

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+541.124.13+541.124.7

ИЗМЕНЕНИЕ ДЛИНЫ ЦЕПИ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ
 ПРОПАНА В ОБЛАСТИ ОТК

Е. А. ПОЛАДЯН и А. А. МАНТАШЯН

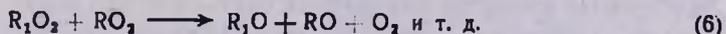
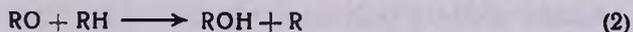
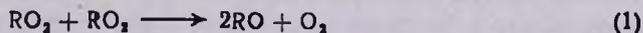
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 III 1975

Изучены кинетические закономерности накопления всех продуктов окисления пропана в области отк максимальной скорости реакции. Показано, что в ходе процесса в результате взаимодействия атомов и радикалов с промежуточными продуктами реакции происходит изменение длины цепи.

Рис. 5, табл. 1, библиографических ссылок 14.

Как было показано в работе [1], в процессе газозафазного окисления пропана в области отрицательного температурного коэффициента (отк) максимальной скорости реакции с повышением температуры уменьшается максимальная концентрация активных центров. Полученные в [1] результаты свидетельствуют о том, что уменьшение скорости реакции связано с уменьшением эффективности разветвления. К такому же выводу приходили и ранее [2,3]. Выявление конкретных причин, приводящих к явлению отк, очевидно, связано с химической детализацией механизма развития цепей. Недавно нами было показано, что в процессе окисления пропана концентрации перекисных радикалов достигают высоких значений (более 10^{13} *част.см⁻³*) и что в этих условиях развитие цепей может происходить в результате взаимодействия перекисных радикалов между собой



Следует заметить, что в ходе окисления пропана накапливаются в значительных концентрациях промежуточные продукты реакции. Исходя из этого естественно предположить, что взаимодействие атомов и радика-

лов с промежуточными продуктами может повлиять на развитие цепей во времени, приводя к сокращению или увеличению длины цепи.

В связи со сказанным в настоящей работе подробно изучены кинетические закономерности накопления всех продуктов реакции в области отк по методике, описанной в [4]. Исследовались смеси состава $C_3H_8 : O_2 = 1:1$ при $P_{нач} = 250$ тор. Результаты опытов показывают (табл.), что

Таблица

Состав смеси (в тор) в конце реакции окисления пропана при различных температурах, $C_3H_8 : O_2 = 1:1$, $P_{нач} = 250$ тор

П р о д у к т ы													
$T, ^\circ C$	C_3H_8	O_2	C_3H_6	C_3H_4	C_3H_2	CH_4	H_2	H_2O_2	CH_2O	CH_3CHO	Проп. альд.	Ацетон	Оксид пропил.
350	55	3	15	4,0	0,5	4	1,6	3,0	10,2	6,0	0,3	0,7	0,3
375	62	17	13	5,6	1,1	7	2,0	3,1	4,0	3,2	—	0,5	
390	70	10	16	9,0	2,5	14	1,7	6,5	2,5	4,3	—	1,2	
415	65	2	18	14,0	4,1	23	3,0	0,5	2,0	4,0	—	1,7	

П р о д у к т ы															
$T, ^\circ C$	спирты						кислоты					CO	CO ₂	H ₂ O	бутены
	метил.	этил.	проп.	изопр.	бут.	изобут.	мур.	укс.	проп.	масл.	изомасл.				
350	13,0	0,4	0,2	0,2	0,05	0,3	0,4	0,5	0,1	следы	61	7	110	0,10	
375	9,0	0,2	0,8	0,5	—	0,7	1,6	0,2	0,3	.	72	6	100	0,20	
390	10,0	—	0,8	0,1	0,10	0,5	0,6	0,2	0,4	.	88	6	100	0,25	
415	7,5	—	1,0	—	0,20	0,7	0,4	0,3	0,2	.	75	9	98	0,40	

