

УДК 531.3+542.943+547.213

О ПРИЧИНАХ, ПРИВОДЯЩИХ К ЯВЛЕНИЮ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА

Е. А. ПОЛАДЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 VI 1975

Изучены закономерности накопления основных молекулярных промежуточных и конечных продуктов реакции окисления пропана в области отрицательного температурного коэффициента (350—415°C).

Установлено, что в этой области максимальные скорости накопления всех продуктов (за исключением перекиси водорода и метана) уменьшаются симбатно максимальной скорости реакции. Показано, что перекись водорода может отвечать за вырожденное разветвление лишь при высоких температурах. Явление ОТК связывается с конкурирующей реакцией

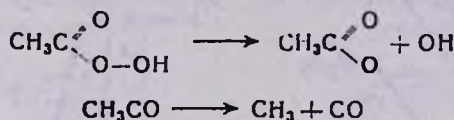


Рис. 5, библиограф. ссылок 7.

Недавно был проведен полный анализ продуктов реакции окисления пропана, что позволило обнаружить ряд новых соединений—ацетон, окись пропилена, бутены, этан, высшие спирты, кислоты и др. [1]. С целью установления причин, приводящих к явлению отрицательного температурного коэффициента (ОТК), в настоящей работе изучены закономерности накопления основных молекулярных промежуточных и конечных продуктов реакции. Процесс исследовался в статических условиях в реакторе, обработанном HF ($d = 6,9$ см, $l = 30$ см), при $P_{\text{общ}} = 250$ тор ($\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2 = 1:1$). Методика эксперимента и хроматографического анализа продуктов реакции подробно описаны в [1].

На рис. 1 и 2 представлены кривые изменения максимальных скоростей накопления продуктов реакции в интервале 350—415°C (в области ОТК), построенные на основании кинетических кривых, полученных при разных температурах.

Можно отметить, что максимальные скорости накопления всех продуктов реакции, за исключением перекиси водорода и метана, в области ОТК уменьшаются симбатно максимальной скорости процесса, измененной по изменению общего давления.

Максимальная скорость накопления перекиси водорода при 350—390° остается неизменной, а при $T > 390^\circ$ начинает резко возрастать. Скорость накопления метана непрерывно возрастает с температурой. Максимальная концентрация перекиси водорода в области уменьшения скорости процесса (350—390°) возрастает (рис. 3), в то время как максимальные концентрации ацетальдегида и других продуктов реакции, кроме олефинов, метана, этана, водорода и воды падают. При температурах выше 390°, когда скорость процесса снова начинает возрастать, максимальная концентрация перекиси водорода уменьшается.

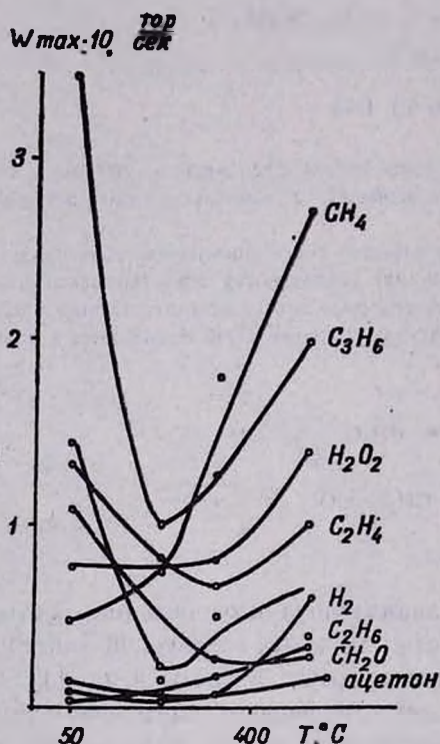


Рис. 1. Изменение максимальных скоростей продуктов реакции при 350—415°C в реакции окисления пропана.

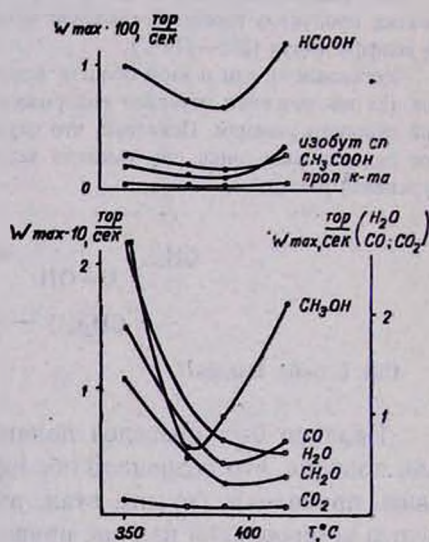
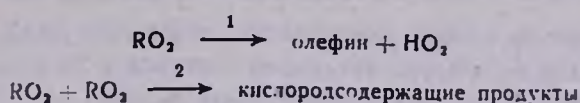


Рис. 3. Изменение максимальных скоростей продуктов реакции окисления пропана при 350—415°C.

