

МЕХАНИЗМ РАЗВИТИЯ ЦЕПЕЙ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНА

А. А. МАНТАШЯН, Л. А. ХАЧАТРЯН и О. М. НИАЗЯН

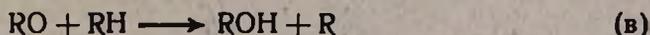
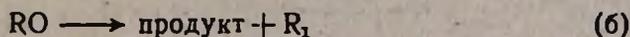
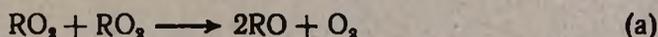
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 VII 1977

Изучено термическое окисление этана в струевых и статических условиях. При этом обнаружены перекисные радикалы в больших количествах $(0,8-2) \cdot 10^{13}$ *част/см³*. Изучена кинетика накопления кислородсодержащих продуктов (CH_3OH , CH_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3CHO). Предложен новый механизм развития цепей в реакции термического окисления этана.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 11.

Исследование фотоиницированного окисления простейших углеводородов—метана и этана, а также термического окисления метана и пропана [1—3] кинетическим методом вымораживания радикалов [4] позволило вскрыть новые черты механизма окисления углеводородов. В частности показано, что перекисные радикалы вступают в реакцию квадратичного взаимодействия, а не изомеризации и распада, образуя алкоксильные радикалы, которые и приводят к возникновению кислородсодержащих продуктов и дальнейшему развитию цепей.



В данной работе обосновываются реакции квадратичного взаимодействия (а) и образования кислородсодержащих продуктов (б) и (в) при термическом окислении этана.

Методика работы та же, что и в [2, 3]. Этан окислялся в струевых и статических условиях. В струевых условиях реакция проводилась со смесью состава 2,5 C_2H_6 :1 O_2 :3 N_2 при атмосферном давлении в интервале 310—434°C. Цилиндрический реактор (объем 750 мл) промывался слабокислым водным раствором плавиковой кислоты.

Проводился полный анализ продуктов реакции. Наряду с известными [5, 6] был обнаружен ряд новых продуктов, таких как пропан, пропилен, окись пропилена, ацетон (выше 380°), а на поздних стадиях реакции также следы *n*-бутана. В [7] обнаружены бутан и пропан в небольших количествах при температурах выше 600°.

Анализ реагентов и продуктов проводился хроматографически и фотоэлектроколориметрически по аналогии с [8]. С помощью кинетического метода вымораживания радикалов обнаружены перекисные радикалы типа RO_2 (рис. 1а). Опыты показали, что в широком интервале температур ($330-434^\circ$) при разных составах смеси вид спектра ЭПР зарегистрированного радикала меняется несильно и наложение радикалов HO_2 не наблюдается. Для сравнения на рис. 1б приведен спектр перекисного радикала, полученного при термическом окислении метана [2, 9] в том же реакторе.

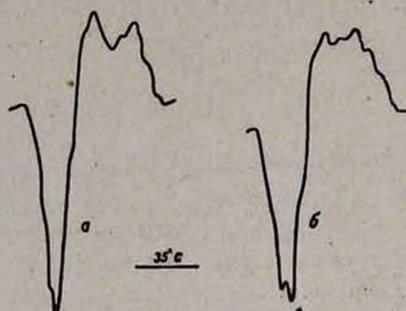


Рис. 1. Спектры ЭПР перекисных радикалов, зарегистрированные при термическом окислении: а — этана, б — метана.

В статических условиях окислению подвергалась смесь $2C_2H_6 : O_2$ при 363° и $P_{\text{нач}} = 573 \text{ тор}$ (объем реактора—485 мл). Кинетические кривые накопления кислородсодержащих продуктов реакции приведены на рис. 2. Анализируемые количества смеси этилена в этих условиях не обнаруживались. В таблице приведены скорости накопления кислородсодержащих продуктов в статических и струевых условиях.

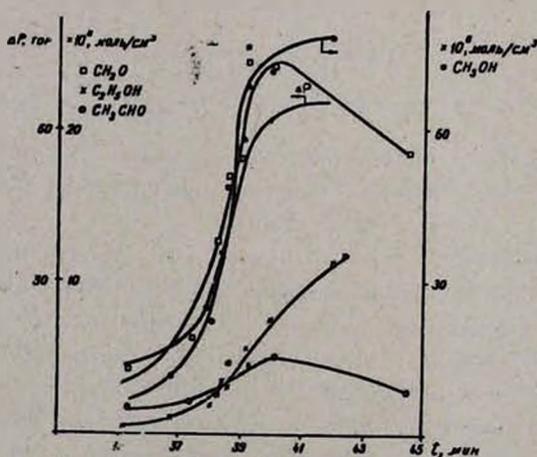


Рис. 2. Кинетические кривые накопления кислородсодержащих продуктов в статических условиях. Смесь $2C_2H_6 : O_2$, $P_{\text{нач}} = 573 \text{ тор}$, $T = 363^\circ\text{C}$.