в области отк с изменением температуры в составе продуктов реакции качественного изменения не происходит. Вместе с тем в температурном интервале, в котором происходит уменьшение максимальной скорости реакции ($350 \div 390^\circ C$), с повышением температуры максимальные концентрации перекиси водорода и олефинов возрастают, а кислородсодержащих продуктов (в том числе ацетальдегида и формальдегида) уменьшаются (рис. 1). Максимальные скорости накопления альдегидов уменьшаются симбатно уменьшению общей скорости процесса. При этом уменьшение скорости накопления ацетальдегида более резкое. Перекись водорода является единственным продуктом, скорость накопления которого в области отк не уменьшается (рис. 2). Данные, представленные на рис. 1, можно объяснить конкуренцией крекингового и окислительного накоплений процесса—реакций $RO_2 \rightarrow \text{олефин} + HO_2$ и (1)—(6).

В отличие от олефинов концентрация перекиси водорода при температурах выше 390°C проходит через максимум, что свидетельствует о малой ее устойчивости в области высоких температур.

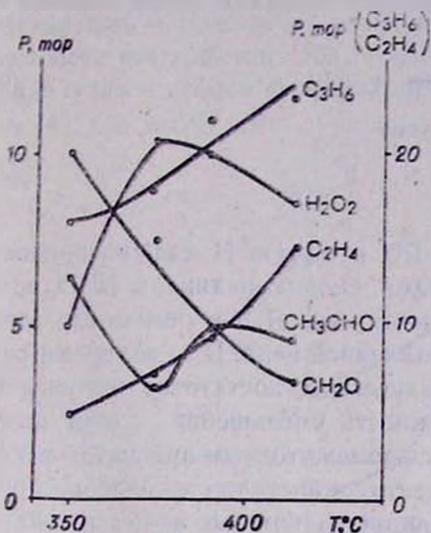


Рис. 1. Изменение максимальных концентраций продуктов окисления пропана при 350—415°C.

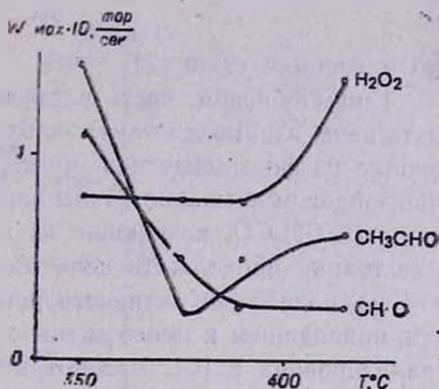
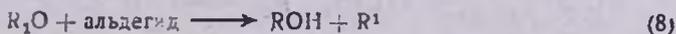


Рис. 2. Изменение максимальных скоростей кислородсодержащих продуктов в зависимости от температуры.

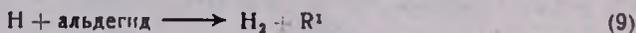
В ходе окисления пропана в наибольших количествах накапливаются вода, олефины, спирты, формальдегид и ацетальдегид. По мере накопления эти продукты могут взаимодействовать с ведущими цепь активными центрами. В частности, алкоксильные радикалы CH_3O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$, возникающие по реакциям типа (1) и (6), наряду с реакциями (2) и (3) могут вступить во взаимодействие с альдегидами



Максимальное давление формальдегида, например при 350°C, достигает 10 *тор*, а ацетальдегида—6,5 *тор*. Энергия активации взаимодействия радикала CH_3O с пропаном не менее 5 *ккал/моль*, а с формальдегидом 3 *ккал/моль* [5]. Значит по ходу реакции по мере выгорания углеводорода и накопления альдегидов реакции (7) и (8) в процессе окисления будут приобретать все больший удельный вес. Согласно экспериментальным данным, при 350°C и давлении формальдегида 10 *тор* давление оставшегося пропана составляет 60 *тор*. Пользуясь константами скоростей, приведенными в [5], получим $\frac{W_2}{W_7} = 3 \div 5$, т. е. в этих условиях с точ-

