

## ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1+542.543+547.313.2

## К МЕХАНИЗМУ ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА

А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 III 1979

Рассмотрены возможные реакции образования радикалов в процессах окисления олефиновых углеводородов. Показано, что в результате реакции  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$  при окислении этилена вероятно образование этильных радикалов. Эти радикалы, играющие определяющую роль в процессе окисления этана—парафинового углеводорода, превращаясь в перекисные радикалы  $\text{RO}_2$ , а затем и в алкоксильные  $\text{RO}$ , могут обеспечить развитие цепей и образование промежуточных продуктов также и в процессе окисления этилена. В качестве источника атомов водорода рассмотрены реакции распада алкоксильных радикалов  $\text{RO} \rightarrow \text{продукт} + \text{H}$ .

Библ. ссылок 7.

Окисление парафиновых углеводородов (алканов) изучено относительно лучше, чем олефиновых (алкенов). Между тем несомненно, что, кроме самостоятельного интереса, знание механизма окисления олефиновых углеводородов необходимо также для полного понимания механизма окисления углеводородов в целом.

Согласно представлениям одних авторов [1], процесс окисления и того и другого класса углеводородов связан с реакциями перекисных радикалов типа  $\text{RO}_2$ , с той только разницей, что при окислении алканов  $\text{R}$ —алкильный радикал, а при окислении алкенов—винильный или аллильный. По мнению других [2], в процессе окисления алкенов, например, этилена, решающую роль играют радикалы  $\text{HO}_2$ , определяющие пути превращения олефина.

Известно, что при окислении парафиновых углеводородов возникают олефины, которые, накапливаясь, сами окисляются дальше в том же процессе. В работе [2], на основании изучения окисления олефинов и парафинов в одинаковых условиях сделан вывод о том, что вообще образование кислородсодержащих продуктов в реакции окисления парафиновых углеводородов связано только с дальнейшим окислением сопряженного олефина. Однако недавно с помощью кинетического изотопного метода было прямо показано [3], что кислородсодержащие продукты

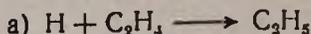
в реакции окисления этана возникают как из сопряженного олефина—этилена, так и непосредственно из исходного углеводорода, минуя стадию образования олефина. Согласно данным [3], чем ниже температура и чем меньше олефина накапливается в процессе окисления этана, тем большая доля продуктов возникает непосредственно из этана.

Ниже обсуждаются некоторые возможные элементарные реакции, которые могут играть определенную роль в механизме окисления олефинов, в частности, этилена.

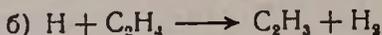
На наш взгляд, в процессе окисления этилена могут образоваться те же радикалы  $C_2H_5$  и соответствующие им перекисные радикалы, что и в процессе окисления этана. В результате оба процесса могут характеризоваться рядом однотипных элементарных реакций, а следовательно, иметь много общего. Действительно, процессы окисления этана и этилена начинают протекать с заметной скоростью примерно при одинаковых температурах и давлениях, и в обоих случаях обнаруживаются одни и те же продукты реакции [1, 2]. Недавно методом ЭПР было установлено, что в реакции окисления этилена [4] так же, как и при окислении этана [5], возникают большие концентрации перекисных радикалов типа  $RO_2$ . Таким образом, естественно предположить, что в этих процессах могут существовать общие каналы превращения, обеспечивающие развитие цепей посредством элементарных реакций одних и тех же радикалов.

Можно показать, что в процессе окисления этилена неизбежно должны образоваться радикалы  $C_2H_5$ , если в системе возникают атомы водорода.

В условиях окисления углеводородов реакция присоединения атома водорода к этилену



должна протекать значительно быстрее, чем реакция отрыва атома водорода от этилена



Это вызвано тем, что константа скорости реакции (а) при этих температурах (300—400°C) в десятки и сотни раз больше константы скорости более легкого элементарного процесса, (в)—реакции отрыва атома водорода от этана [6]



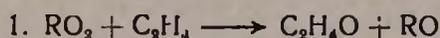
По рекомендованным данным, приведенным в справочнике [6], например, при  $T = 350^\circ C$   $K_a = 0,47 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{сек}$ , а  $K_b = 1,67 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{сек}$ . Между тем, в молекуле этана C—H связь менее прочная (98 ккал/моль), чем в молекуле этилена (106 ккал/моль) [7], поэтому реакция (б) будет протекать труднее, чем реакция (в). Таким образом, реакция (б) должна сильно уступать реакции (а) и в резуль-

тате, если в системе возникают атомы водорода, они приведут к этильным радикалам.

