

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1+542.943+547.313.2

ВЕДУЩИЕ АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ В РЕАКЦИИ
ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА

С. Д. АРСЕНТЬЕВ и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 VI 1978

На примере термического окисления эквимольной этиленкислородной смеси изучено влияние параметров реакции на ведущие активные центры. Показано, что с повышением давления и температуры наряду с радикалами RO_2 возникают HO_2 , а также изменяется природа RO_2 .

Рис. 5, библиографические ссылки 6.

В реакции термического окисления двух простейших олефинов— этилена и пропилена, были обнаружены перекисные радикалы типа RO_2 [1]. Показано также, что изменение условий реакции приводит к изменению спектров ЭПР радикалов, вымороженных из реакции.

В настоящей работе была поставлена задача изучить природу активных центров в реакции окисления этилена при различных давлениях и температурах реагирующей смеси.

Реакция проводилась в цилиндрическом кварцевом реакторе ($d=7$ см, $l=20$ см), обработанном реакцией. Для обнаружения активных центров применялся метод вымораживания радикалов [2]. Отбор газов на вымораживание осуществлялся через узкую диафрагму. Для улучшения условий стабилизации радикалов к газовому потоку, поступающему на вымораживание, в качестве матрицы добавлялась CO_2 [2]. Во всех случаях изучалась одна и та же реакционная смесь состава $C_2H_4 : O_2 = 1 : 1$.

Прежде всего специальными опытами была выбрана диафрагма, не пропускающая радикалы HO_2 . Было также показано, что такая диафрагма начинает пропускать HO_2 лишь после обработки пересыщенным спиртовым раствором борной кислоты. Источником HO_2 в этих опытах служила реакция окисления водорода.

Спектры ЭПР радикалов, стабилизированных из реакции окисления этилена при различных температурах в реакторе с использованием диафрагмы, пропускающей радикалы HO_2 , представлены на рис. 1 (нижний ряд). Для сравнения на рис. 2 приводятся спектры радикалов

RO_2 , зарегистрированные в реакции окисления этана (по данным [3]), а также известные в литературе спектры радикалов CH_3O_2 [4] и HO_2 , воспроизведенные на нашем радиоспектрометре РЭ-1306. Сравнение этих спектров показывает, что радикалы, зафиксированные в реакции окисления этилена при 337° (рис. 1), представляют собой скорее всего смесь радикалов $C_2H_5O_2$ и CH_3O_2 . При этом нижнее расщепление спектра шириной примерно в 5 э, очевидно, вызвано радикалом CH_3O_2 , т. к. оно совпадает с шириной расщепления в спектре CH_3O_2 (рис. 26).

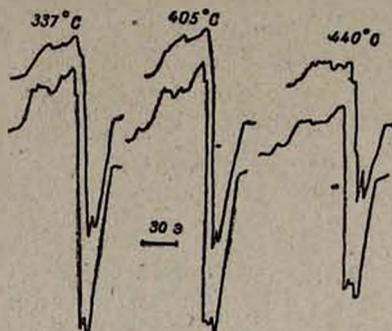


Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов, вымороженных из реакции окисления этилена при различных температурах и $P=250$ тор. Верхний ряд — спектры, полученные с диафрагмой, не пропускающей HO_2 ; нижний ряд — с диафрагмой, пропускающей HO_2 .

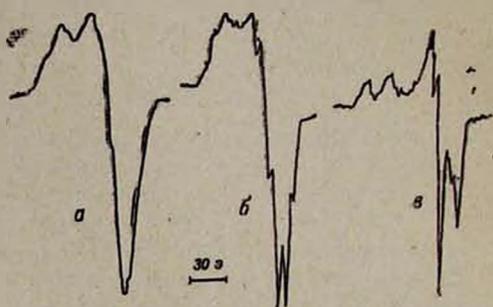


Рис. 2. Спектры ЭПР радикалов: а — вымороженных из реакции окисления этана (по данным [3]). б — CH_3O_2 ; в — HO_2 .