ностью значений, использованных в оценке констант скоростей, около 20—30% радикалов будут взаимодействовать с альдегидами. Концентрация ацетальдегида несколько ниже, чем формальдегида, но надо по-

лагать, что и константа скорости взаимодействия с этим альдегидом будет несколько больше. Оценку можно повторить для взаимодействия атомов Н с альдегидами, возникающими в результате реакций продолжения цепи типа (3). Пользуясь значениями констант, приведенными в [5], можно видеть, что реакция

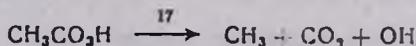
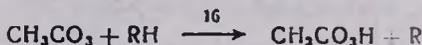
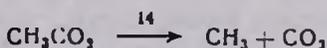
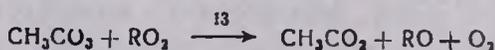
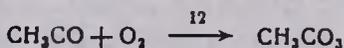
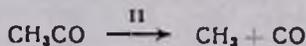


примерно также конкурирует с реакцией



что и реакции (2) и (7).

Таким образом, часть радикалов RO и атомов Н должна продолжать цепь, взаимодействуя с альдегидами. Однако радикалы HCO, возникшие из формальдегида, менее активны, чем RO, в результате чего произойдет уменьшение длины неразветвленной цепи. В то же время радикалы CH₃CO, возникшие из ацетальдегида, достаточно активны и в состоянии продолжать цепь. Возможность уменьшения длины цепи при взаимодействии активного центра с промежуточным продуктом реакции, приводящем к менее активному центру, кинетически подробно проанализирована в [6]. Рассмотрим реакции, в которые могут вступить радикалы CH₃CO и HCO.



$$K = 2 \cdot 10^{10} \exp(-15000/RT) \quad [5]$$

$$K = 3 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \quad [5]$$

$$K = 10^{-11} - 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

Радикалы CH₃, возникающие в (11) и (14), приведут к продолжению цепи (CH₃+RH→CH₄+R или CH₃+O₂→CH₃OO). С повышением температуры реакции (11) и (14) должны усиливаться, о чем свидетельствует и возрастание максимальных концентраций метана и CO (рис. 3). Максимальная концентрация CO₂ с температурой заметно не меняется,

по-видимому, из-за того, что хотя константа скорости реакции (14) и увеличивается, но одновременно уменьшается концентрация радикалов CH_3CO_2 в силу ускорения реакции (11). По данным, представленным на рис. 3, в области отк с повышением температуры возрастают также максимальные концентрации этана и водорода, что связано с возрастанием скорости реакций типа (3), приводящих к образованию углеводородных радикалов и атомов водорода, реагирующих далее по реакциям как типа (4), так и (9), (10).

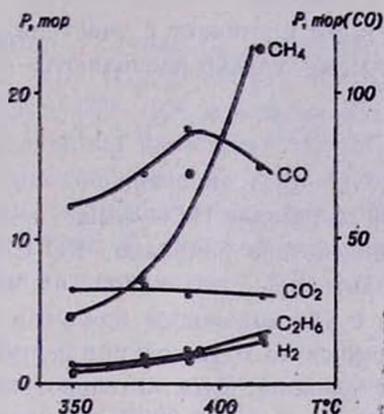


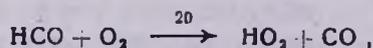
Рис. 3. Изменение максимальных концентраций некоторых продуктов реакций в зависимости от температуры.

Реакции (16), (17) и (18) рассмотрены здесь потому, что ацетальдегид является разветвляющим агентом и при его низкотемпературном окислении обнаруживается перкислота [7]. Известно, что перкислота начинает распадаться при $\sim 80^\circ\text{C}$ [8]. Налбандян считает [9], что при окислении углеводородов разветвление происходит гетерогенно с участием органических перекисей и, в частности, перуксусной кислоты. Реакцию (18) предложили Штерн и Поляк [10]. Во всех случаях реакции радикалов CH_3CO_3 должны приводить к разветвлению. В реакциях же (11), (14) и (15) обеспечивается продолжение цепи.

