось понижение нижнего предела самовоспламенения. Наблюдаемые явления вытекают из рассмотренной выше схемы горения.

Чтобы определить, какие группы молекулы этилового спирта подвергаются атаке атомами кислорода и в какой мере, были применены добавки дейтерированных спиртов CH_3CH_2OD, CD_3CD_2OH и CH_3CD_2OH в количестве около 1% от исходной смеси $2CO + O_2$. О реакционной способности C_2H_5 в целом по сравнению с OD в молекуле C_2H_5OD можно было судить по отношению концентраций радикалов [OH]/[OD], образующихся в элементарных стадиях (3а и 3б).

$$O + C_2H_5OD \longrightarrow OH + \dot{C}_2H_4OD \qquad (3а)$$

$$O + C_2H_5OD \longrightarrow OD + C_2H_5\dot{O} \qquad (3б)$$

Поскольку реакции OH и OD с CO очень быстрые [5], и они приводят к образованию CO_2 и атомов H и D соответственно, показателем реакционной способности принималось отношение [H]/[D].

В серии опытов с добавками C_2H_5OD были зарегистрированы большие концентрации атомов H и гораздо меньшие концентрации атомов D; при этом отношение [H]/[D] оказалось близким к 17. Уже из этих опытов следовало, что атомарный кислород, главным образом, реагирует с алкильной группой молекулы C_2H_5OD. В следующей серии экспериментов к смеси окиси углерода с кислородом был добавлен C_2D_5OH. В разреженном пламени такой смеси были обнаружены значительные количества атомарного дейтерия и сравнительно малые — атомов водорода. С учетом кинетического изотопного эффекта [6] отношение [H], отрываемых из групп C_2H_5 к [H], отщепляемых из группы OH, в этом случае равно $\simeq 6{,}5$. Это означает, что около 15% от общего количества атомов H отрывается из гидроксильной группы, а остальная часть приходится на долю этильной группы. Чтобы выяснить, какова эффективность групп CH_3 и CH_2 в C_2H_5, проводились опыты со смесью $2CO + O_2$, содержащей небольшие количества CH_3CD_2OH. В пламени этой смеси были зарегистрованы сигналы ЭПР как атомов H, так и атомов D, причем значение [H]/[D] оказалось равным трем.

На основании описанных выше опытов мы пришли к заключению, что реакционная способность отдельных групп молекулы CH_3CH_2OH может быть представлена примерно следующим соотношением:

$$CH_3 : CH_2 : OH = 3{,}3 : 2{,}8 : 1{,}0 \qquad (в)$$

Из этого соотношения следует, что при высоких температурах (700—800°C) гидроксильная группа молекулы C_2H_5OH взаимодействует с атомами кислорода почти с той же эффективностью, что и отдельные связи C—H этильной группы. В тех же условиях в случае метилового спирта атомарный кислород преимущественно реагирует с водородами метильной группы, причем каждая из C—H связей атакуется в несколько раз больше, чем связь OH [1].

Зная суммарную константу скорости реакции $O + C_2H_5OH$ и пользуясь вышеприведенным соотношением (в), можно определить также константы скорости реакций 3′, 3″ и 3‴. Для нахождения суммарной константы k_3 был применен метод пределов самовоспламенения [7]. Как видно из записанного выше механизма, этиловый спирт должен проявлять двоякое воздействие на скорость горения окиси углерода. С одной стороны, интенсифицировать его, реализуя акт разветвления (2) по реакции (3), и, с другой стороны, оказывать ингибирующее влияние, уводя атомы H по реакции (6). Уравнение нижнего предела самовоспламенения смесей $2CO + O_2 + X\%\ C_2H_5OH$ при осуществлении гетерогенного обрыва цепей в диффузионной области запишется следующим образом [8]:

$$\frac{P \cdot P_{O_2}}{1+\beta} = \frac{(k_4^{\circ})^{CO} \cdot T^{2,5}}{k_2 \cdot 0,97 \cdot 10^{19}} \left[1 + \frac{(k_5^{\circ})^{CO} \cdot T^{2,5}}{k_3 \cdot 0,97 \cdot 10^{19} \cdot P \cdot P_{C_2H_5OH}} \right] \quad (1)$$

Индекс CO означает, что соответствующие величины относятся к смеси $2CO + O_2 + X\%$ C_2H_5OH.

