

## ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.1.044+542.943+547.213

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НА ФОТОХИМИЧЕСКОЕ  
ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОИДОВ

А. И. ПОРОЙКОВА и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН СССР  
Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 24 V 1972

Рассмотрены условия, при которых скорость вырожденно-разветвленной реакции увеличивается с увеличением отношения  $S/V$ , если разветвление цепей происходит гетерогенным путем.

Экспериментально наблюдалось увеличение скорости реакции при увеличении поверхности в реакции фотохимического окисления пропана в присутствии  $\text{Br}_2$ , что можно считать доказательством гетерогенного разветвления цепей в этой системе.

При фотохимическом окислении пропана в присутствии  $\text{Cl}_2$  наблюдается противоположный эффект.

Рис. 1, библиографических ссылок 40.

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о сильном влиянии поверхности на кинетику и механизм ряда газофазных реакций. Хорошо известно, что в случае окисления углеводородов скорость реакции и положение пределов горячего и холоднотламенного воспламенения зависят от диаметра реакционного сосуда, покрытия стенок и могут в значительной мере измениться при введении набивки или добавлении инертного газа [1, 2]. Как правило, наблюдается уменьшение скорости реакции при увеличении отношения  $S/V$  [1—5] и уменьшение периода индукции при добавлении инертного газа. Эти закономерности указывают на гетерогенный обрыв цепей окисления [1, 6], который на ранней стадии реакции контролируется диффузией. Кроме того, во многих случаях активные промежуточные продукты (перекиси, альдегиды) также частично распадаются гетерогенным путем [2, 7—10]. Оба процесса оказывают ингибирующее влияние на реакцию в газовой фазе. Однако действие поверхности этим не исчерпывается. Согласно данным целого ряда исследований, возможны процессы гетерогенного зарождения [6, 11—18] и разветвления [19—24] цепей.

Влияние гетерогенного зарождения и разветвления цепей на общие кинетические закономерности цепной реакции было рассмотрено теоретически в [6, 19, 25, 26].

В случае окисления углеводородов большая часть работ, посвященных доказательству гетерогенного зарождения цепей, основывается на общих соображениях и некото-

рых косвенных данных эксперимента. Лишь недавно экспериментально была доказана возможность гетерогенного зарождения цепей в широком температурном интервале при низком давлении [15].

Значительно более сложен вопрос о гетерогенной природе реакции разветвления. Если при этом обрыв цепей также происходит на поверхности, то общие кинетические закономерности протекания цепной реакции могут оказаться [6] аналогичными закономерностям процесса с гетерогенным обрывом и гомогенным разветвлением цепей; иначе говоря, ингибирующее действие поверхности может полностью маскировать ее промотирующее действие.

При рассмотрении механизма гетерогенного разветвления необходимо учитывать две возможности: мгновенное разветвление, протекающее в один акт при ударе о стенку молекулы активного промежуточного продукта, и замедленное, связанное с адсорбцией молекулы активного промежуточного продукта и последующим выходом активных центров в объем. Последний процесс можно рассматривать, как процесс ускорения гетерогенного зарождения цепей в связи с изменением поверхности в ходе реакции [6].

Рассмотрим пример вырожденного гетерогенного разветвления цепей, протекающего в один акт. В случае окисления углеводов простейшая реакционная схема сводится к задаче о двух центрах [29—30], ведущего цепь свободного радикала  $n_1$  и активного промежуточного продукта  $n_2$ . Если оба активных центра погибают гетерогенным путем, эта схема приводит к системе двух дифференциальных уравнений (расходование исходных веществ не учитывается).

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D_1 \Delta n_1 \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = \gamma n_1 + D_2 \Delta n_2 \quad (2)$$

с граничными условиями

$$r = 0 \quad \frac{dn_1}{dr} = \frac{dn_2}{dr} = 0$$

$$r = r_0 \quad -D_1 \frac{\partial n_1}{\partial r} = -\frac{\alpha \varepsilon_2 v_2}{4} n_2 + \frac{\varepsilon_1 v_1}{4} n_1$$

$$-D_2 \frac{\partial n_2}{\partial r} = \frac{\varepsilon_2 v_2}{4} n_2$$

Здесь  $D_1$  и  $D_2$  — коэффициенты диффузии;  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  — вероятности гибели активных центров при ударе о стенки;  $\alpha$  — отношение вероятностей разветвления и обрыва при ударе о стенку активного центра  $n_2$ ;  $r_0$  — координата стенки сосуда;  $v_1$  — средняя тепловая скорость;  $\gamma$  — кинетический коэффициент реакции продолжения цепи (образования активного промежуточного продукта).

