

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.943

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЗАРОЖДЕНИЯ ЦЕПЕЙ

Т. А. ГАРИБЯН, Р. Р. ГРИГОРЯН, А. А. МАНТАШЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 17 VI 1971

Изучалось зарождение цепей в реакциях окисления водорода и предельных углеводородов (CH_4 , C_2H_6 и C_3H_8), а также первичный акт распада галогенных алкилов (CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ и $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$). Показано, что зарождение цепей в изученных системах может протекать по двум механизмам. При низких температурах образование радикалов происходит преимущественно по гетерогенному пути, при высоких — по гомогенному.

Определены энергии активации элементарных реакций зарождения цепей. Полученные значения близки к эндотермическим соответствующих реакций

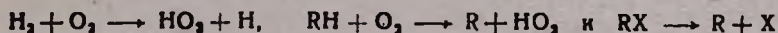


Рис. 6, библи. ссылок 4.

В работе [1] была предпринята первая попытка изучить стадию зарождения цепей методом вымораживания радикалов в реакции окисления водорода. Обнаружены значительные количества радикалов HO_2 , образование которых объяснено реакцией $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}$. В настоящей работе это исследование систематизировано с целью применения предложенного принципа не только к реакции термического окисления водорода, но и к широкому классу реакций термического окисления и распада различных углеводородов. Использована методика, подробно описанная в [2].

Смесь реагента с кислородом, разбавленная двуокисью углерода, служащей матрицей радикалов, при общем давлении, не превышающем 1 тор, пропускалась с большой скоростью через кварцевый реактор ($d=0,8$ см, $l=10$ см), обогреваемый электрической печкой. Опыты проводились в реакторе, промытом 10%-ным раствором плавиковой кислоты, с последующей обработкой хромовой смесью и самой реакцией при 500° . Хорошая воспроизводимость опытов достигалась через несколько дней такой обработки. Образующиеся в результате реакции радикалы выносились общим потоком из зоны реакции, конденсировались на пальцеобразном отростке сосуда Дьюара, охлаждаемом жидким азотом. вымороженные радикалы регистрировались прибором ЭПР в процессе их

накопления, так как охлаждаемый отросток с начала опытов помещался в резонатор ЭПР. С целью достижения оптимальных условий вымораживания заранее выбиралось соотношение реагента к матрице. Для получения количественной информации вначале для каждой температуры и давления подбирались такие условия опытов, при которых накопление радикалов на холодной поверхности происходило с постоянной скоростью. В ходе этих опытов выяснилось, что для смесей с общим давлением до 0,25 тор накопление радикалов протекает по линейному закону в течение часа. С повышением давления это время сокращается, что, по-видимому, связано с нарушением теплового режима накопления радикалов. Изучалась также кинетика накопления радикалов в ходе реакции. Показано, что накопление радикалов протекает прямо пропорционально времени контакта в реакторе до 0,05—0,07 сек. На рисунке 1,

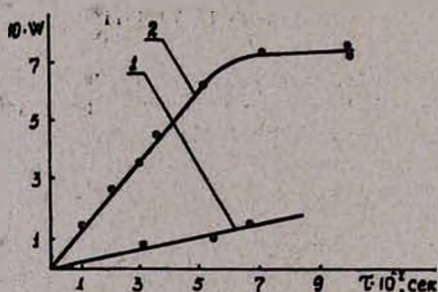


Рис. 1. Кинетика накопления NO_2 радикалов для смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2 + 10 \text{CO}_2$ с общим давлением 0,1 мм рт. ст. при: 1 — 520; 2 — 670°.

для примера, приведены результаты, полученные при 520 и 670°. Следует отметить, что при заполнении реактора насадкой линейный рост выхода радикалов наблюдается до гораздо больших времен контакта. Исходя из результатов, полученных в предварительных опытах, исследования проводились в реакторе при временах контакта меньших 0,05 сек и условиях эксперимента, укладывающихся в область линейного закона накопления радикалов.

Изучение процесса зарождения цепи в ходе окисления водорода

На рисунке 2 представлена кинетика накопления радикалов HO_2 при 690° для трех давлений смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2 + 10 \text{CO}_2$, откуда следует, что увеличение давлений приводит к уменьшению выхода радикалов. Это, по-видимому, связано не только с ухудшением условий стабилизации радикалов, но и с увеличением объемной рекомбинации. Для нахождения энергии активации реакции зарождения радикалов в исследованных системах нами изучены зависимости скоростей их накопления от температуры при постоянном времени контакта. Под скоростью накопления W подразумевается интенсивность I зарегистрированного сигнала ЭПР

радикалов, полученная в течение одного и того же периода их накопления.

