

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ
БУТАНА В ОБЛАСТИ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО
ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА

Е. А. ПОЛАДЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 XII 1979

Изучены кинетические особенности реакции окисления бутана в области отрицательного температурного коэффициента (ОТК). Установлено, что в этой области падения скорости (350—390°) уменьшаются также скорости накопления всех продуктов, за исключением перекиси водорода. При этом наблюдается увеличение отношения выходов олефинов к выходу кислородсодержащих продуктов. Анализ кинетических данных приводит к выводу что в области ОТК уменьшается также эффективность разветвления в результате конкуренции реакции ацетильных радикалов

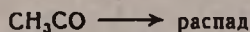
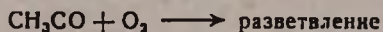
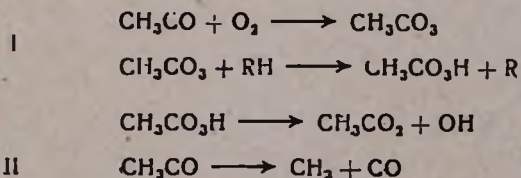


Рис. 3, табл. 1, бабл. ссылок 5.

Как было показано в работе [1], в процессе газозафазного окисления пропана в области отрицательного температурного коэффициента (ОТК) максимальной скорости реакции с повышением температуры уменьшается максимальная концентрация радикалов. Этот факт свидетельствует о том, что уменьшение скорости связано с уменьшением разветвления.

В работе [2] проведено подробное кинетическое исследование реакции окисления пропана и показано, что одной из причин ОТК может быть конкуренция двух процессов с участием ацетильных радикалов.



При низких температурах преобладает первый процесс, являющийся по существу процессом разветвления. С повышением температуры усиливается вторая реакция, следовательно, уменьшается эффективная скорость разветвления. Для проверки этой точки зрения на примере других углеводородов и выявления общих причин, приводящих к явлению ОТК для различных углеводородов, в настоящей работе изучалось термическое окисление *n*-бутана при 350 и 378° в области ОТК, а также при 315° вне области ОТК.

Реакция изучалась в статических условиях в кварцевом цилиндрическом реакторе ($d=6,9$ см, $l=20$ см). Продукты реакции анализировались хроматографически. Методика эксперимента в целом под-

робно описана в [3]. Реагирующая смесь состава $C_4H_{10}:O_2=1:1$ впускалась в реактор при давлении $P_{исх.}=150$ тор. Ранее нами изучалось окисление пропана при более высоких давлениях ($P_{исх.}=250$ тор), однако в случае бутана в этих условиях время реакции сильно сокращается и работать становится неудобно.

При каждой температуре изучалась кинетика накопления промежуточных продуктов реакции, а также кинетика изменения давления в реакторе.

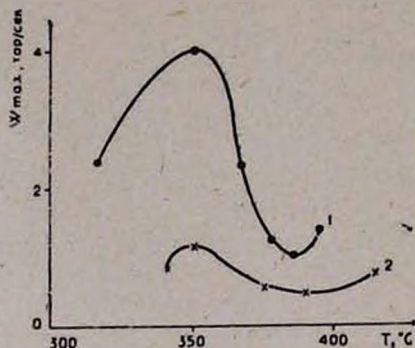
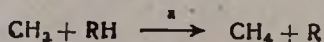


Рис. 1. Кинетические кривые накопления бутана в различных температурах.

На рис. 1 представлены температурные зависимости максимальных скоростей, построенные по изменению давления в реакторе: ΔP для реакции окисления бутана (кр. 1) и пропана (кр. 2) при $P_{исх.}=150$ и 250 тор, соответственно. Как видно, наблюдается полное совпадение области ОТК (350—390°) для окисления обоих углеводородов. При этом скорость окисления бутана больше, несмотря на то, что исходное давление в этом случае было меньше. Можно отметить также, что и уменьшение скорости в области ОТК в этом случае более резкое.

По данным [2], наиболее характерным для области ОТК в случае окисления пропана было уменьшение скорости накопления всех продуктов реакции (за исключением перекиси водорода и метана) симбатно скорости процесса. В области ОТК при этом возрастала скорость накопления метана. Этот факт является серьезным аргументом в пользу предположения о том, что в области ОТК усиливается реакция II, т. е. усиливается генерация радикалов CH_3 . Последние могут взаимодействовать не только с кислородом ($CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O_2$), но и с исходным углеводородом и молекулами промежуточных продуктов, образуя метан.