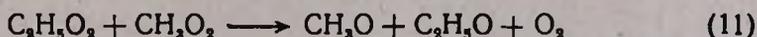
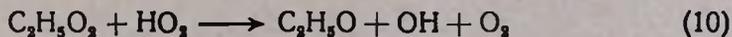
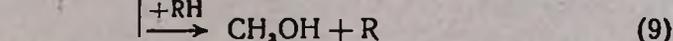
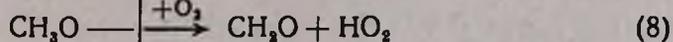
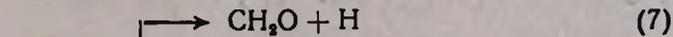
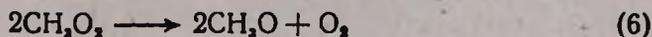
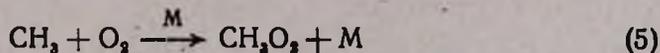
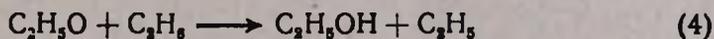
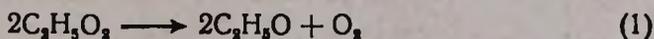
Таблица

Кислородсодержащие продукты окисления смеси

I — $C_2H_6 : O_2 = 2 : 1$ ($363^\circ C$, $P_{нач} = 573$ тор) иII — $2,5C_2H_6 : 1O_2 : 3N_2$ ($434^\circ C$, $P_{нач} = 690$ тор)

Вещество	I	II
	$W_{max} \cdot 10^{-15}$ част/см ³ ·сек	$W \cdot 10^{-14}$ част/см ³ ·сек при $t_x = 40$ сек
CH ₃ OH	4,26	0,557
CH ₂ O	1,12	0,93
CH ₃ CHO	0,12	0,90
C ₂ H ₅ OH	0,227	—

В области максимальной скорости реакции по ДР при временах контакта от 38 мин. до 39 мин. 20 сек. производилось накопление перекисных радикалов и этим путем измерены максимальные концентрации их в зоне реакции по методике, описанной в [2, 3]. Экспериментально измеренная концентрация радикалов оказалась равной (1,5—2) · 10¹³ част/см³. При столь высоких концентрациях становятся вероятными квадратичные реакции продолжения цепи радикалов RO₂ с образованием более активных алкоксильных радикалов, которые ответственны за дальнейшее развитие цепей.



По этой схеме образование кислородсодержащих продуктов (CH₂O, CH₃CHO, CH₃OH и C₂H₅OH) связано с реакциями радикалов C₂H₅O₂, C₂H₅O, CH₃O₂ и CH₃O. Из экспериментальных данных скоростей накопления кислородсодержащих продуктов можно оценить концентрацию радикалов RO₂. На основании рассмотренной схемы можно получить следующие кинетические уравнения:

$$\frac{d[\text{CH}_2\text{O}]}{dt} = K_2[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}] + [K_7 + K_8(\text{O}_2)][\text{CH}_2\text{O}]$$

Предположив квазистационарность по центрам $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, CH_2O и пренебрегая скоростью реакций гибели радикалов по сравнению со скоростью реакций продолжения цепи (достаточно длинные цепи [6]), получим

$$\frac{d[\text{CH}_2\text{O}]}{dt} = 2K_1[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2] + 2K_8[\text{CH}_2\text{O}_2] + 2K_{11}[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2][\text{CH}_2\text{O}_2] + K_{10}[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2][\text{HO}_2] - K_4[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}][\text{RH}] - K_5[\text{CH}_2\text{O}][\text{RH}] - K_3[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}] \quad (a)$$

Для приближенного решения выражения (a) можно считать, что $K_1 \approx K_8 \approx K_{11} \approx K_{10} \approx 10^{-11} - 10^{-12}$ $\text{см}^3/\text{част} \cdot \text{сек}$ [10]. Примем, что $[\text{CH}_2\text{O}_2] \approx [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2]$, т. к. по реакционноспособности эти радикалы должны мало отличаться. При этом зарегистрированный спектр ЭПР радикалов можно рассматривать как наложение двух радикалов CH_2O_2 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ (рис. 1а и 1б).

