

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Л. АНТОНОВСКИЙ и В. Я. ШТЕРН

**ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ СКОРОСТИ
ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 2 III 1951)

О химической сущности отрицательного температурного коэффициента скорости окисления и трех температурных пределов воспламенения высших углеводородов в литературе имеются только самые общие предположения, сделанные без опытной проверки.

По мнению одних авторов, окисление углеводородов в условиях верхнетемпературной области включает в себя термический распад промежуточных продуктов (по Тоуненду, например, альдегидов) и именно этот распад приводит к верхнетемпературному воспламенению, в нижнетемпературной же области эти промежуточные продукты выживают и, подвергаясь дальнейшему окислению, облегчают воспламенение при низких температурах.

Ряд других авторов рассматривает процесс окисления углеводородов как конкуренцию двух существующих цепных окислительных реакций — разветвленной и простой. При низких температурах превалирует разветвленная реакция, в ходе которой, в противоположность неразветвленной, образуются в качестве стабильных промежуточных продуктов малостойкие соединения (например, типа перекисей). Распад этих соединений определяет разветвленность реакции окисления, и ею объясняется высокая реакционная способность и воспламеняемость углеводородов в нижнетемпературной области. С ростом температуры уменьшается удельный вес разветвленной реакции и как следствие этого при средних температурах падает скорость окисления и прекращается воспламенение. Наконец, дальнейшее повышение температуры ускоряет сосуществующую с самого начала неразветвленную окислительную реакцию, обладающую высокой энергией активации. Это ведет к возобновлению роста скорости, приводящему уже к верхнетемпературному воспламенению.

Целью описанных ниже опытов являлось вскрытие химической сущности явления отрицательного температурного коэффициента скорости окисления пропана и одновременно выявление сходства и отличия в химических процессах, приводящих к его низне- и верхнетемпературному воспламенению.

Опыты были проведены в статических условиях со смесью $C_3H_8 + O_2$. Наличие отрицательного температурного коэффициента скорости ее окисления показано на рис. 1. Был изучен состав такой смеси после проведения в ней окисления при температурах 342, 350, 387 и 420° *

* В условиях нашего эксперимента и при $P_{\text{нац}} = 282$ мм верхняя граница холодногопламенного окисления лежит при 340° , а при $422-425^\circ$ возникает воспламенение. Мы считаем поэтому окисление при 342° близким к низкотемпературному, а при 420° — верхнетемпературным.

и $p_{\text{нач}} = 282$ мм. Применяя описанную ранее ⁽¹⁾ методику анализа, удалось свести полный баланс отобранных проб смеси на С, Н₂ и О₂. При этом оказалось, что при всех исследованных температурах образуются одинаковые промежуточные и конечные вещества. Влияние температуры сказывается только на изменении отношений между обнаруженными компонентами проеагировавшей смеси. Полученные результаты приведены на рис. 2.

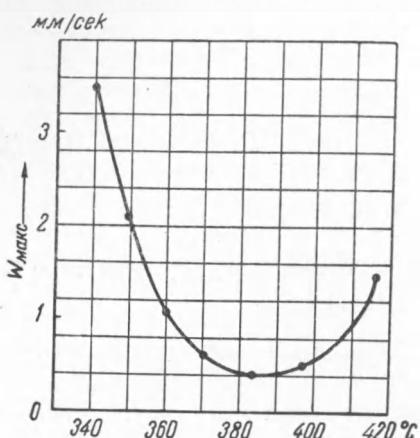


Рис. 1. Зависимость максимальной скорости реакции от температуры для смеси $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$ ($p_{\text{нач}} = 282$ мм)

$n\text{-C}_3\text{H}_7$ (с получением продуктов разветвленным путем, а окисление CH_3OH) — вырожденно-разветвленным путем. Первое из двух существующих направлений реакции (распад $n\text{-C}_3\text{H}_7$) было названо крекинговым, а второе (окисление $n\text{-}$ и изо- C_3H_7) — окислительным. Рассмотрение с этой точки зрения данных рис. 2 приведено в табл. 1.