С повышением температуры в реакторе спектры радикалов изменяются. В частности происходит уширение нижнего расщепления и изменение структуры верхней части спектра. Это может быть связано с тем, что с повышением температуры в реакторе возникают радикалы HO_2 . Действительно, опыты с диафрагмой, не пропускающей радикалы HO_2 , показали, что вид спектров ЭПР радикалов, вымороженных при тех же условиях из реакции окисления этилена, иной (рис. 1, верхний ряд). Лишь спектр радикалов, зарегистрированный при 337° , остался прежним. Это, несомненно, говорит о том, что при 337° и 250 тор в реакции окисления этилена радикалы HO_2 не образуются. Наши измерения показали, что концентрация радикалов RO_2 в зоне реакции достигает 10^{12} *част/см³*. Кроме того, можно видеть, что с ростом температуры меняется также природа радикалов RO_2 (рис. 1, верхний ряд). Например, при 440° зарегистрированный спектр ЭПР радикалов, отобранных из зоны реакции с помощью диафрагмы, не пропускающей HO_2 , больше всего похож на спектр радикалов CH_3O_2 .

Таким образом, в исследованном интервале температур с повышением температуры наряду с радикалами RO_2 образуются и радикалы HO_2 . Повышение температуры приводит также к изменению природы радикалов RO_2 .

В качестве иллюстрации того, как происходит уширение расщеплений спектра ЭПР перекисных радикалов RO_2 , если наряду с ними образуются радикалы HO_2 , приведем результаты следующих опытов. Из реакции окисления этилена при $P=55 \text{ тор}$ и $T=530^\circ$ были выморожены радикалы, спектр которых идентичен спектру ЭПР радикала CH_3O_2 (рис. 26). Затем на замороженные радикалы CH_3O_2 из реакции медленного окисления водорода намораживались радикалы HO_2 . Последовательность изменения спектров при увеличении доли HO_2 в сумме радикалов приведена на рис. 3. Как видим, полученные спектры похожи на спектры, представленные на рис. 1.

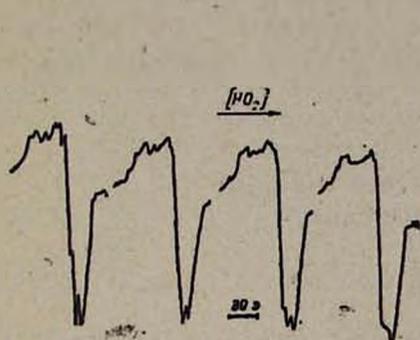


Рис. 3. Влияние доли радикалов HO_2 на вид суммарного спектра ЭПР.

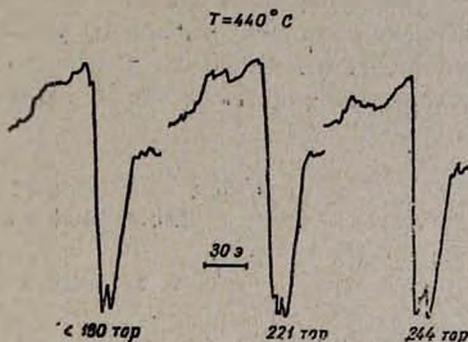
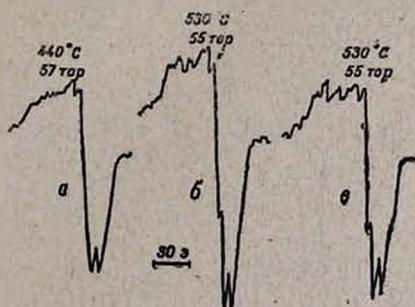


Рис. 4. Влияние общего давления исходной смеси на природу активного центра.

Влияние общего давления смеси изучалось при 337 и 440° . В этих опытах использовалась диафрагма, пропускающая радикалы HO_2 . Результаты, полученные при 440° , представлены на рис. 4. При давлениях 180 тор и ниже записывается один и тот же спектр RO_2 . При повышении давления (221 и 244 тор) наблюдается изменение спектра. Как было показано ранее (рис. 3), такое изменение связано с появлением радикалов HO_2 . Проводить опыты при более высоких давлениях, к сожалению, невозможно из-за того, что реакция переходит в область самовоспламенения. Однако полученные результаты прямо показывают, что чем выше давление смеси, тем больше доля радикалов HO_2 в смеси вымороженных активных центров.

Рис. 5. Влияние температуры реактора на природу радикалов RO_2 при низких давлениях (57 тор): а, б — диафрагма пропускает HO_2 ; в — диафрагма не пропускает HO_2 .