P — общее давление смеси на пределе самовоспламенения, $P_{O_2} \cdot P_{C_2H_5OH}$ — парциальные давления кислорода и спирта.

T — абсолютная температура,

$k_{4,5}^{\circ}$ — величины, равные $\frac{23,2 \cdot 760}{d^2 (273)^{1,5}} \cdot D_{760}^{273}$,

$$\beta = \frac{k_6 \cdot 0,97 \cdot 10^{19} \cdot P \cdot P_{C_2H_5OH}}{(k_4^{\circ})_{C_2H_5OH} \cdot T^{2,5}}$$

D_{760}^{273} — коэффициент диффузии атомов H и O при нормальных условиях, d — диаметр реакционного сосуда.

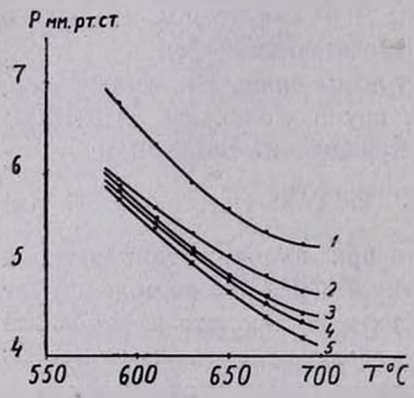

Рис. 1. Зависимость нижних пределов самовоспламенения смесей $2CO + O_2 + X\%$ C_2H_5OH от температуры. Значения X в процентах: *1* — 0,125; *2* — 0,25; *3* — 0,5; *4* — 0,75; *5* — 1,5.

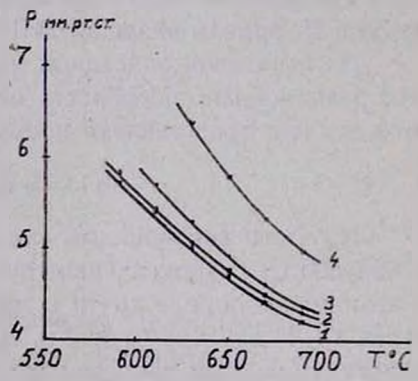

Рис. 2. Зависимость нижних пределов самовоспламенения смесей $2CO + O_2 + X\%$ C_2H_5OH от температуры. Значения X в процентах: *1* — 1,5; *2* — 2,0; *3* — 4,0; *4* — 8,0.

Выражение (1) является уравнением прямой линии в координатах $\frac{P \cdot P_{O_2}}{1+\beta}$, $\frac{1}{P \cdot P_{C_2H_5OH}}$. Из логарифма отношения тангенса угла наклона прямых к отрезкам, отсекаемым этими прямыми при различных температурах, получается уравнение (II), с помощью которого для реакции (3) вычисляются параметры Аррениуса:

$$\lg \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\alpha^{CO} \cdot T^{2,5}} = \lg \frac{(k_3^{\circ})^{CO}}{k_3 \cdot 0,97 \cdot 10^{19}} + \frac{E_3}{2,303RT}. \quad (II)$$

Нижние пределы самовоспламенения измерялись по методике, описанной ранее [7, 9]. На рисунках 1 и 2 представлены кривые пределов самовоспламенения смесей $2CO + O_2 + X\%\ C_2H_5OH$ при различных температурах, причем X варьировалось от 0,125 до 8%. В согласии с рассмотренным механизмом горения наблюдается минимум по давлению в зависимости от количества спирта (рисунок 3). При определении константы скорости k_3 использовались данные, относящиеся к четырем смесям, в которых содержание C_2H_5OH равнялось 0,125, 0,25, 0,50 и 0,75% (рисунок 1).