Превращения радикалов HCO приводят к менее активным частицам. Их распад по реакции



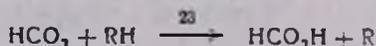
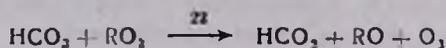
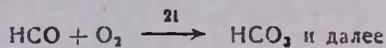
требует значительно большей энергии активации (20–26 ккал/моль), чем реакция (11). Кроме того, взаимодействие HCO с кислородом приводит к образованию радикалов HO_2



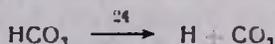
менее активных, чем радикалы RO .

Константа скорости реакции (20) достаточно высокая ($K = 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$) [11], следовательно, значительная доля радикалов

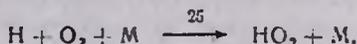
НСО должна превращаться в HO_2 . В продуктах реакции обнаруживается муравьиная кислота, поэтому можно предположить, что наряду с (20) протекает также реакция



Реакция (21) скорее всего протекает с участием третьей частицы. Радикалы НСO_2 , по-видимому, трудно распадаются по реакции

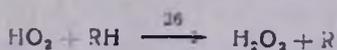


т. к. муравьиной кислоты образуется больше, чем уксусной, а это означает, что концентрация радикалов НСO_2 выше, чем $\text{СН}_3\text{CO}_2$. В силу указанных причин, взаимодействие радикалов RO с формальдегидом приводит к замене части активных радикалов на менее активные HO_2 , реагирующие труднее с углеводородом при этих температурах. Таким образом, накапливающийся по ходу реакции формальдегид должен оказывать ингибирующее влияние. Действительно, известно, что формальдегид при низких температурах (до 390°C) замедляет реакцию [12]. О малой активности радикалов НСO по сравнению с $\text{СН}_3\text{CO}$ свидетельствуют также данные работы [13], согласно которым, добавки формальдегида оказывают ингибирующее действие на окисление ацетальдегида. Другой промежуточный продукт реакции—вода, оказывает более сильное ингибирующее действие. Она является наиболее эффективной третьей частицей в реакции



переводящей активные атомы водорода в трудно реагирующие в этих условиях радикалы HO_2 . Экспериментальные данные показывают, что давление паров воды при 350°C достигает ~ 100 тор и поэтому реакция (25) конкурирует с реакцией продолжения цепи (10). Для константы скорости реакции (25) приводятся значения $10^{-29} - 10^{-32} \text{ част}^{-2} \cdot \text{см}^6 \cdot \text{сек}^{-1}$, а для реакции (10) предэкспонент константы скорости $k_0 = 10^{-11} - 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ и $E = 8 - 10 \text{ ккал/моль}$ [5]. При этих значениях скорость реакции (25) может превышать скорость реакции (10). Именно по этой причине вода должна оказывать сильное тормозящее действие на ход развития реакции.

Итак, реакции (7) и (25) приводят к замене активных центров RO и H на менее активные радикалы HO_2 , в результате чего происходит сокращение длины основной цепи, развивающейся посредством реакций активных центров с исходным углеводородом. Действительно, радикалы HO_2 реагируют с углеводородом по реакции



гораздо труднее, чем радикалы RO и атомы водорода. Константа скорости реакции (26) в случае водорода составляет $10^{-13} \exp(-24000/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ [5]. В случае пропана энергия активации будет несколько ниже. Однако это не сильно изменит оценку, приводимую ниже. При 350°C , чтобы реакция (26) конкурировала с (2), необходимо, чтобы $\frac{[\text{HO}_2]}{[\text{RO}]} \approx 10^6$, т. к. $K_2 = 10^{-13} \exp(-9000/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ (например в случае $\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_7$ [5]). Нами было показано, что $[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}] \sim 10^9$, а $[\text{CH}_3\text{O}] \sim 10^{11} \text{ част/см}^3$. Это означает, что $[\text{HO}_2] - 10^{15} - 10^{17} \text{ част/см}^3$. Между тем измеренные значения общей концентрации радикалов составляют $3 \cdot 10^{13} \text{ част/см}^3$. Сокращением длины основной цепи по ходу развития процесса можно объяснить почти полное торможение расходования пропана в условиях расходования кислорода (рис. 4). Указанные причины приводят, очевидно, и к нарушению S-образности кривой $\Delta P-t$, что было отмечено и ранее [12].