На рисунке 3 приведена зависимость $\lg W$ от $\frac{1}{T}$. Кривые 1 и 2 получены на основании данных опытов с исходной смесью $H_2 + O_2 + 10CO_2$ при $P_{\text{общ.}} = 0,05$ и $0,1$ тор, соответственно; остальные—из опытов с

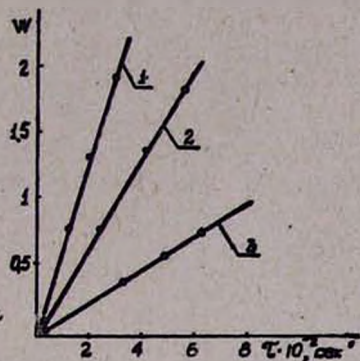


Рис. 2. Кинетика накопления NO_2 радикалов при 690° для смеси состава $H_2 + O_2 + 10 CO_2$ с общим давлением: 1 — 0,05; 2 — 0,1; 3 — 0,25 тор.

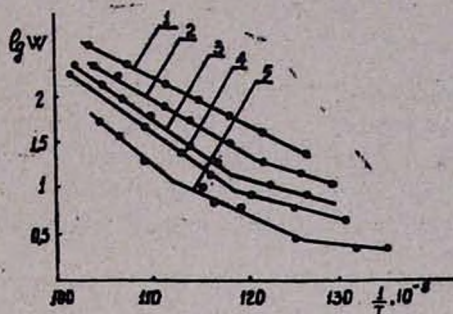


Рис. 3. Температурная зависимость скорости накопления NO_2 радикалов: 1 и 2 для состава $H_2 + O_2 + 10 CO_2$ с общим давлением 0,05 и 0,1 тор, соответственно; 3 и 4 для состава $2H_2 + O_2 + 6CO_2$ с общим давлением 0,25 и 0,6 тор, соответственно; 5 — для состава $H_2 + O_2 + 30CO_2$ с общим давлением 0,4 тор.

разным соотношением реагентов и CO_2 при различных начальных давлениях. Из рисунка видно (кр. 2, 3, 4, 5), что имеются две разные области температур, в которых соблюдается закон Аррениуса: низкотемпературная и высокотемпературная. Низкотемпературную область мы связываем [1] с гетерогенным зарождением цепей, высокотемпературную — с гомогенным. На кривой 5 отчетливо видно наличие этих и переходной областей, в которых имеет место наложение двух процессов — гетерогенного и гомогенного зарождения цепей. Из наклона прямой, полученной для высокотемпературной области кривой 5, $E_{\text{эфф.}} \sim 47$ ккал/моль, в низкотемпературной области $E_{\text{эфф.}} \sim 6-8$ ккал/моль.

Для оценки эффективной энергии активации зарождения радикалов в высокотемпературной области по кривым 2, 3 и 4, где нет четкого разграничения между гетерогенной и гомогенной областями, очевидно, необходимо было ввести соответствующие поправки, поскольку на гомогенную реакцию накладывалась гетерогенная составляющая. Эта поправка вводилась следующим образом. В каждом случае производилась экстраполяция прямых логарифма скорости накопления радикалов, полученных для гетерогенной части, в область высоких температур и определялось значение скорости гетерогенной составляющей для этих температур. Затем от значения суммарной скорости накопления, полученной

для высокотемпературной области, вычиталась гетерогенная составляющая. Полученные значения, представляющие гомогенные скорости накопления радикалов, вновь представлялись в Аррениусовых координатах. Из полученных прямых определялись эффективные энергии активации гомогенного зарождения цепей. В результате оказалось, что и в этих случаях (соответствующих данным, представленным кривыми 2, 3, 4) $E_{эф.} \sim 47$ ккал/моль. Эта величина близка к ранее полученной [1].

Рассматривая зависимость $\lg W$ от $\frac{1}{T}$, полученную на основании опытных данных для самого низкого давления $P_{обш.} = 0,5$ тор (кр. 1), мы видим, что здесь нет разграничения между гомогенной и гетерогенной составляющими. Прямая 1 практически параллельна промежуточному отрезку кривой 5, представляющему наложение скоростей образования радикалов по обоим механизмам.

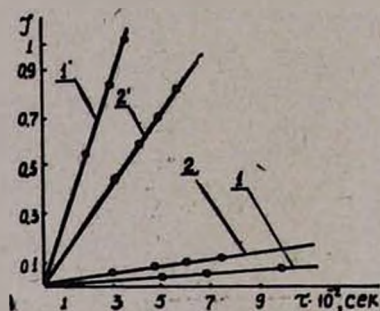


Рис. 4. Кинетика накопления NO_2 радикалов при 525 и 740°: 1 и 1' в реакторе без насадки; 2 и 2' в реакторе с кварцевой насадкой.