Поскольку наложение спектра HO_2 на ЭПР спектре (рис. 1а) не наблюдается, то реакцией (10) можно пренебречь. В этом случае выражение (a) принимает следующий вид:

$$W_{\text{CH}_2\text{O}} + W_{\text{CH}_2\text{CHO}} + W_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + W_{\text{CH}_3\text{OH}} = 6K[\text{RO}_2]^2$$

или суммарная скорость образования кислородсодержащих продуктов

$$W = 6K[\text{RO}_2]^2,$$

откуда

$$[\text{RO}_2] = \sqrt{\frac{W}{6K}}$$

Исходя из того, что скорости образования кислородсодержащих продуктов при данных временах контакта существенно не отличаются от скоростей накопления этих продуктов, согласно данным таблицы $W = 5,727 \cdot 10^{15}$ $\text{част}/\text{см}^3 \cdot \text{сек}$.

Для значения $K = 10^{-12}$ $\text{см}^3/\text{част} \cdot \text{сек}$ концентрация перекисных радикалов, которая может обеспечивать измеренную на опыте скорость, составляет

$$[\text{RO}_2] \approx 3,12 \cdot 10^{13} \text{ част}/\text{см}^3$$

Измеренная концентрация радикалов при максимальной скорости накопления продуктов $\sim 2 \cdot 10^{13}$ $\text{част}/\text{см}^3$, что неплохо согласуется с расчетными данными, если учесть, что при измерении концентрации радикалов в эксперименте не учитывалась доля погибающих активных центров на щели диафрагмы и в пути к узлу вымораживания. Даже при минимальных значениях $K = 4 \cdot 10^{-13} - 1,7 \cdot 10^{-13}$ $\text{см}^3/\text{част} \cdot \text{сек}$ [11, 12] рассчитанная концентрация RO_2 составляет $(4,9 - 7,4) \cdot 10^{13}$ $\text{част}/\text{см}^3$.

Опыты, проведенные в струевых условиях, позволившие проводить измерения при небольших временах контакта на начальных стадиях превращения, привели к тем же результатам.

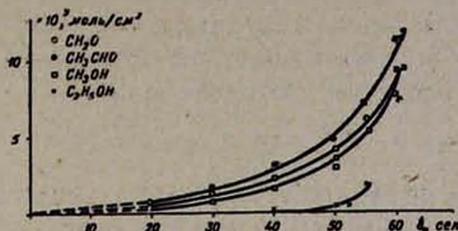


Рис. 3. Кинетические кривые накопления кислородсодержащих продуктов в струевых условиях. Смесь $2,5C_2H_6 : 1O_2 : 3N_2$, $P_{нач} = 690 \text{ тор}$, $T = 434^\circ C$.

На рис. 3 приведены кинетические кривые накопления продуктов реакции CH_2O , CH_3OH , C_2H_5OH и CH_3CHO при атмосферном давлении смеси $2,5C_2H_6 : 1O_2 : 3N_2$, при 434° .

Максимальные концентрации перекисных радикалов, измеренные в периоде индукции при временах контакта $\tau_x = 40 \text{ сек.}$, составляли $\sim 8 \cdot 10^{12} \text{ част/см}^3$.

По данным таблицы, суммарная скорость накопления кислородсодержащих продуктов при временах контакта 40 сек. составляла

$$W_{CH_3OH} + W_{CH_2O} + W_{CH_3CHO} = 2,38 \cdot 10^{14} \text{ част/см}^3 \cdot \text{сек}$$

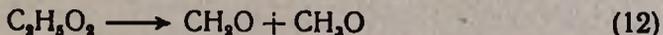
Пользуясь выражением $[RO_2] = \sqrt{\frac{W}{6K}}$, получаем при

$$K = 10^{-12} \text{ см}^3/\text{част} \cdot \text{сек} \quad [RO_2]_{расч} = 6,30 \cdot 10^{13} \text{ част/см}^3$$

$$K = 4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{част} \cdot \text{сек} \quad [RO_2]_{расч} = 1 \cdot 10^{13} \text{ част/см}^3$$

$$K = 1,75 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3/\text{част} \cdot \text{сек} \quad [RO_2]_{расч} = 1,55 \cdot 10^{13} \text{ част/см}^3$$

что также хорошо согласуется с экспериментальными данными. Такие же результаты получаются и при более низких температурах. Можно показать, что реакция изомеризации $C_2H_5O_2$ радикалов не объясняет измеренную на опыте максимальную скорость образования продуктов. В реакции изомеризации (12)