Поскольку нас в первую очередь интересует величина инкремента временного нарастания скорости, то можно не писать в уравнениях (1) и (2) член, учитывающий зарождение. Кроме того, при решении коэффициенты диффузии приняты равными по причинам, указанным в [31]. Для плоского сосуда (решение для цилиндрического и сферического случаев отличается численными коэффициентами [6]) систему (1) и (2) можно записать в следующем виде:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_1}{\partial r^2} \quad (3)$$

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = \gamma n_1 + D \frac{\partial^2 n_2}{\partial r^2} \quad (4)$$

Решением (3) и (4) является

$$n_1 = Ach\beta r e^{\gamma t},$$

$$n_2 = N(r) e^{\gamma t} = \left[ Cch\beta r - \frac{\gamma A}{2\beta^2 D} \beta r sh\beta r \right] e^{\gamma t},$$

где  $\beta = \sqrt{\gamma/D}$ ,  $A$  и  $C$  — константы, зависящие от параметров системы. Величину  $\gamma$  находим из характеристического уравнения

$$th^2 y + \frac{(\mu_1 + \mu_2) y^2 - a\rho\mu_2}{y(y^2 + a\rho\mu_2)} thy + \frac{\mu_1\mu_2 - a\rho\mu_2}{y^2 + a\rho\mu_2} = 0 \quad (5)$$

Здесь

$$y = \beta r_0, \quad \rho = \frac{\gamma r_0^2}{2D}, \quad \mu_i = \frac{\varepsilon_i v r_0}{4D}.$$

В обычных условиях окисления углеводородов величина  $D/r_0^2 \approx \approx 0,1 \text{ сек}^{-1}$ , а экспериментально измеренная величина инкремента нарастания  $\varphi \approx 0,01 \text{ сек}^{-1}$ . В связи с этим нас интересуют условия  $y \ll 1$  [система достаточно близка к пределу, условием которого является уравнение  $2a\rho = \mu_1$  (6)].

Заменяя в уравнении (5)  $thy$  на  $y - y^3/3$ , получаем

$$\varphi = \frac{\varepsilon_2 v}{4r_0} \frac{2a\rho - \mu_1}{\mu_1 + \mu_2 + a\rho\mu_2}.$$

Согласно обычным представлениям [28, 29], активный промежуточный продукт является сравнительно устойчивым веществом,  $\varepsilon_2 \ll \varepsilon_1$  и  $\mu_2 \ll \mu_1$ . Тогда

$$\varphi = \frac{\varepsilon_2 v}{4r_0} \frac{2a\rho - \mu_1}{\mu_1 + a\rho\mu_2}.$$

При  $\mu_2 \ll 1$  (кинетическая область гетерогенной гибели центра  $n_2$ )

$$\varphi = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \left( a\gamma - \frac{\varepsilon_1 v}{4r_0} \right). \quad (7)$$

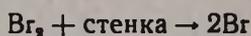
При  $\mu_2 \gg 1$  (диффузионная область)

$$\tau = \frac{a\gamma}{\mu_1} - \frac{D}{r_0^2} = \frac{4a\gamma D}{\varepsilon_1 v r_0} - \frac{D}{r_0^2}. \quad (8)$$

Из выражений (7) и (8) следует, что в рассмотренных условиях инкремент нарастания  $\varphi$  увеличивается с увеличением диаметра сосуда и уменьшается с увеличением давления и степени пористости поверхности (что отвечает увеличению отношения  $S/V$  по сравнению с гладкой стенкой при сохранении условий диффузии). Иначе говоря, при гомогенном и гетерогенном разветвлении основные закономерности процесса окисления одинаковы, если активные центры  $n_1$  и  $n_2$  погибают на стенке [31]. Закономерности, явно подтверждающие гетерогенный механизм разветвления цепей (например, увеличение максимальной скорости реакции при увеличении отношения  $S/V$ ), следует искать в системах, где гибель активных центров происходит в основном гомогенным путем (по квадратичному механизму или на примесях). Можно указать несколько работ, в которых, по-видимому, соблюдаются эти условия. Так, при окислении этилового спирта [32] и ацетальдегида [33—35] отмечается увеличение максимальной скорости реакции с ростом отношения  $S/V$ . В работе [24] по изучению низкотемпературного окисления метана в проточной системе в кварцевом реакционном сосуде также найдено увеличение максимальной скорости реакции с возрастанием отношения  $S/V$ .