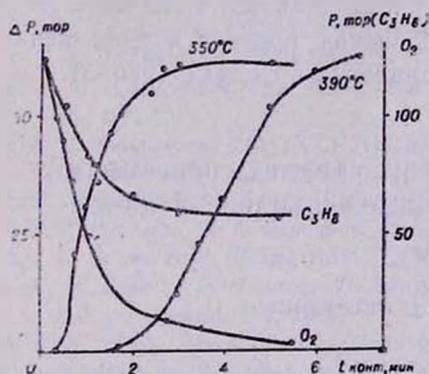


Рис. 4. Зависимость $\Delta P-t$ (при 350 и 390°C) и кинетические кривые расходования пропана и кислорода в реакции окисления пропана при 350°C .

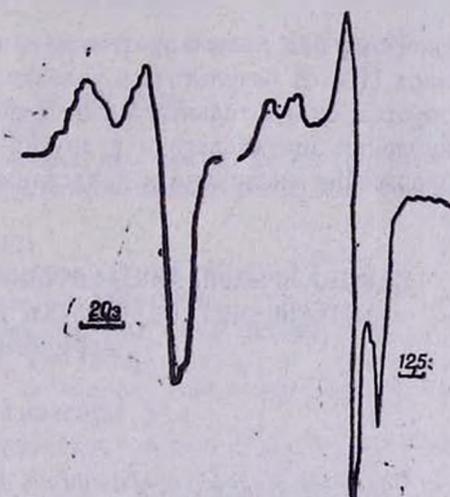
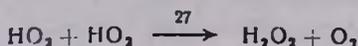


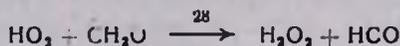
Рис. 5. Спектр ЭПР вымороженных радикалов RO_2 из зоны реакции окисления пропана при 350°C и радикалов HO_2 .

Радикалы HO_2 в основном будут реагировать с промежуточными продуктами и между собой, приводя к образованию перекиси водорода. Кинетические кривые накопления этого продукта в отличие от других проходят через максимум и к концу реакции ее концентрация сильно уменьшается. По-видимому, имеет место расходование перекиси с образованием воды, которая и накапливается в продуктах реакции в значительных количествах. Скорость накопления H_2O_2 при 350° составляет $10^{15} \text{ част} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}$ (рис. 2). Если принять константу скорости реакции



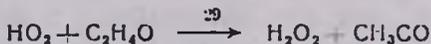
равной 10^{-10} $\text{см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ [5], то концентрация HO_2 окажется равной $3 \cdot 10^{12}$ $\text{част}/\text{см}^3$, т. е. на порядок меньше максимальной концентрации перекисных радикалов, накапливающихся в зоне реакции. Отметим, что спектр ЭПР радикалов вымороженных и накопленных из зоны реакции при 350°C в основном принадлежит алкилперекисным радикалам (рис. 5). Для сравнения на том же рисунке приводится спектр ЭПР радикалов HO_2 .

При оцененных концентрациях HO_2 другая возможная реакция



должна протекать медленнее реакции (27), даже если принять, что $K_{28} = 10^{-11} \exp(-11000/RT)$ $\text{см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ [14].

В действительности, она может быть и меньше. Более быстрой будет реакция



и поэтому она может протекать при еще меньших концентрациях радикалов HO_2 . В результате в условиях, когда пропан практически не расходуется, окислительный процесс может продолжаться в основном из-за окисления ацетальдегида и других соединений, приводя к уменьшению содержания кислорода и нарастанию давления в системе (рис. 3).