Таким образом, опыты по изучению химизма окисления пропана при различных температурах привели к установлению значительного роста отношения крекингового направления реакции к окислительному, происходящего при переходе от 342° к 420° (от 0,66 до 2,6 при примерно одинаковом количестве израсходованного пропана). Выше было показано (см. рис. 1), что в этом же интервале температур с повышением их от 340 до 387° наблюдается падение общей скорости реакции, а с дальнейшим увеличением от 387 к 420° — снова рост скорости. Так как, согласно предложенной схеме ⁽¹⁾, крекинг и окисление $n\text{-C}_3\text{H}_7$ протекает по неразветвленному механизму и ускоряется с повышением температуры, то наблюдаемое падение общей скорости в интервале 340 — 387° может быть объяснено затормаживанием разветвленной части окислительного направления реакции, осуществляющейся окислением изо- C_3H_7 . При этом эффект торможения должен

быть принят на основании данных, полученных при изучении окисления смеси $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$, что образование при этом C_3H_6 , C_2H_4 , CH_4 и H_2 является результатом прямого распада первичных пропиловых радикалов ($n\text{-C}_3\text{H}_7$), получение же кислородсодержащих продуктов — HCHO , CH_3OH , CH_3CHO , HCOOH , CO , CO_2 и др. — следствием окисления как первичных, так и вторичных пропиловых радикалов ($n\text{-C}_3\text{H}_7$ и изо- C_3H_7). При этом распад и окисление крекинга и HCHO протекает неизо- C_3H_7 (с получением CH_3CHO и

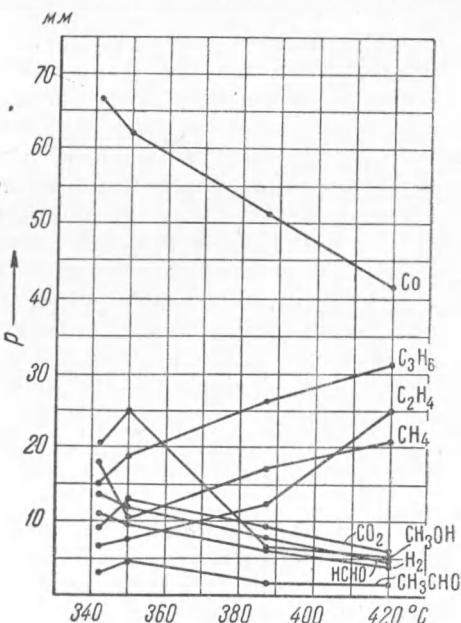


Рис. 2

Таблица 1

Окисление смеси $C_3H_8 + O_2$ при разных температурах и $p_{\text{нач}} = 282$ мм

Т-ра в град.	Колич. C_3H_8 , ушедшее на образование продуктов крекинга в конце реакции (в мм)	Колич. C_3H_8 , ушедшее на образование продуктов окисления в конце реакции (в мм)	Отношение C_3H_8 , ушедшего в крекинг, к C_3H_8 , ушедшему в окисление (конце реакции)
342	26	39,6	0,66
350	26,6	40,8	0,65
387	41,3	25,8	1,6
420	52,3	20	2,6

быть достаточно сильным, чтобы стать доминирующим. Последующий же рост общей скорости в интервале 387—420° объясняется в таком случае преобладающей ролью при этих температурах крекингового направления реакции.

Торможение разветвленной части окислительного направления реакции естественнее всего объяснить сокращением процесса разветвления. Поэтому мы предположили, что уксусный альдегид, который, как уже было показано (1, 2), обусловливает при окислении пропана и пропилена вырожденное разветвление цепей, по мере повышения температуры выше 340° все более теряет эту свою способность к ускорению реакции. Для проверки такого предположения была снята кинетика окисления чистой смеси $C_3H_8 + O_2$ и этой же смеси с добавкой 1,9 мм CH_3CHO при температурах 350, 387 и 420° и при одинаковом $p_{\text{нач}} = 282$ мм*. Определенное в результате этих опытов влияние добавки уксусного альдегида на максимальную скорость реакции показано на рис. 3. Как видим, влияние это, очень значительное при 350°, становится незаметным уже при 387°. Отсюда следует, что с повышением температуры сверх 340° способность уксусного альдегида вызывать разветвление действительно становится все менее выраженной.