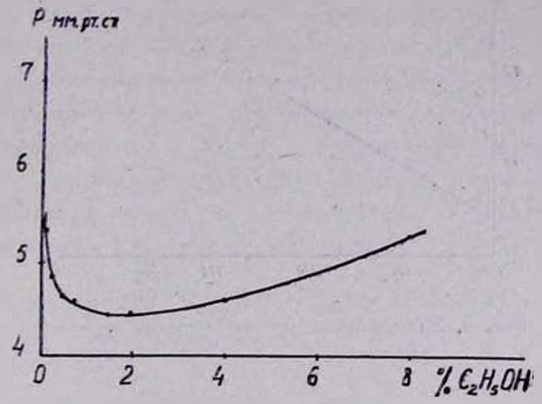

Рис. 3. Зависимость нижнего предела самовоспламенения смесей $2CO + O_2 + X\%\ C_2H_5OH$ от содержания спирта при температуре 903°К.

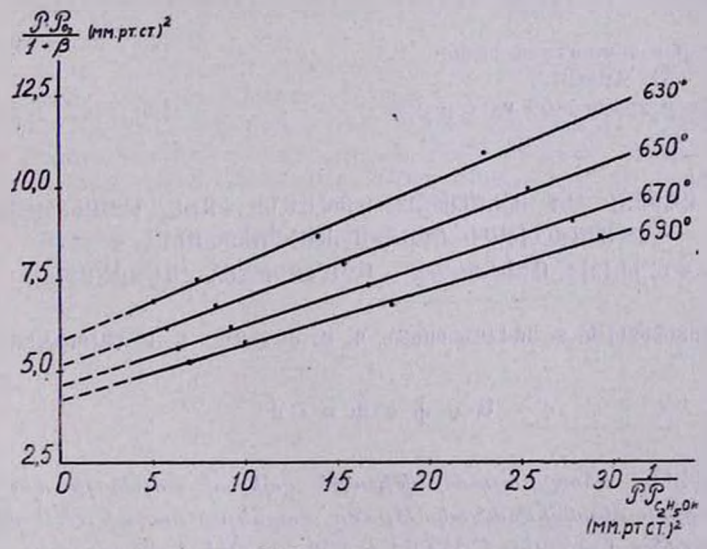

Рис. 4. Зависимость $\frac{P \cdot P_{O_2}}{1+\beta}$ от $\frac{1}{P \cdot P_{C_2H_5OH}}$ при различных температурах.

На рисунке 4 представлена зависимость $\frac{P \cdot P_{O_2}}{1+\beta}$ от $\frac{1}{P \cdot P_{C_2H_5OH}}$, которая в согласии с теоретическим уравнением (I) носит линейный характер. Значения k_6 и k_5^*, необходимые для расчета β и k_3^*, были взяты из работ [9,10]. В соответствии с уравнением (II), на рисунке 5

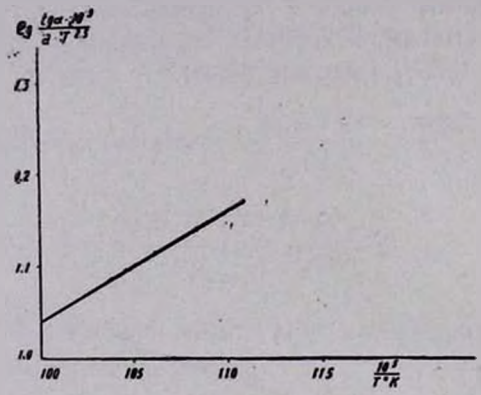

Рис. 5. Зависимость $\lg \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\alpha^{CO} \cdot T^{2,5}}$ от $\frac{1}{T°K}$.

