

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СООТНОШЕНИЕ ПЕРЕКИСНЫХ  
 РАДИКАЛОВ В РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО  
 ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА

С. Д. АРСЕНТЬЕВ и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 III 1979

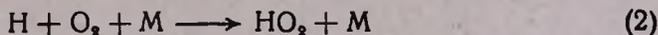
Исследовано влияние давления инертных газов—гелия, углекислого газа и паров воды—на соотношение радикалов  $RO_2$  и  $HO_2$  в реакции окисления этилена при  $440^\circ$ . Показано, что при давлениях реагентов 60—70 тор, когда в реакции фиксируются в основном радикалы  $RO_2$ , увеличение давления в реакторе за счет добавок инертных газов приводит к появлению радикалов  $HO_2$ . Наиболее эффективными оказываются добавки паров воды. Полученные данные свидетельствуют о протекании тримолекулярной реакции  $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$  и говорят в пользу предположения о том, что в процессе окисления этилена возникают атомы водорода.

Рис. 3, библиографические ссылки 7.

Недавно было экспериментально установлено, что в процессах газофазного окисления олефинов [1, 2] и, в частности этилена, возникают перекисные радикалы типа  $RO_2$ . С повышением давления и температуры наряду с этими активными центрами появляются также радикалы  $HO_2$  [2]. В связи с этим было высказано предположение [3], что в ходе окисления этилена могут возникать атомы водорода, которые, взаимодействуя с этиленом, приведут к этильным радикалам



а с повышением давления атомы  $H$  могут переходить в радикалы  $HO_2$  по реакции



В настоящей работе изучено влияние давления инертных газов на соотношение радикалов  $RO_2$  и  $HO_2$  в реакции термического окисления этилена. В качестве инертных разбавителей использовались гелий, углекислый газ и пары воды.

Опыты проводились в статических условиях при  $440^\circ$  в цилиндрическом кварцевом реакторе ( $d=7$  см,  $l=20$  см,  $v=830$  см<sup>3</sup>), предварительно промытом водным раствором HF, а затем обработанном реак-

щей в течение нескольких месяцев до получения воспроизводимых результатов. Реагирующая смесь состояла из этилена и кислорода в соотношении 1 : 1. Этилен брался из баллонов и содержал менее 0,1% примесей. Гелий и  $\text{CO}_2$  вводились в исходную смесь реагирующих газов, а пары воды подавались в реактор непосредственно перед впуском этилен-кислородной смеси.

Для обнаружения радикалов производилось вымораживание части реагирующих газов при температуре жидкого азота [4]. Отбор газов из реактора производился через кварцевую диафрагму с диаметром  $\sim 30$  мм. В экспериментах использовались диафрагмы двух типов — пропускающая только радикалы  $\text{RO}_2$  и пропускающая как радикалы  $\text{RO}_2$ , так и  $\text{HO}_2$ . Ранее было показано [2], что диафрагма, специально обработанная борной кислотой, пропускает радикалы обоих типов. Если же диафрагма того же диаметра просто промыта дистиллированной водой, то радикалы  $\text{HO}_2$  практически не проходят.

Регистрация спектров ЭПР радикалов, вымороженных из зоны реакции, производилась на радиоспектрометре РЭ-1306, обладающем высокой разрешающей способностью. Для улучшения условий стабилизации радикалов к газам, направляемым на вымораживание, после диафрагмы добавлялись подобранные на опыте количества  $\text{CO}_2$  [4]. При использовании  $\text{CO}_2$  в качестве разбавителя углекислый газ после диафрагмы не добавлялся, т. к. его содержание в газах, направляемых на вымораживание, было достаточно высоким.

Путем изменения давления этилен-кислородной смеси в реакторе было найдено пороговое давление, при котором начинают регистрироваться не только радикалы  $\text{RO}_2$ , но и  $\text{HO}_2$ . Это давление составило  $\sim 70$  тор. Если давление в реакторе повышать дальше за счет инертного газа, то появляются также и радикалы  $\text{HO}_2$ . Опыты показали, что при использовании диафрагмы, не пропускающей  $\text{HO}_2$ , добавки He или  $\text{CO}_2$  в реагирующую смесь, а также увеличение количества матрицы, подаваемой на узел вымораживания, не влияют на вид спектра ЭПР вымороженных радикалов. Во всех случаях записывается спектр радикалов  $\text{RO}_2$ , приведенный на рис. 1.