При изучении фотохимического окисления пропана в присутствии  $\text{Br}_2$  в статике Воеводский с сотр. [23] наблюдали длительное световое последствие и  $S$ -образную зависимость изменения давления по ходу реакции, на основании чего было сделано заключение о гетерогенном разветвлении цепей. Однако в связи с сильной невоспроизводимостью авторам [23] не удалось установить, к какому эффекту приводит увеличение отношения  $S/V$ .

С другой стороны, наблюдаемые явления светового последствия и самоускорения реакции могли быть объяснены иными причинами. В связи с сильным влиянием поверхности световое последствие могло быть объяснено, например, увеличением скорости термического зарождения цепей по реакции



на поверхности, обработанной фотохимической реакцией. Самоускорение процесса могло быть, в свою очередь, объяснено ускоряющим реакцией каталитическим действием бромистого водорода [36—38], который накапливается по ходу процесса.

В связи с важностью вопроса о возможности гетерогенного разветвления цепей мы поставили целью настоящей работы изучить влияние

изменения отношения  $S/V$  на скорость реакции фотохимического окисления пропана в присутствии галогидов [ $\text{Br}_2$  и  $\text{Cl}_2$ ].

Реакция изучалась в струевой и статической установках, при общем давлении 200—350 тор, температуре 220—320°, составе смеси  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2=1:1$  и добавках галогида 0,5—5%. Описание установки и метода анализа приведены в [38—39].

При изучении реакции в статике [23] оказалось, что общее давление изменяется сложным образом по ходу реакции; поэтому в настоящей работе измерялась скорость накопления ацетона основного продукта окисления пропана в присутствии  $\text{Br}_2$ . В отдельных опытах измерялась скорость накопления бромистого водорода.

Реакция изучалась в чистых кварцевых сосудах, тренированных фотохимической реакцией в струевых условиях. Длительная тренировка поверхности позволила получить хорошо воспроизводимые результаты. Накопление ацетона и бромистого водорода в статических опытах протекает с заметным самоускорением уже при 220°. Время достижения максимальной скорости реакции составляло в условиях опытов 5—15 сек. Чтобы изменение концентрации  $\text{HBr}$  по ходу реакции не влияло на кинетику образования ацетона, в ряде опытов в исходную смесь добавлялся в избытке бромистый водород.

Изменение отношения поверхности к объему обычно достигалось введением в реакционный сосуд небольшого количества набивки в виде шариков из кварцевого стекла диаметром  $\sim 0,2$  см, которая занимала около 10% объема реакционного сосуда (увеличение отношения  $S/V$  в 2—3 раза), не изменяя при этом условий прохождения света. Ранее [38] было показано, что скорость реакции пропорциональна интенсивности света в степени  $1/2$ , что указывает на квадратичный обрыв цепей в объеме.

При изучении реакции в статике выяснилось, что основной причиной невоспроизводимости в условиях работы [23] было действие воздуха на поверхность реакционного сосуда при введении и удалении набивки. Опыты нами проводились следующим образом: в реакционный сосуд вводилась набивка, поверхность тренировалась реакцией в струе, затем в ряде опытов в статике проверялась воспроизводимость. После этого в условиях вакуума часть набивки удалялась в специальную колбу, измерялась кинетика реакции и, для проверки воспроизводимости, в реакционный сосуд снова вводилась сохранявшаяся в вакууме удаленная часть набивки.

На рисунке представлены кинетические кривые образования продуктов реакции, полученные при 310, 280 и 230° в разных условиях опытов. Ясно видно, что увеличение поверхности увеличивает скорость реакции. В связи с тем, что зарождение цепей происходит фотохимическим путем, наблюдаемые закономерности можно объяснить только гетерогенной реакцией вырожденного разветвления.

Труднее решить вопрос о природе элементарной реакции разветвления. При окислении чистого пропана вырожденное разветвление связано с реакцией окисления ацетальдегида [1]. Можно предположить, что в

присутствии  $\text{Br}_2$  тот же элементарный акт протекает на стенке, обработанной реакцией при более низкой температуре. С другой стороны, возможно, что в присутствии брома вырожденное разветвление цепей связано с реакциями образующихся броморганических соединений.