Максимальные скорости накопления основных промежуточных и конечных продуктов реакции окисления

Бутан ($C_4H_{10} : O_2 = 1 : 1$, $P_{исх.} = 150$ тор)

$T, ^\circ C$	Бутены	CH_2O	H_2O_2	C_2H_4	CH_4	CO	CO_2	CH_3OH	CH_3CHO	Ацетон	Муравьиная кислота	Уксусная кислота
315	1,1	0,34	0,28	0,18	0,116	1,00	0,44	0,24	0,22	0,01		
350	2,5	0,75	0,18	0,22	0,07	1,20	0,40	0,60	0,40	0,02	0,75	0,33
378	1,1	0,56	0,25	0,13	0,06	0,75	0,60	0,16	0,20	0,01	0,22	0,06

Пропан ($C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$, $P_{исх.} = 250$ тор)

$T, ^\circ C$	C_3H_6	CH_2O	H_2O_2	C_2H_4	CH_4	CO	CO_2	CH_3OH	CH_3CHO	Ацетон	$HCOOH$	Уксусная кислота
350	0,35	0,11	0,08	0,14	0,050	1,5	0,13	0,53	0,15	0,012	0,05	0,015
375	0,10	0,05	0,08	0,08	0,075	0,7	0,08	0,05	0,02	0,004	0,03	0,010

В таблице представлены значения максимальных скоростей накопления основных промежуточных и конечных продуктов в реакции окисления бутана, рассчитанные на основании кинетических кривых при 315, 350 и 378°. Для сравнения приводятся также данные, полученные при окислении пропана при 350 и 375°. Как видим, при окислении бутана максимальные скорости накопления всех продуктов, за исключением H_2O_2 , CO_2 и H_2O в области ОТК также уменьшаются симбатно максимальной скорости реакции. Скорости накопления H_2O_2 и CO_2 растут, скорость накопления воды остается постоянной. Однако скорость накопления метана в этом случае не растет с ростом температуры, как это было в случае пропана. Уменьшение скорости накопления метана, возможно, связано с усилением других конкурирующих реакций метильных радикалов. В частности, в процессе окисления бутана могут усиливаться реакции присоединения радикалов CH_3 к олефинам:



Имеющиеся литературные данные по константам скоростей обрыва и присоединения [4] свидетельствуют о том, что реакция (б) в области ОТК в случае окисления бутана, по крайней мере, не должна уступать реакции отрыва (а). Оценка показывает, что если пользоваться экспериментальными данными по накоплению олефина и расхода бутана, то при 350° $W_6/W_1 = 2,25$.

О протекании реакции присоединения радикалов к олефинам в условиях, при которых изучалось окисление бутана, свидетельствуют также кинетические кривые накопления олефинов (рис. 2). Одна из этих кривых проходит через максимум при $T=350^\circ$, т. е. расход олефина более эффективен при этой, а не при более высокой или низкой температуре. Именно при $T=350^\circ$ скорость общего процесса окисления наибольшая и в соответствии с данным [1] концентрация радикалов тоже наибольшая. Поэтому реакции присоединения, уводящие олефины, и в частности реакция (6), в этих условиях должны протекать наиболее эффективно.

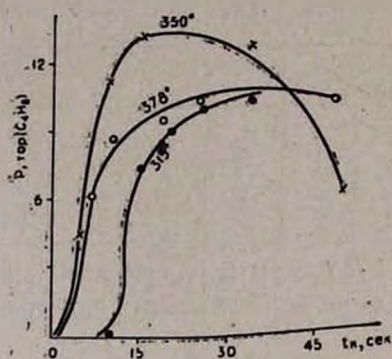


Рис. 2. Температурные зависимости максимальных скоростей при окислении бутана (1) и пропана (2).

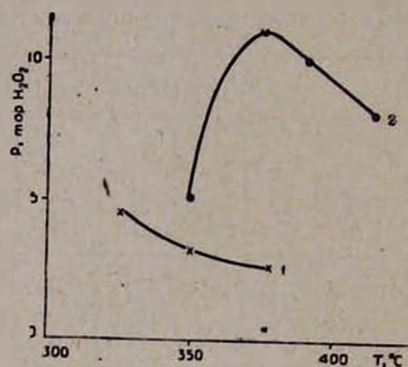
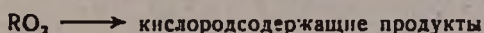
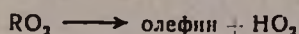


Рис. 3. Изменение максимальных концентраций перекиси водорода в реакции окисления бутана (1) и пропана (2).