Интересно отметить также, что кинетические кривые накопления перекиси водорода при всех температурах проходят через максимум и ее концентрация в конце процесса заметно уменьшается (рис. 4), в то время как концентрации олефинов, метана, этана, водорода и воды во времени не уменьшаются. Это означает, что перекись водорода малоустойчива и легко распадается.

В области ОТК с повышением температуры происходит увеличение отношения выхода олефинов к выходу кислородсодержащих продуктов (рис. 5). Данное обстоятельство говорит в пользу представлений о том, что образование олефинов и кислородсодержащих продуктов связано с конкуренцией двух типов реакций перекисных радикалов



первый из которых протекает со значительной энергией активации.

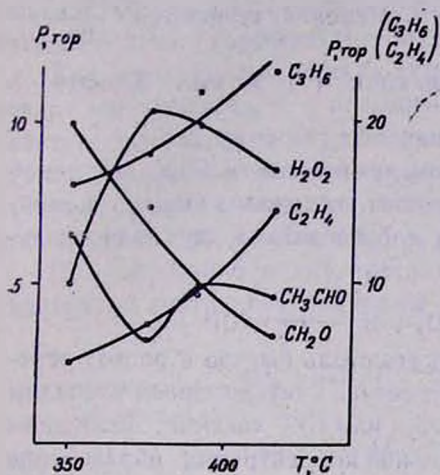


Рис. 3. Изменение максимальных концентраций некоторых продуктов реакции окисления пропана.

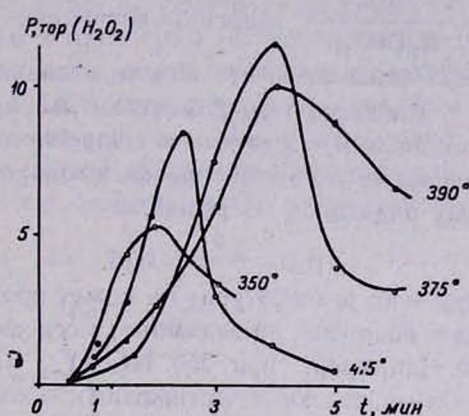


Рис. 4. Кинетические кривые накопления перекиси водорода при различных температурах.

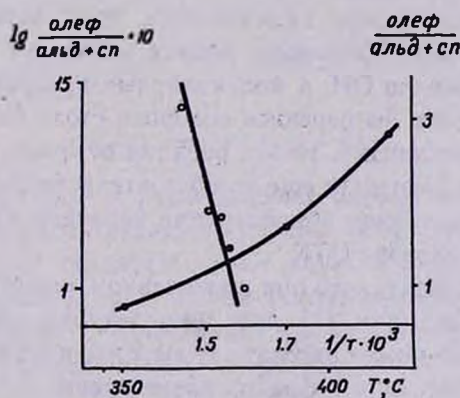
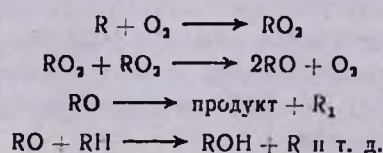


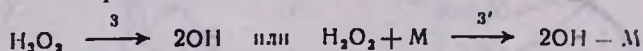
Рис. 5. Отношение выхода олефинов к выходу кислородсодержащих продуктов.

В работе [2] было показано, что в ходе окисления пропана концентрация алкилперекисных радикалов очень высокая и образование кислородсодержащих продуктов объясняется следующим механизмом разветвления цепей:



Вычисленная по кривой зависимости отношения олеф/альд+сп от температуры (рис. 5) энергия активации составляет 20 ккал/моль. Если считать, что энергия активации накопления радикалов (RO_2) составляет около 10 ккал/моль (в результате реакций продолжения цепи), то, приписывая полученные 20 ккал/моль отношению скоростей $\frac{W_1}{W_2} = \frac{K_1}{K_2(\text{RO}_2)}$, энергию активации реакции (1) можно оценить в ~ 30 ккал/моль, что близко к значению, полученному в [7].