Эффективная энергия активации, определенная из наклона прямой 1, оказалась равной 24 ккал/моль, т. е. величине значительно меньшей $E_{эф.}$ гомогенного зарождения цепей и больше $E_{эф.}$ гетерогенного зарождения.

Чтобы окончательно удостовериться в правильности вывода о наличии в реакции окисления водорода двух механизмов зарождения были поставлены специальные опыты в пустом и заполненном кварцевой насадкой реакторах ($S/V = 0,53$ и 2,4, соответственно). Полученные результаты для двух температур, характеризующих каждую область (520 и 740°), приводятся на рисунке 4. Как видим, при низкой температуре выход радикалов в пустом реакторе (кр. 1') значительно меньше, чем в заполненном насадкой (кр. 2'). При высокой температуре (740°), наоборот, заполнение реактора насадкой существенно понижает выход радикалов. Этот факт также говорит о том, что при низких температурах образование радикалов действительно происходит по гетерогенному пути (увеличение удельной поверхности увеличивает генерацию радика-

лов), а при высоких температурах—по гомогенному. В этом случае увеличение удельной поверхности больше способствует гибели радикалов. Для определения истинного значения ($E_{\text{ист.}}$) элементарного акта зарождения радикалов в гомогенной и гетерогенной температурных областях необходимо учесть энергию активации гибели HO_2 на поверхности реактора, обработанного HF , и реакцию в течение длительного времени. Как показано в [3], на таких поверхностях энергия активации гибели HO_2 близка к 10 ккал/моль, таким образом, энергия активации акта гомогенного зарождения цепи должна иметь величину, близкую к 57 ккал/моль. Это значение совпадает с эндотермикой элементарного акта $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}$ —56 ккал/моль. Для гетерогенной области соответственно $E_{\text{ист.}} \approx 16$ —18 ккал/моль.

Исследование процесса зарождения цепи при окислении предельных углеводородов

Реакция углеводородов с кислородом изучалась на примере метана, этана и пропана при соотношении углеводород : кислород : $\text{CO}_2 = 1:1:10$. Общее давление реагирующей смеси составляло 0,05 тор. Область температур 450—712°.

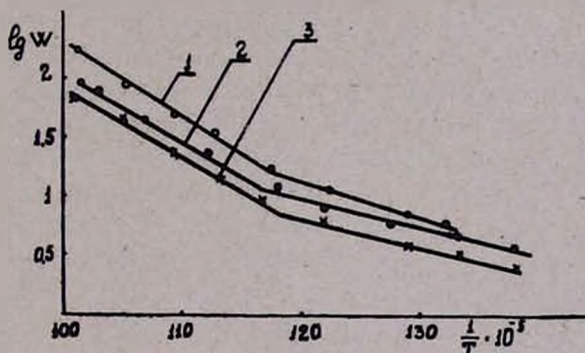


Рис. 5. Температурная зависимость скорости накопления радикалов в реакциях окисления: 1 — метана; 2—этана; 3—пропана, при общем давлении смеси 0,05 тор.

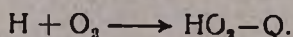
Давление смеси специально бралось минимальным с тем, чтобы исключить возможность развития цепей с участием первично возникающих радикалов. На рисунке 5 даны зависимости $\lg W - \frac{1}{T}$, полученные на основании опытных данных по кинетике накопления перекисных радикалов при разных температурах, в ходе окисления метана (кр. 1), этана (кр. 2) и пропана (кр. 3). Как видим, и в данных случаях наблюдаются две температурные области образования радикалов.

Величины эффективных энергий активации, определенные из наклона прямых в области низких температур, оказались равными для ме-

тана $\sim 14,5$; этана ~ 12 ; пропана ~ 12 ккал/моль. В области высоких температур полученные значения эффективных энергий активации — ~ 31 , 27 и 28 ккал/моль соответственно для метана, этана и пропана.

После введения поправки, учитывающей гетерогенную составляющую реакции, для $E_{\text{эф.}}$ скорости накопления радикалов HO_2 и RO_2 в реакциях окисления метана, этана и пропана в гомогенной области получены следующие величины 48, 44 и 42 ккал/моль, соответственно.

Для нахождения истинной энергии активации должна быть учтена энергия активации гибели образующихся радикалов. Суммарную энергию активации можно принять равной ~ 6 — 10 ккал/моль (первая величина относится к энергии активации гибели радикалов RO_2 и пока точно не определена). Следовательно, для истинной энергии активации зарождения цепей в реакциях окисления метана, этана и пропана получим величины, близкие к тепловым эффектам реакций



Как показано в работах [2, 4], образующийся в этих реакциях радикал R , даже в присутствии следов кислорода, быстро реагирует с образованием RO_2 .