ՇՂԹԱՅԻ ԵՐԿԱՐՈՒԹՅԱՆ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՐՈՊԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԱԵԱԿՑԻԱՅՈՒՄ ԲԱՑԱՍԱԿԱՆ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԳՈՐԾԱԿՑԻ ՏԻՐՈՒՅԹՈՒՄ

Ե. Ա. ՓՈՂԱՐՅԱՆ Ե Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Պրոպանի թերմիկ օքսիդացման ռեակցիայում արագության բացասական ջերմաստիճանային գործակցի տիրույթում ($350-415^\circ$) ուսումնասիրված են բոլոր արգասիքների կուտակման կինետիկ օրինաչափությունները, ծույց է տրված, որ ռեակցիայի ընթացքում շղթան կրող RO և H ռադիկալները կարող են փոխազդեցության մեջ մտնել ռեակցիայի ընթացքում առաջացող որոշ միջանկյալ արգասիքների հետ (CH_2O , CH_3CHO , H_2O): Ֆորմալդեհիդի հետ փոխազդեցության հետևանքով առաջացած HCO ռադիկալներն ավելի պասսիվ են, քան ացետալդեհիդից ստացված CH_3CO ռադիկալները: HCO ռադիկալներից $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$ ռեակցիայով ստացվում են HO_2 ռադիկալներ, որոնք նշված ջերմաստիճանային տիրույթում պասսիվ են: Իրա հետևանքով շղթայի ընդհանուր երկարությունը կրճատվում է: Ծույց է տրված, որ պրոցեսի արգելակումը ջրով պայմանավորված է $\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ռեակցիայով, որտեղ ջուրը մարիչ է հանդիսանում:

THE CHAIN LENGTH CHANGE OF PROPANE OXIDATION
IN THE REGION OF NEGATIVE TEMPERATURE AND
COEFFICIENT

Ye. A. POLADIAN and A. H. MANTASHIAN

The kinetics of thermal oxidation of propane in the negative temperature coefficient range (350—415°C) has been studied. It has been shown that the chain carrying H atoms and RO radicals interact with some intermediate products (CH₂O, CH₃CHO). It has been found, that HCO radicals formed by the interaction with formaldehyde are more passive than CH₃CO radicals formed with acetaldehyde. HO₂ radicals formed by the reaction $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$ are also passive at the above mentioned temperature range. As a result the total chain length decreases. It has been shown that water formed by the reaction $\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, inhibits the reaction.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Манташян, Г. Л. Григорян, А. С. Саакян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 204, 1392 (1972).
2. В. Lewis, C. V. Elbe, J. Am. Chem. Soc., 59, 970 (1937).
3. Н. С. Ениколопян, ДАН СССР, 119, 520 (1958).
4. Е. А. Поладян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 28, 160 (1975).
5. В. Н. Кондратьев, Спр. Константы скорости газофазных реакций, Изд. «Наука», М., 1971.
6. Н. С. Ениколопян, ДАН СССР, 112, 93 (1957).
7. С. А. McDowell, J. H. Thomas, J. Chem. Phys., 17, 588 (1949).
8. С. Schmidt, A. M. Schon, Canad. J. Chem., 41, 1819 (1963).
9. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 212, 406 (1973).
10. С. С. Поляк, В. Я. Штерн, ДАН СССР, 192, 1090 (1970).
11. К. N. Becker, E. H. Fink, P. Langen, U. Schurant, 15th symp. (Intern.) combustion (Japan), 182, 1974.
12. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960.
13. D. J. Dixon, G. Skirrow, Ch. Tipper, J. Chem. Soc., 6, 1090 (1974).
14. I. A. Vardanyan, G. A. Sachyan, A. G. Phillposyan, A. B. Nalbandyan, Comb. and Flame, 22, 153 (1974).