На рис. 2 приводятся спектры, полученные в опытах с добавками  $\text{CO}_2$  при использовании диафрагмы, пропускающей оба типа радикалов. Давление этилен-кислородной смеси составляло 60 тор, а  $\text{CO}_2$  варьировалось в пределах 120—300 тор. По приведенным на рис. 2 результатам видно, как с повышением давления  $\text{CO}_2$  происходит уширение нижней части спектра, а также изменение линий в его верхней части. Такое изменение спектра ЭПР в результате наложения  $\text{HO}_2$  было показано в [2], где специальными опытами производилось дополнительное намораживание радикалов  $\text{HO}_2$  на радикалы  $\text{RO}_2$  в узле вымораживания, расположенном в резонаторе радиоспектрометра ЭПР.

Опыты с использованием гелия в качестве инертного разбавителя дали результаты, аналогичные полученным при использовании  $\text{CO}_2$ . Давление гелия варьировалось в пределах 120—240 тор.

Данные, полученные с добавками  $\text{CO}_2$  и  $\text{He}$ , приводят к выводу, что в результате повышения давления за счет инертного газа в реагирующей системе появляются радикалы  $\text{HO}_2$ .

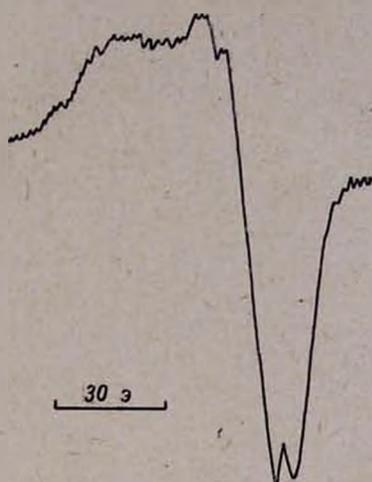


Рис. 1. Спектр ЭПР радикалов, полученный в опытах с диафрагмой, не пропускающей  $\text{HO}_2$ .

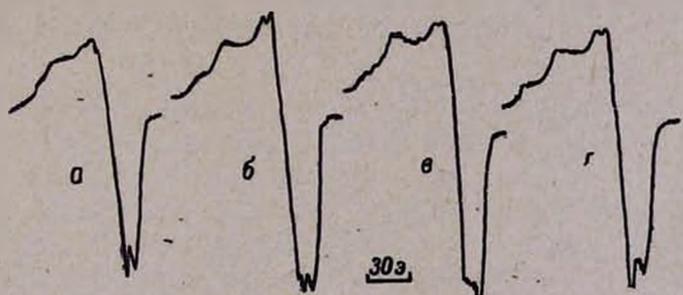


Рис. 2. Спектры ЭПР радикалов, вымороженных из зоны реакции: а — из чистой этилен-кислородной смеси; б, в, г — из смеси с добавками 120, 180, 300 *тор*  $\text{CO}_2$ , соответственно.

Необходимо было проверить, могло ли появление радикалов  $\text{HO}_2$  быть связано с уменьшением гетерогенной гибели этих частиц в результате повышения давления, если предположить, что гибель  $\text{RO}_2$  происходит в кинетической области, а гибель  $\text{HO}_2$  — в диффузионной, или это является в основном результатом усиления реакции (2).

В связи с этим изучалось также влияние паров воды, которые по вязкости мало отличаются от  $\text{CO}_2$  и  $\text{He}$  [6], но являются значительно более эффективной третьей частицей [5] в реакции (2). Как показали опыты, при давлении этилен-кислородной смеси  $\sim 70$  *тор* появление радикалов  $\text{HO}_2$  становится заметным в спектрах ЭПР, если в реаки-

рующую смесь добавить 120—130 *тор* гелия или  $\text{CO}_2$ . Если же в качестве инертного разбавителя используются пары воды, то уже при их давлении менее 25 *тор*, можно видеть изменение спектра (рис. 3), связанное с появлением радикалов  $\text{HO}_2$ .

Применяя пары воды в качестве инертного газа, следовало опасаться отравления поверхности реактора. Однако, как показывают контрольные опыты, они не оказывали заметного влияния на состояние поверхности реактора, что вполне согласуется с данными других исследователей [7].

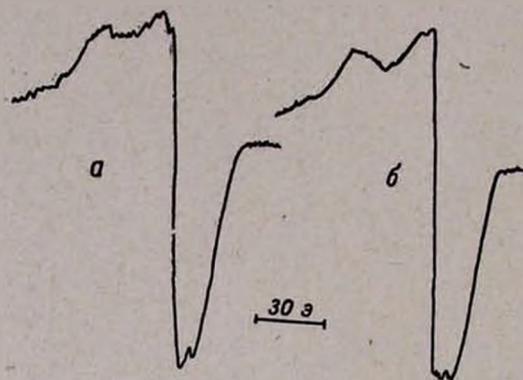


Рис. 3. Спектры ЭПР радикалов, полученные при: *a* — введении воды в матричные газы; *б* — введении 25 *тор* воды непосредственно в реактор.