Аналогичные данные были получены при 337° . Давление, при котором появлялись радикалы HO_2 в этом случае, составляло 375 тор .

На рис. 5 приведены спектры радикалов, вымороженных из реакции при 440 и 530°, когда давление в реакторе не превышало 57 тор. Опыты проводились с диафрагмой, пропускающей и не пропускающей радикалы HO_2 . Можно видеть, что при давлениях ниже 57 тор повышение температуры не приводит к появлению радикалов HO_2 (рис. 5), как это было при $P=250$ тор (рис. 1). Вместе с тем хорошо видно изменение природы радикалов RO_2 с повышением температуры. При достижении температуры 530° спектры вымороженных радикалов идентичны спектру радикалов CH_3O_2 (рис. 26).

Таким образом, при низких давлениях (менее 57 тор) в реакции окисления этилена основными ведущими центрами являются перекисные радикалы типа RO_2 , а с повышением давления в заметных количествах накапливаются также радикалы HO_2 .

ԱԿՏԻՎ ԿԵՆՏՐՈՆՆԵՐԸ ԷԹԻԼԵՆԻ ԳԱԶԱՑԱԶ ՕՔՍԻՒԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՒՄ

Ս. Գ. ԱՐՍԵՆՅԵՎ և Ա. Ա. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ստատիկ պայմաններում ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2=1:1$; $P=\text{տոր}$) էթիլենի թերմիկ օքսիդացման ռեակցիան $337^\circ\text{--}450^\circ\text{C}$ շերմաստիճանային տիրույթում:

Ցույց է տրվել, որ $T < 400^\circ$ -ում հիմնական կրող ակտիվ կենտրոններ են հանդիսանում RO_2 ռադիկալները:

Երբ $T > 400^\circ\text{C}$, ռեակցիայում ի հայտ են գալիս նաև HO_2 ռադիկալներ: Հատուկ փորձերով ցույց է տրվել, որ համեմատաբար ցածր շերմաստիճաններում RO_2 պերօքսիդային ռադիկալները հանդիսանում են $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ և CH_3O_2 ռադիկալների խառնուրդ, իսկ ավելի բարձր շերմաստիճաններում (450°C -ից բարձր)՝ հիմնականում CH_3O_2 ռադիկալներ:

$T=400^\circ\text{C}$ -ում ուսումնասիրվել է ճնշման ազդեցությունը պերօքսիդային ռադիկալների բնույթի վրա:

Ցույց է տրվել, որ ցածր ճնշումների տակ (< 200 տոր) հիմնական ակտիվ կենտրոններ են հանդիսանում RO_2 տիպի ռադիկալները, այն դեպքում, երբ ավելի բարձր ճնշումների տակ հայտնաբերվում է RO_2 և HO_2 ռադիկալների խառնուրդ:

LEADING ACTIVE CENTRES IN THE REACTION OF GASPHASE OXIDATION OF ETHYLENE

S. D. ARSENTYEV and A. H. MANTASHIAN

The thermal oxidation reaction of ethylene under static conditions ($\text{C}_2\text{H}_4 : \text{O}_2 = 1 : 1$, $P_{\text{in}} = 250$ torr) at a temperature interval of $337\text{--}450^\circ\text{C}$ has been studied. It has been shown that at $T < 400^\circ\text{C}$ the main leading centres are alkyl peroxide radicals (RO_2). At $T > 400^\circ\text{C}$ HO_2 radicals also appear in the reaction.

It has been established by special experiments that at comparatively low temperatures the RO_2 peroxide radicals are a mixture of $C_2H_5O_2$ and CH_3O_2 , while at higher temperatures (450°C and higher) they are mainly CH_3O_2 radicals. The pressure influence on the nature of peroxide radicals was studied at 440°C. It has been shown that at low pressures (<200 torr) the leading active centres are RO_2 radicals, while at pressures above 200 torr a mixture of RO_2 and HO_2 radicals is obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Д. Арсентьев, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 31, 700 (1978).
2. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1975, стр. 36.
3. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниазян, Арм. хим. ж., 31, 49 (1978).
4. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниазян, ЖФХ, 41, 341 (1977).