Согласно экспериментальным данным, в области ОТК наименее устойчивым соединением является перекись водорода. Однако можно показать, что распад перекиси водорода с образованием двух гидроксильных радикалов по реакциям



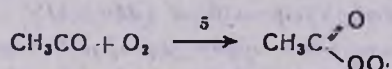
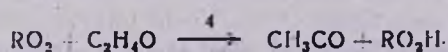
при этих температурах не может протекать столь быстро и расход перекиси водорода, по-видимому, в основном связан с гетерогенным распадом ее. Например, при 350° $(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{max}} = 5 \text{ тор}$ или $10^{17} \text{ част/см}^3$. Если даже считать, что после достижения максимальной концентрации образования перекиси не происходит и протекает только распад по реакции (3) с константой скорости $K_3 = 10^{13} \exp(-48000/RT) \text{ сек}^{-1}$ [3], то и при этом уменьшение концентрации H_2O_2 произойдет лишь через десятки и сотни минут. Между тем, по данным рис. 4, через 1 мин. после достижения максимальной концентрации значительная доля перекиси (почти половина) израсходована. Очевидно, распад протекает гетерогенно не с образованием радикалов OH, а молекулярных продуктов и, в частности воды. Кроме того, если бы перекись водорода столь быстро распадалась по радикальному механизму, то эта реакция отвечала бы за вырожденное разветвление и, учитывая еще то обстоятельство, что с повышением температуры максимальная концентрация перекиси водорода растет, не должно было быть явления ОТК.

Далее можно сказать, что при приведенном значении константы скорости гомогенной реакции (3) при температурах, когда наблюдается ОТК, этот процесс не может отвечать за вырожденное разветвление. Действительно, если считать, что фактор разветвления $\phi = K_3\nu$, т. е. если даже пренебречь гетерогенной гибелью перекиси водорода (это обстоятельство увеличит ϕ), и предположить достаточно длинные цепи ($\nu = 100$ звеньям), то при 350° период индукции должен быть очень большим и составлять десятки минут ($\phi = 10^{-3} - 10^{-2} \text{ сек}^{-1}$). Между тем, при 350° процесс полностью заканчивается через 2—3 мин. Реакции (3) и (3') могут играть существенную роль при более высоких температурах. С этим можно связать то обстоятельство, что с повышением температуры максимальная концентрация перекиси водорода проходит через максимум и далее уменьшается, несмотря на то, что скорость накопления ее возрастает (рис. 1 и 3). Это означает, что при высоких температурах усиливается распад перекиси.

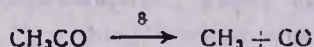
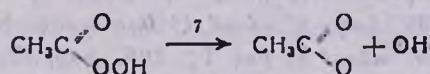
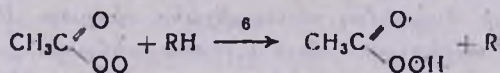
Оценка показывает, что при $T > 390^\circ$, т. е. в области, где скорость реакции снова возрастает и увеличивается на порядок, периоды индукции должны составлять минуты, что соответствует экспериментальным данным. При 415° по сравнению с 350° скорость увеличивается почти в 100 раз и при этом период индукции уменьшается до долей минуты, что также соответствует экспериментальным данным.

Как известно, при низких температурах за разветвление цепей отвечает ацетальдегид, а с повышением температуры его разветвляющее действие уменьшается [4]. Исходя из этого, очень логичным представляется объяснение, данное явлению ОТК Ениколопяном [5], согласно которому, разветвления при низких температурах связаны с надуксусной кислотой, образовавшейся в результате окисления ацетальдегида.

По схеме Ениколопяна, ацетальдегид, взаимодействуя с радикалами, переходит в ацетильные радикалы



и далее



Реакция (7) приводит к разветвлению, однако вероятность ее протекания с повышением температуры уменьшается из-за усиливающейся реакции (8). Об этом свидетельствуют наши экспериментальные данные, согласно которым, с повышением температуры в области ОТК наблюдается непрерывное возрастание скорости накопления метана (рис. 1), очевидно, возникающего по реакции



протекающей вслед за реакцией (8).

Штерн считает, что реакция (6) при окислении пропана не протекает, т. к. гидроперекиси в реакции окисления пропана при этих температурах не обнаруживается. Однако надо полагать, что при этих температурах распад надуксусной кислоты будет протекать очень быстро [она начинает распадаться при значительно низких температурах (6)] и концентрация ее в зоне реакции может оказаться ниже чувствительности методов анализа. Кроме того, при этих температурах реакция может протекать не стадийно, а сразу по схеме



Если учесть, что перекисный радикал должен быть возбужденным, в этом случае перекись может не обнаружиться. Следует отметить, что в наших условиях перкислоты все же обнаруживаются, правда, в незначительных количествах.