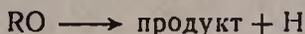
Источником атомов водорода могут стать реакции распада алкоксильных радикалов. Об участии алкоксильных радикалов в процессе окисления этилена может свидетельствовать факт образования спиртов, обнаруживаемых в продуктах реакции. Образование алкоксильных радикалов в реакции окисления этилена должно быть также связано с этильными радикалами, которые перейдут в этилперекисные  $C_2H_5O_2$ , а последние, прореагировав с этиленом, в алкоксильные радикалы



и окиси этилена—одного из основных продуктов реакции окисления этилена. В общем виде эту реакцию можно записать так:

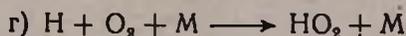


С точки зрения рассматриваемых здесь представлений важно то, что перекисные радикалы, так или иначе, в процессах окисления углеводородов перейдут в алкоксильные радикалы, а последние станут источником атомов водорода



и, следовательно, исходных этильных радикалов по реакции (а).

В отмеченных выше работах [4] было установлено, что с повышением давления в реакции окисления этилена наряду с алкилперекисными радикалами появляются также радикалы  $HO_2$ . Факт образования радикалов  $HO_2$  с повышением давления также может свидетельствовать в пользу возникновения атомов водорода в процессе окисления этилена, т. к. с повышением давления атомы водорода могут переходить в радикалы  $HO_2$  по реакции



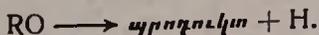
Конечно, все эти вопросы должны быть предметом специальных исследований, однако уже первые экспериментальные данные по радикалам могут быть рассмотрены как серьезный аргумент в пользу рассматриваемого здесь механизма, отличительной чертой которого является то, что он позволяет подойти к проблеме окисления алкенов и алканов с единых позиций.

## ԷՔԻԼԵՆԻ ԳԱԶԱՖԱԶ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՄԵԿԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

### Ա. 2. ՄԱՆԹԱՇՑԱՆ

Աշխատանքում քննարկված են օլեֆինային ածխաջրածինների օքսիդացման պրոցեսներում ազդեկալների առաջացման հնարավոր ունակցիաները: Ցույց է տրված, որ էթիլենի օքսիդացման ընթացքում  $H + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5$

ռեակցիայի հետևանքով հնարավոր է էթիլ ռադիկալի առաջացում: Այն ռադիկալները, որոնք որոշիչ դեր են խաղում պարաֆինային ածխաջրածնի, ասենք էթանի, օքսիդացման պրոցեսում՝ փոխարինվելով  $RO_2$ -պերօքսիդային, ապա  $RO$ -ալկօքսի ռադիկալների, կարող են էթիլենի՝ օլեֆինային ածխաջրածնի, օքսիդացման պրոցեսում նույնպես ապահովել շղթաների զարգացումը և միջանկյալ արգասիքների առաջացումը: Որպես ջրածնի ատոմների գոյացման աղբյուր քննարկված է ալկօքսի ռադիկալների տարալուծման ռեակցիաները՝



## ON THE MECHANISM OF GAS-PHASE OXIDATION OF ETHYLENE

A. H. MANTASHIAN

The possible reactions of radical formation in the oxidation processes of olefinic hydrocarbons have been discussed. It has been shown that probably  $C_2H_5$  radicals are formed as a result of  $H + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5$  reaction during the oxidation of ethylene. Those radicals which play a principal role in the oxidation of ethane, being converted first into the peroxide  $RO_2$  and then into the alkoxy  $RO$  radicals, may also provide the chain propagation and the formation of intermediate products in the oxidation process of ethylene. The decomposition reactions of alkoxy radicals  $RO \rightarrow \text{product} + H$  have been discussed as a source of H-atom formation.

### 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. J. H. Knoch, C. H. J. Wells, Trans. Far. Soc., 59, 2786 (1963); 59 2801 (1963).
3. Р. И. Мошквина, С. С. Поляк, Н. А. Соколова, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 17, 1057 (1976); ДАН СССР, 227, 1401 (1976).
4. С. Д. Арсентьев, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 31, 643, 700 (1978).
5. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниязян, Арм. хим. ж., 31, 49 (1978).
6. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, Справочник, Изд. «Наука», М., 1970.
7. Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев, В. Н. Кондратьев, Ю. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. К. Потапов, Ю. С. Ходеев, Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону, Изд. «Наука», М., 1974.