Изучение распада галоидалкилов в присутствии кислорода

Распад галоидных алкилов изучался в присутствии кислорода, так как образующиеся алкильные радикалы (легче бутильных) трудно вымораживаются при температурах жидкого азота даже при наличии матрицы. Образовавшиеся в ходе распада алкильные радикалы в присутствии

O_2 быстро превращаются в долгоживущие и легковымораживаемые перекисные радикалы [2].

Опыты проводились при тех же соотношениях между галоидалкилом, кислородом и CO_2 , что и в случае углеводородов. Общее давление 0,05 тор. Окончательные результаты, полученные по распаду $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$, CH_3J , $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ в координатах Аррениуса, приводятся на рисунке 6.

Из этих данных видно, что в тех случаях, когда реакция изучалась в более широком температурном интервале (кр. 1 и 2) по прежнему

выявлялись две области протекания реакций. При низких температурах эффективная энергия активации генерации радикалов в случае $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (кр. 1) и $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ (кр. 2) составляют ~ 21 ккал/моль. При высоких температурах $E_{\text{эф.}}$, полученные непосредственно из наклона

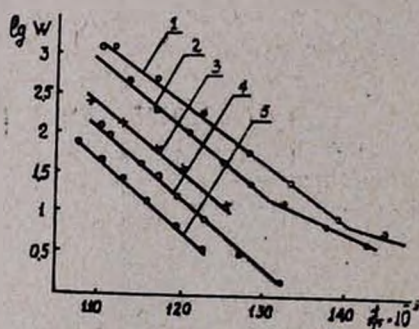


Рис. 6. Температурная зависимость скорости накопления RO_2 радикалов в реакциях окисления: 1 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$; 2 — $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$; 3 — CH_3J ; 4 — $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$; 5 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

приведенных прямых, составляют для CH_3J — 38; $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ — 36; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ — 43; $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ — 41 и $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ — 40 ккал/моль.

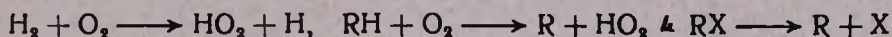
Если считать, что во всех случаях $E_{\text{эф.}}$ гетерогенного образования радикалов имеет одинаковую величину, составляющую ~21 ккал/моль, и на основании этого пересчитать скорости гомогенного процесса образования радикалов при высоких температурах, то для $E_{\text{эф.}}$ получаются следующие величины: для CH_3J — 46,4; $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ — 44,0; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ — 52,5; $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ — 50,0 и $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ — 49,0 ккал/моль. Если учесть энергию активации гибели радикалов на поверхности реактора (принимая ее 6 + 10 ккал/моль), можно получить значения, близкие к энергиям разрываемых $\text{C}-\text{X}$ связей, где X — галоидный атом.

ՀԴՔԱՆՆԵՐԻ ԶԵՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ

Ք. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ա Մ Փ Ն Փ Ն Ո Մ

Ջրածնի ջերմային օքսիդացման ընթացքում շղթաների ծնման ռեակցիաների որոշման առաջնորդում առաջարկված ճղանալը ներկա աշխատանքում զարգացրել և տարածել ենք սահմանային ածխաջրածինների և հալոգենալկիլների օքսիդացման ռեակցիաների վրա: Ջրածինը թթվածնի հետ ռեակցիայի մեջ մղտնելու օրինակով որոշվել են այն սահմանային ճնշումները և կոնտակտի ժամանակները, որոնց մարզում կարելի է կատարել հետազոտությունները: Ցույց է տրված, որ առավելագույն թիվումներում (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CH_3J , $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ և $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ թթվածնի հետ) ջրածնի օքսիդացման ռեակցիային նման առկա է շղթաների ծնման երկու մեխանիզմ՝ ցածր ջերմաստիճանային՝ տարասեռ, և բարձր ջերմաստիճանային՝ համասեռ: Ցույց է տրված, որ ցածր ջերմաստիճանային մարզում S/V -ի մեծացումը հանգեցնում է շղթայի ծնման արագության աճի, իսկ բարձրում՝ նրա անկման: Որոշված են շղթաների ծնման տարրական ռեակցիաների ակտիվացման իրական էներգիաները: Ստացված արդյունքները վերագրել ենք հետևյալ ռեակցիաներին՝



Բարձր ջերմաստիճաններում այս ռեակցիաներն ընթանում են ծավալում, ցածր ջերմաստիճաններում՝ ռեակտորի մակերեսին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 186, 1114, (1969).
2. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 176, 866 (1967).
3. И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 193, 123 (1970).
4. Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, А. С. Саакян, Арм. хим. ж., 23, 13 (1971).