**ՊՐՈՊԱՆԻ ԹԵՐՄԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՒՄ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ
ԲԱՑԱՍԱԿԱՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԳՈՐԾԱԿՑԻ ԵՐԵՎՈՒՅՔ
ԱՌԱՋԱՑՆՈՂ ՊԱՏՃԱՌՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ**

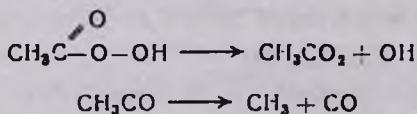
Ե. Ա. ՓՈԼԱԴՅԱՆ Լ Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Պրոպանի թերմիկ օքսիդացման ռեակցիայում արագության բացասական ջերմաստիճանային գործակցի տիրույթում ($350 \div 415^\circ$) ուսումնասիրված են բոլոր պրոդուկտների կուտակման օրինաչափությունները:

Ցույց է տրված, որ այդ տիրույթում բոլոր պրոդուկտների (բացի ջրածնի պերօքսիդից և մեթանից) կուտակման մաքսիմալ արագությունները փոքրա՜նում են ռեակցիայի մաքսիմալ արագությանը սիմբատ: Մեթանի կուտակման արագությունը անընդհատ աճում է ջերմաստիճանին զուգընթաց: Ջրածնի պերօքսիդի կուտակման մաքսիմալ արագությունը $350-390^\circ$ մեծում է անփոփոխ, իսկ $T > 390^\circ$ կտրուկ աճում է, Այդ պրոդուկտի մաքսիմալ կոնցենտրացիան $350-390^\circ$ աճում է, իսկ $T > 390^\circ$ փոքրանում է: Ցույց է տրված, որ ջրածնի պերօքսիդը կարող է պայմանավորել այլասերված ճյուղավորումը միայն բարձր ջերմաստիճաններում:

Գտնված է, որ բացասական ջերմաստիճանային գործակցի տիրույթում օլեֆինների հարաբերությունը թթվածնավոր պրոդուկտներին աճում է: Այդ տվյալներից գնահատված է $\text{RO}_2 \rightarrow \text{օլեֆին} + \text{HO}_2$ ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան (~ 30 կկալ/մոլ):

Քննարկված են այն պատճառները, որոնք կարող են առաջացնել բացասական ջերմաստիճանային գործակցի երևույթը: Ցույց է տրված, որ այդ երևույթը հիմնականում կարող է պայմանավորված լինել



Ռեակցիաների մրցակցությամբ: էքսպերիմենտալ տվյալներն այլ ենթադրությամբ ստանում են բավարար բացատրություն:

THE CAUSES OF THE PHENOMENON OF NEGATIVE TEMPERATURE COEFFICIENT IN THE REACTION OF PROPANE OXIDATION

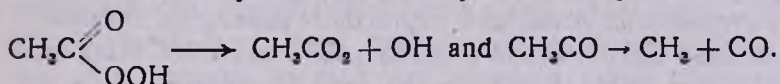
Ye. A. POLADIAN and A. H. MANTHASHIAN

The kinetics of accumulation of all the intermediate and final products of propane oxidation reaction in the region of the negative temperature coefficient (NTC) at 350--415°C has been studied.

It has been established that maximal accumulation rates of all the products (except hydrogen peroxide and methane) decreases with decreasing maximal reaction rate. The accumulation rate of methane increases continuously with the temperature and the maximal accumulation rate of hydrogen peroxide at 350--390° is not changed while at $T > 390^\circ$ rapidly increases, on the other hand its maximal concentration in the region of NTC increases and at $T > 390^\circ$ decreases. Hydrogen peroxide is responsible for degenerate branching only at high temperatures.

It has been established that in the NTC region the relation of olefine yields to that of oxygen containing products increases. From these data the activation energy of the reaction $RO_2 \rightarrow \text{olefine} + HO_2$ (~ 30 kcal/mol) is evaluated.

NTC phenomenon are discussed. It is suggested that NTC phenomenon is mainly determined by the competition of the reactions



ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Поладян, Г. Л. Григорян, А. А. Мантashian, Арм. хим. ж., 28, 160 (1975).
2. Е. А. Поладян, Г. Л. Григорян, Л. А. Хачатрян, А. А. Мантashian, Кин. и кат., 17, (1976).
3. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газозфазных реакций, Спр., Изд. «Наука», М., 1971, стр. 250.
4. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 241.
5. Н. С. Ениколопян, ДАН СССР, 119, 520 (1958).
6. С. Schmidt, A. M. Schon, Canad. J. Chem., 41, 1819 (1963).
7. J. Heicklen, International oxidation Symposium (Original Manuscripts), 1, 343 (1967).