образуется алкоксильный радикал, который, в свою очередь, может превратиться в формальдегид по реакциям (7, 8) и в метиловый спирту реакции (9). В этом случае экспериментальная скорость образования формальдегида $W_{вксл} \approx 2W_{расч}$.

$$[C_2H_5O_2] = \frac{W_{CH_2O} (вксл)}{K_{12}} = \frac{1,12 \cdot 10^{15}}{10^{13} \cdot 10^{-\frac{20000}{2,3 \cdot RT}}} = 7,45 \cdot 10^8 \text{ част/см}^3$$

Если считать, что для реакции изомеризации $E_{12}=30$ ккал/моль, то даже в этом случае $[C_2H_5O_2]=2,38 \cdot 10^{12}$ част/см³, что на порядок меньше измеренной на опыте величины.

В заключение отметим, что по схеме, основанной на реакциях изомеризации и распада перекисных радикалов, невозможно объяснить также образование этилового спирта, обнаруженного нами и другими авторами [5—7] в продуктах окисления этана.

ՀԴՔԱՆԵՐԻ ԶԱՐԳԱՑՄԱՆ ՄԵԿԱՆԻԶՄԸ ԷՔԱՆԻ ԹԵՐՄԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՑՈՒՄ

Ա. Ա. ՄԱՆՏԱՇՅԱՆ, Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Օ. Մ. ՆԻԱԶՅԱՆ

Էթանի թերմիկ օքսիդացման ստատիկ [$C_2H_6:O_2=2:1$, $P=573$ մմ Hg սյուն, $T=363^\circ$] և շիթային [$2,5 (C_2H_6):O_2:3N_2$, $P=690$ մմ Hg սյուն, $T=434^\circ$] պայմաններում ուսումնասիրված են թթվածին պարունակող միացությունների [CH_3OH , CH_2O , C_2H_5OH և CH_3CHO] կուտակման կինետիկաները և չափված է պերօքսիդային ռադիկալների կոնցենտրացիան [$(0,8 \div 2) \cdot 10^{13}$ մասնիկ/սմ³] համապատասխանաբար շիթային և ստատիկ պայմաններում:

Ցույց է տրված շիթաների զարգացման նոր մեխանիզմի հնարավորությունը:

THE CHAIN PROPAGATION MECHANISM IN THE THERMIC OXIDATION OF ETHANE

A. A. MANTASHIAN, L. A. KHACHATRIAN and O. M. NIAZIAN

The thermic oxidation of ethane under flow (reaction mixture 2.5 $(C_2H_6):1 (O_2):3 (N_2)$, $P_{in}=690$ torr, $T=434^\circ$) and static (reaction mixture $2C_2H_6:O_2$, $P_{in}=573$ torr, $T=363^\circ$) conditions has been studied.

The concentration of peroxide radicals in the reaction zone has been measured by the radical freezing method $(0.8 \div 2) \cdot 10^{13}$ part/cm³ in flow and static systems, respectively. The formation of the main oxygen-containing reaction products (CH_3OH , CH_2O , C_2H_5OH , CH_3CHO) in the gas phase oxidation of ethane may be explained by the mutual reaction of alkylperoxide radicals and by the further chain propagation reactions of the more active RO radicals.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Манташян, М. А. Бейбутян, А. С. Саакян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 202, 120 (1972).
2. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниазян, ЖФХ, 41, 341 (1977).

3. *Е. А. Поладян, Г. Л. Григорян, Л. А. Хачатрян, А. А. Манташян*, Кин и кат., 17, 304 (1976).
4. *А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, ЖФХ, 46, 3030 (1972).
5. *Р. Н. Мошкина, С. С. Поляк, Н. Ф. Мастеровой, А. Б. Налбандян*, Кин. и кат., 14, 1105 (1973).
6. *J. H. Klox, C. H. J. Wells*, Trans. Far. Soc., 59, 2786, 2801 (1963).
7. *R. J. Sampson*, J. Chem. Soc., 1963, 5095.
8. *Е. А. Поладян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян*, Арм. хим. ж., 28, 160 (1975).
9. *Л. А. Хачатрян, Е. М. Кегеян, О. М. Нисзян, И. А. Варданян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, ДАН СССР, 224, 1363 (1975).
10. *I. Heicklen*, Intern. Oxidation Symp., 1, 343 (1967).
11. *D. A. Parkes*, Abstracts of Papers XV Symp. on Comb. Tokyo, 1974, p. 150.
12. *W. G. Alcock*, Mile, Comb. and Flame, 24, 125 (1975).