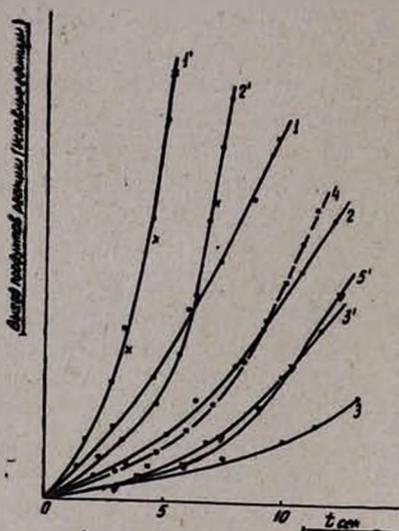


Рис. Кинетические кривые накопления продуктов реакции (ацетона и бромистого водорода) при разных температурах: 1', 2', 3' — кинетические кривые накопления ацетона в сосуде с набивкой (точки и косые крестики относятся к измерениям в разных опытах) при 310, 280 и 230°; 1, 2, 3 — тоже в сосуде без набивки; 4 — трансформированная кинетическая кривая накопления  $\text{HBr}$  в сосуде с набивкой при 280°; 5 — кинетическая кривая накопления ацетона при содержании 1,0%  $\text{HBr}$  в исходной смеси, 230°.

Специальными опытами было показано, что в реакционном сосуде, обработанном фотохимической реакцией, скорость начальной стадии окисления ацетальдегида и чистого пропана больше, чем в необработанных сосудах. Однако это явление можно объяснить не только влиянием гетерогенного разветвления, но и уменьшением гибели активных центров на обработанной поверхности. Принимая во внимание низкую температуру, при которой наблюдается разветвление, и характерное падение давления на начальной стадии реакции [23], более вероятным кажется механизм, связанный с образованием алкилперекисных соединений брома [40].

Совершенно другие закономерности наблюдаются в фотохимической реакции в присутствии хлора. При изучении реакции в струе [39] было показано, что при температуре ниже 280° механизм окисления пропана не изменяется в присутствии малых добавок  $\text{Cl}_2$ ; его действие в основном связано с увеличением скорости иницирующей реакции. В этом случае, также, как при окислении чистого пропана [1], за реакцией удобно следить по изменению общего давления. В условиях опытов скорость реакции пропорциональна интенсивности света, что указывает на линейный обрыв цепей. При температуре выше 260° на кинетических кривых появляется участок самоускорения.

Влияние поверхности изучалось путем сравнения скорости реакции в сосудах разного диаметра (16, 28 и 45 мм) и в сосуде с набивкой (кварцевые шарики). Для получения воспроизводимых результатов чистые кварцевые реакционные сосуды предварительно тренировались в условиях фотохимической реакции в струе. При увеличении поверхности

всегда наблюдалось уменьшение скорости реакции, что указывает на гетерогенный механизм гибели активных центров и не позволяет, как мы видели, решить вопрос о гетерогенной или гомогенной природе реакции разветвления.

Авторы выражают благодарность А. С. Компанейцу за помощь в расчетах.

ՄԱԿԵՐՆՎՈՒՅՔԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԱՆՐԱՅՆՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՊՐՈՊԱՆԻ ՖՈՏՈՔԵՄԻՍՏԻԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Ի. ՊՈՐՈՅԿՈՎԱ Լ Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԻԱՆ

Գրականության մեջ կան ցուցումներ ածխաջրածինների դանդաղ օքսիդացման ընթացքում շղթաների հետերոգեն ճյուղավորման մասին: Հոդվածում քննարկվում են այն պայմանները, որոնք անհրաժեշտ են որպեսզի մակերևույթի մեծացման հետ դիտվի ուսկցիայի արագության աճ: Ցույց է տրված, որ այդ պայմանները բավարարում են  $Br_2$  ներկայությամբ պրոպանի ֆոտոքիմիական օքսիդացման ընթացքում: Այս համակարգում  $220-270^\circ$  մարդում առաջին անգամ է ստացվել շղթաների ճյուղավորման ապացույց: Ըյուղավորում պատի վրա չի դիտվում  $Cl_2$  ներկայության դեպքում:

THE INFLUENCE OF SURFACES ON THE PHOTOCHEMICAL OXIDATION OF PROPANE IN THE PRESENCE OF HALOGENS

A. I. POROIKOVA and A. B. NALBANDIAN

The possibility of heterogeneous chain branching in the slow oxidation of hydrocarbons has been repeatedly reported. In this work conditions necessary for observation of the reaction acceleration with increasing surface area are discussed. The conditions were found to be realized during the photochemical oxidation of propane in the presence of  $Br_2$ . Experimental evidence of heterogeneous chain branching has been obtained for the first time with this system, over a temperature range of 220 to  $270^\circ C$ . No chain branching at the wall was observed in the presence of  $Cl_2$ .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960.
2. G. J. Minkoff, C. F. H. Tipper, Chemistry of Combustion Reactions, London, Butterworths, 1962.
3. K. C. Salooja, Combustion and Flame, 8, 203 (1964).
4. R. G. W. Norrish, S. G. Foord, Proc. Roy. Soc., 157, 503 (1936).