Выход другого промежуточного продукта процесса— H_2O_2 , который может быть донором водорода в реакции (а), в случае окисления бутана уменьшается с температурой, а пропана, наоборот, повышается (рис. 3). Отношение выхода олефина к перекиси водорода в процессе окисления бутана выше, чем в процессе окисления пропана. Так, например, $(\text{олефин})_{\text{макс.}}/(H_2O_2)_{\text{макс.}}$ при $T=350^\circ$ составляет 5,4, а при 378° —5,5, тогда как в случае пропана это отношение меньше и равно 3,2 при $T=350^\circ$ и 1,8 при $T=378^\circ$. Эти данные указывают на то, что реакция присоединения (б) в случае окисления бутана должна протекать более эффективно. В процессе окисления бутана в области ОТК скорость накопления H_2O_2 с ростом температуры повышается, в то время как при окислении пропана она остается постоянной. Вместе с тем максимальные концентрации H_2O_2 в случае бутана уменьшаются, а пропана—повышаются. Источником образования H_2O_2 , очевидно, являются радикалы HO_2 , образующиеся по реакции: $RO_2 \rightarrow \text{олефин} + HO_2$. Можно предположить, что при переходе от пропана к бутану, т. е. с увеличением длины углеводородного радикала R облегчается указанная выше реакция образования олефина.

Интересно отметить, что при окислении бутана так же, как и при окислении пропана, в области ОТК с повышением температуры происходит увеличение отношения выхода олефинов к выходу кислородсодержащих продуктов. Так, это отношение при 350° составляет 0,7, а при 378°—1,37, а в случае пропана—0,9 и 1,6 при 350 и 375°, соответственно. Данное обстоятельство говорит в пользу представлений о том, что образование олефинов и кислородсодержащих продуктов связано с конкуренцией двух типов реакций перекисных радикалов:



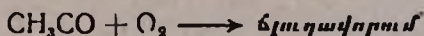
Первая из этих реакций протекает со значительной энергией активации (~ 33 ккал/моль) [5], поэтому с ростом температуры усиливается образование олефинов, что и соответственно должно приводить к ослаблению окислительного направления процесса.

**ԲՈՒՏԱՆԻ ՔԵՐՄԻԿ ՍՔՄԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿ
ՅՈՒՐԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՔԱՑԱՍՍԱԿԱՆ
ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԳՈՐԾԱԿՑԻ ՏԻՐՈՒՅԹՈՒՄ**

Ե. Ա. ՓՈԼԱԴԻԱՆ Ե Ա. Ա. ՄԱՆՔԱՇԻԱՆ

Բուտանի օքսիդացման ռեակցիայում արագության բացասական չեղմամասիճանային գործակցի տիրույթում ուսումնասիրված է կինետիկ վարքը՝ ջուլց է տրված, որ արագության փոքրացման տիրույթում (350—390°) բոլոր արգասիքների (բացի ջրածնի պերօքսիդից) կուտակման արագությունները փոքրանում են: Գտնված է, որ այդ տիրույթում օլեֆինների հարաբերությունը թթվածնավոր արգասիքներին աճում է:

Էքսպերիմենտալ տվյալների քննարկումը ցույց է տվել, որ բացասական չեղմամասիճանային գործակցի տիրույթում փոքրանում է նաև ճյուղավորման էֆեկտիվությունը ացետիլ ռադիկալների ռեակցիաների մրցակցության հետ տևանքով:

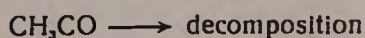


**KINETIC CHARACTERISTICS OF THE THERMIC OXIDATION
REACTION OF BUTANE IN THE NEGATIVE TEMPERATURE
COEFFICIENT REGION**

Ye. A. POLADIAN and A. A. MAN'ASHIAN

The kinetic behaviour of the oxidation reaction of butane has been studied in the region of negative temperature coefficient (NTC).

It has been established that in the region of 350—390°C accumulation rates of all products decrease, except those of hydrogen peroxide. An increase in the ratios of olefine yields of those of oxygen-containing products has been observed. Analysis of kinetic data leads to the conclusion that in the NTC region the branching effectivity decreases as a result of the following competing reaction of acetyl radicals.



Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Манташян, Г. Л. Григорян, А. С. Саакян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 201, 1392 (1972).
2. Е. А. Поладян, А. А. Манташян, Арм хим. ж., 29, 131 (1976).
3. Е. А. Поладян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 28, 160 (1975).
4. В. Н. Кондратьев, Сб «Константы скорости газозфазных реакций», М., Изд. «Наука», 1971.
5. J. Helcklen, International oxidation symposium (original Manuscripts), 1, 343 (1967).