Изменения в спектрах ЭПР в случае добавления в реагирующую смесь паров воды можно было связать с изменением свойств матрицы радикалов. Для проверки этого обстоятельства проводились опыты с чистой этилен-кислородной смесью при давлении  $\sim 70$  *тор*. Матрица ( $\text{CO}_2$ ) подавалась после диафрагмы и содержала воду в соотношениях, в которых она подавалась непосредственно в реактор. Опыты показали, что при таких количествах воды в матрице вид спектра перекисных радикалов практически не меняется. Следовательно, изменения в спектре, наблюдаемые при подаче воды в реактор, связаны с появлением радикалов  $\text{HO}_2$ .

Таким образом, совокупность полученных результатов показывает, что не только повышение давления реагирующей смеси, но и общего давления в реакторе за счет добавления инертных газов изменяет соотношение концентраций алкилперекисных и гидроперекисных радикалов в реакции термического окисления этилена. При этом действие добавок возрастает пропорционально их эффективности как третьей частицы в тримолекулярной реакции (2).

ՀՆՇՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷԹԻԼԵՆԻ ԹԵՐՄԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ  
ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՒՄ ԱՌԱՋԱՑԱԾ ՊԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ  
ՀԱՐԱՐԵՐԱԿՑՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ս. Դ. ԱՐՍԵՆՏԵՎ Լ Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ

Էթիլենի թերմիկ օքսիդացման ռեակցիայում, երբ  $T=440^{\circ}\text{C}$ , ուսումնասիրված է հինբրտ դազերի՝ հելիումի,  $\text{CO}_2$  և ջրի գոլորշիների, ճնշման ազդեցությունը պերօքսիդային ռադիկալների ( $\text{RO}_2$  և  $\text{HO}_2$ ) հարաբերակցության վրա: Ցույց է տրվել, որ երբ ռեագենտների ճնշումը ռեակտորում 60—70 առ է, ռեակցիայից զրանցվում են հիմնականում  $\text{RO}_2$  ռադիկալներ, իսկ երբ հինբրտ դազերի ավելացմամբ ճնշումը մեծացվում է, սիստեմում սկսում են ի հայտ գալ նաև  $\text{HO}_2$  ռադիկալներ: Ավելի էֆֆեկտիվ է ջրի գոլորշիների ազդեցությունը: Ստացված արդյունքները վկայում են տրիմոլեկուլյար ռեակցիայի  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$  ընթանալուն և խոսում են ի օգուտ այն ենթադրության, որ էթիլենի թերմիկ օքսիդացման ռեակցիայում առաջանում են ջրածնի ատոմներ:

THE PRESSURE INFLUENCE ON THE RATIO OF PEROXIDE  
RADICALS FORMED IN THE REACTION OF ETHYLENE  
THERMIC OXIDATION

S. D. ARSENTYEV and A. H. MANTASHIAN

The influence of pressure on free radical formation during the oxidation processes of ethylene has been studied. The addition of  $\text{CO}_2$  and He to the reaction mixture changes the ratio of  $\text{RO}_2$  to  $\text{HO}_2$  radicals and the concentration of  $\text{HO}_2$  radicals increases. The influence of steam was more effective. These results indicate that the reaction  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$  probably takes place during the oxidation of ethylene with the possible formation of H-atoms.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Д. Арсентьев, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 31, 700 (1978).
2. С. Д. Арсентьев, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 31, 643 (1978).
3. А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 32, 417 (1979).
4. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1975, стр. 36.
5. D. L. Baulch, D. D. Drysdale, D. G. and A. C. Lloyd, Homogeneous Gas Phase Reactions of  $\text{H}_2$ — $\text{O}_2$  Systems, London, 1972, p. 399.
6. Справочник химика, Изд. хим. литературы, М., 1963, стр. 1001.
7. П. В. Зимаков, О. Н. Дымент, Н. А. Богословский, Ф. И. Вайсберг, Ю. Н. Степанов, Н. А. Колчина, Р. Ш. Казарновская, В. А. Соколова, Ю. А. Козлова, Ю. Ц. Вол, Н. А. Шишаков, Окисл этилена, Изд. «Химия», М., 1967, стр. 193.