5. *W. N. Enoatch, A. C. McEwan, C. F. H. Tipper*, Trans. Faraday Soc., 50, 576 (1954).
6. *В. В. Воеводский*, Докт. дисс. ИХФ АН СССР, 1954, ч. 1.
7. *Н. Н. Семенов*, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
8. *T. Kunugi, M. Ikeda, T. Miyako, T. Matsura*. International Oxydation Symp. California, 1967, v. 2, p. 155.
9. *G. J. Minkoff, C. F. H. Tipper*, Trans. Faraday Soc., 59, 1169, 1174 (1969).
10. *G. H. Megurlan, F. W. Rakowsky*, Combustion and Flame, 11, 137 (1967).
11. *М. Л. Богоявленская, А. А. Ковальский*, ЖФХ, 20, 1325 (1946).
12. *М. В. Поляков*, Усп. хим., 17, 351 (1948).
13. *В. В. Воеводский*, ДАН СССР, 90, 815. (1953).
14. *А. М. Маркевич*, ЖФХ, 22, 941 (1948).
15. *Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, ДАН СССР, 188, 5 (1969).
16. *К. С. Salooja*, Combustion and Flame, 10, 45, (1966).
17. *M. Prettre*, Thirid Int. Sympos on Combust, Baltimora, USA, 1949, p. 397.
18. *D. M. Newitt, L. S. Thorne*, J. Chem. Soc., 1937, 1656, 1665, 1669.
19. *Н. Н. Семенов*, ЖФХ, 6, 288 (1935).
20. *А. А. Ковальский, П. Я. Садовников, Н. М. Чирков*, Phys. Zetts. Sowjetunion, 1, 451 (1932).
21. *П. Я. Садовников*, Phys. Zetts. Sowjetunion, 4, 735 (1939).
22. *К. Е. Круглякова, Н. М. Эмануэль*, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1005.
23. *В. В. Воеводский, Р. А. Калинин*, ЖФХ, 30, 537, (1956).
24. *B. Meriaux, M. C. Vandevelde, M. Lucquin*, Bull. Soc. Chim. France, 3846 (1970).
25. *В. Бурсиан, В. Сорокин*, Zetts. phys. Chem., 12B, 247 (1931).
26. *Ю. С. Саясов, Н. С. Ениколопов*, ДАН СССР, 118, 130 (1957).
27. *В. В. Воеводский, А. С. Компанец*, Ж. теор. эксперим. физ., 25, 379 (1953).
28. *Н. Н. Семенов*, Цепные реакции, ОНТИ, Госхимтехиздат, Л., 1934.
29. *Н. С. Ениколопов*, ЖФХ, 30, 769 (1956).
30. *А. И. Поройкова, А. Б. Налбандян*, Кин. и кат., 12, 849, 1971.
31. *А. С. Компанец, А. И. Поройкова*, Кин. и кат., 11, 26 (1970).
32. *C. F. Cullis, E. J. Newitt*, Proc. Roy. Soc., 237, 536 (1956); 242, 516 (1957)
33. *C. F. Cullis, D. J. Waddington*, Trans. Faraday Soc., 53, 1317 (1957).
34. *C. A. McDowell, J. H. Thomas*, J. Chem. Soc., 1949, 2208.
35. *R. N. Pease*, J. Am. Chem. Soc., 55, 2753 (1933).
36. *F. F. Rust, W. E. Vaughan et al.*, Ind. Eng. Chem., 41, 2595 (1949).
37. *З. К. Майсус, Н. М. Эмануэль*, ДАН СССР, 83, 717 (1952); 87, 241, 437, 807 (1952); 89, 1049 (1953).
38. *А. И. Поройкова, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян*, Арм. хим. ж., 10, 89, 96 (1966).
39. *А. И. Поройкова, А. Б. Налбандян*, Кин. и кат., 6, 992 (1965).
40. *E. R. Allen, C. F. H. Tipper*, Proc. Roy. Soc., 258, 151 (1960).