Таким образом, можно считать подтвержденным, что отрицательный температурный коэффициент будет наблюдаться в том интервале температур, в котором с повышением температуры затухание разветвленной части окислительного направления реакции доминирует над увеличением скорости и неразветвленной части окисления и всего крекингового направления реакции.

Экспериментальный факт падения разветвляющего действия CH_3CHO дает возможность дополнительной проверки предложенного механизма окисления пропана (1). Для этого необходимо на основе полученных в настоящей работе данных по окислению C_3H_8 при температурах

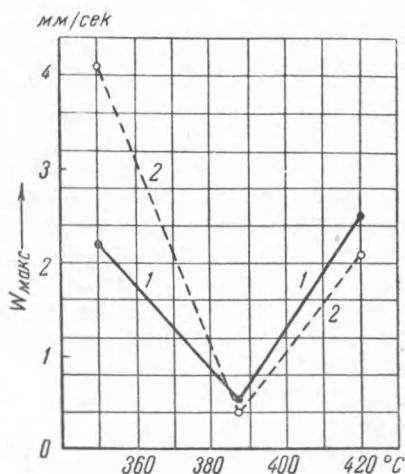


Рис. 3. Зависимость максимальной скорости реакции от температуры для смеси $C_3H_8 + O_2$ (кривая 1) при добавке 1,9 мм CH_3CHO (кривая 2)

* Максимально накапливающееся количество CH_3CHO в ходе окисления чистой смеси $C_3H_8 + O_2$ при 350° — 4,5 мм, при 387° — 1,8 мм, при 420° — 1,6 мм (при одинаковом $p_{\text{нач}} = 282$ мм).

342, 350, 387 и 420° (см. рис. 2) найти образующиеся в этих условиях истинные (т. е. без учета их дальнейшего окисления) количества CH_3CHO , CH_3OH и HCHO . Применив соответствующий путь расчета истинных количеств этих продуктов реакции, приведенный в сообщении⁽¹⁾, мы получили данные табл. 2, из которых следует, что с повышением температуры резко уменьшается образование CH_3CHO и CH_3OH и мало меняется количество образующегося HCHO . Такой результат получает естественное объяснение в случае, если с ростом температуры происходит затухание разветвленного характера окислительной реакции, в ходе которой и образуются CH_3CHO и CH_3OH , или, другими словами, если происходит падение разветвляющей способности CH_3CHO .

Таблица 2

Окисление смеси $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$;
 $p_{\text{нач}} = 282$ мм

Т-ра в град.	Истинные количества, образующиеся в конце реакции (в мм)		
	HCHO	CH_3CHO	CH_3OH
342	56	20	20
350	48	25	25
387	57	6,5	6,5
420	50	4,5	4,5

венно поэтому предположить, что именно эта разветвленная смесь при соответствующих давлениях к нижнетемпературному воспламенению, имеющему таким образом цепную природу. С ростом температуры, во-первых, увеличивается количество образующихся $n\text{-C}_3\text{H}_7$ и, следовательно, растет удельный вес крекинга и неразветвленной части окисления и, во-вторых, окисление изо- C_3H_7 теряет свой разветвленный характер. Такая неразветвленная природа обоих существующих направлений реакции — крекинга $n\text{-C}_3\text{H}_7$ и окисления $n\text{-}$ и изо- C_3H_7 — заранее определяет тепловую природу воспламенения, возникающего в верхнетемпературной области. При этом эндотермический характер крекингового процесса заставляет предположить, что к такому верхнетемпературному тепловому воспламенению приводит окислительная часть реакции.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Черняк и В. Штерн, ДАН, 78, № 1 (1951). ² В. Штерн и С. Поляк, ДАН, 66, 235 (1949).