представлена зависимость $\lg \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\alpha^{CO} \cdot T^{2,5}}$ от $\frac{1}{T°K}$. Из графика полученной прямой определена эффективная константа скорости k_3:

$$k_3 = (0{,}27 \pm 0{,}11) \cdot 10^{-10} \exp(-5500 \pm 1000/RT) \ см^3/мол \cdot сек.$$

Лаборатория химической физики
АН АрмССР,
Тбилисский Государственный университет

Поступило 1 XII 1967

ԷԹԻԼ ՍՊԻՐՏԻ ՀԵՏ ԱՏՈՄԱԿԱՆ ԹԹՎԱԾՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ: $O + C_2H_5OH$ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆԸ

Զ. Գ. ԶՈՑԵՆԻԶԵ, Կ. Տ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Գ. Ա. ՍԱՉՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ամփոփում

$O + C_2H_5OH$ ռեակցիայում էթիլային սպիրտի մոլեկուլի մեջ մտնող առանձին խմբերի ռեակցիոնունակությունը պարզելու համար էՊՌ-մեթոդով ուսումնասիրել ենք C_2H_5OD, C_2D_5OH և CH_3CD_2OH հավելուցքներ պարունակող $2CO + O_2$ խառնուրդի նոսրացած բոցերը։ Փորձերը կատարել ենք անդիկի սյան 8 մմ ճնշման, շթի 45 սմ³/րոպե արագության պայմաններում, 630° ջերմաստիճանում, Բոցն ստացել ենք անմիջականորեն էՊՌ սպեկտրաետրի ռեզոնատորի տեղամասում։ Փորձերի արդյունքները բերեցին էթիլ-

սպիրտի մոլեկուլի ֆունկցիոնալ խմբերի էֆեկտիվությունը բնորոշող հետևյալ հարաբերությանը։

$$CH_3 : CH_2 : OH = 3{,}3 : 2{,}8 : 1{,}0$$

Ուսումնասիրել ենք էթիլային սպիրտի հավելուցքների ազդեցությունը ածխածնի այրման արագության վրա 903—963°K տիրույթում։ Պարզված է, որ $2CO_2+O_2$ խառնուրդում սպիրտի փոքր քանակները բերում են այրման ուժեղացման, որի հետևանքով ինքնաբոցավառման ներքին սահմանն իջնում է։ ընդ որում սպիրտի փոքր քանակների դեպքում այն այնքան ավելի ուժեղ է, որքան բարձր է կոնցենտրացիան։ Փոքրաքանակ հավելուցքների դեպքում ներքին սահմանն այնքան ավելի է իջնում, որքան բարձր է էլային խառնուրդում C_2H_5OH կոնցենտրացիան։ Սպիրտի հավելուցքներով ածխածնի օքսիդի օքսիդացման ընդունված սխեմայի հիման վրա դուրս բերված ստորին սահմանի հավասարումը նկարագրում է միայն քիչ քանակով էթանոլ պարունակող (0,125—0,75%) խառնուրդներին։ վերաբերվող փորձնական տվյալները։ Փորձնական տվյալների մշակումով ստացված է $O + C_2H_5OH$ ռեակցիայի տրոգության-հաստատունի հետևյալ արժեքը.

$$k_3 = (0{,}27 \pm 0{,}11).10^{-10} \exp(-5500 \pm 1000/RT) \text{ սմ}^3/\text{մոլ.վրկ.}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, К. Т. Оганесян,* ДАН СССР, 157, 930 (1964).
2. *P. Harteck, U. Kopsch,* Z. phys. Chem. B-12, 327 (1931).
3. *E. W. R. Steacie,* „Atomic and Free Radical Reactions, „New-York", 1954.
4. *Л. И. Авраменко, Р. В. Колесникова, Г. И. Савинова,* Изв. АН СССР, серия химическая, 1967, 22.
5. *G. Dixon, W. E. Wilson, A. A. Westenberg,* J. Chem. Physics, 44, 2877 (1966).
6. *K. J. Laidler,* „Reaction Kinetics", 1, 1963.
7. *В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян,* ДАН СССР, 132, 864 (1960).
8. *В. В. Азатян,* Кандидатская диссертация, ИФХ АН СССР, Москва, (1963).
9. *К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян, Н. И. Парсамян,* ДАН АрмССР, 40, 159 (1965).
10. *К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян,* ДАН, СССР, 160, 162 (1965).