

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Я. ШТЕРН и С. С. ПОЛЯК

МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 8 V 1952)

В 1949 г. нами были опубликованы ⁽¹⁾ количественные результаты химического исследования верхнетемпературного и холоднопламенного окисления смеси $C_3H_6 + O_2$. На основе этих данных мы попытались свести по всему ходу реакции баланс на С, H_2 и O_2 . Как видно из табл. 1, для верхнетемпературного окисления баланс сводится с достаточной точностью. При этом оказывается, что на всем протяжении реакции количество получающейся воды в мм рт. ст. (единственного продукта, определяемого не анализом, а по разности, из баланса) равно сумме $CO + CO_2$. В холоднопламенном окислении (см. табл. 2) получено несоответствие между количествами углерода, сгоревшего и найденного в продуктах реакции, растущее с ростом глубины превращения. Это ускользание от анализа некоторого количества углерода мы объясняем полимеризацией формальдегида, идущей в холоднопламенном окислении. Ее учет приводит к тому же самому равенству количеств воды и суммы $CO + CO_2$, которое было констатировано для верхнетемпературной реакции.

Таблица 1

Баланс в мм на С, O_2 и H_2 по ходу верхнетемпературного окисления смеси $C_3H_6 + O_2$ ($T = 370^\circ C$; $P_{нач} = 220$ мм, $\tau^* = 2$ мин. 35 сек.)

Момент реакции в сек. после вброса смеси в реакп. сосуд	С			O_2			H_2			CO + CO ₂
	израсходовано	найденно в образцовых веществах	остаток	израсходовано	найденно в образцовых веществах	остаток	израсходовано	найденно в образцовых веществах	остаток	
190	57	52,5	4,5	32,5	23,55	8,95	57	35,5	21,5	17,2
191,5	61,5	57,25	4,25	35	25,4	9,6	61,5	39	22,5	18,9
195	98,1	92,9	5,2	56	41,6	14,4	98,1	65,4	32,7	28,7
197,5	105	102,3	2,7	62	45,8	16,2	105	70,4	34,6	33
202	120	114	6	75	49,7	25,3	120	73,7	46,3	41
207,5	135	135,9	—	89,6	59,4	30,2	135	80,5	54,5	53,4
215	153	146,6	6,4	95,5	64,5	31	153	83,5	69,5	63,1

* Период индукции.

Сравнение результатов холоднопламенного и верхнетемпературного окисления пропилена приводит, как было показано ⁽¹⁾, к заключению о значительном сходстве в химических процессах в обеих температурных областях. Помимо приведенных в предыдущем сообщении, чрезвычайно важным доказательством этого является то, что в обеих температурных областях по всему ходу реакции на одно и то же количество израсходованного пропилена расходуются одинаковые количества кислорода.

Опорные пункты, положенные в основу схемы, следующие:

1. Установленное близкое сходство химических процессов холодно-пламенного и верхнетемпературного окисления является отражением одинакового для обеих температурных областей радикально-цепного механизма*.

2. Процесс окисления C_3H_6 на всем своем протяжении сводится к его переводу в C_2H_4 , $HCHO$, CH_3CHO и последующему окислению альдегидов в CO , CO_2 и H_2O .

3. $HCHO$, образующийся в реакции, не является продуктом деградации CH_3CHO . Это следует из того, что, как показано специальными опытами, прибавление CH_3CHO к исходной пропиленокислородной смеси не приводит к увеличению количества накапливающегося $HCHO$.

4. Дальнейшее окисление альдегидов протекает по суммарным уравнениям:



5. Сумма образующихся количеств $CO + CO_2$ равна на всем протяжении реакции количеству образующейся воды.

6. CH_3CHO является веществом, обуславливающим вырожденно-разветвленный характер окисления.

Схема окисления

- | | |
|--|---|
| 0. $C_3H_6 + O_2 \rightarrow \dot{C}_3H_5 + HO_2$ | 6. $H\dot{C}O + C_3H_6 \rightarrow HCHO + \dot{C}_3H_5$ |
| 1. $\dot{C}_3H_5 + O_2 \rightarrow C_3H_5O\dot{O}$ | 7. $\dot{C}H = CH_2 + C_3H_6 \rightarrow C_2H_4 + \dot{C}_3H_5$ |
| 2. $C_3H_5O\dot{O} \rightarrow HCHO + \dot{C}H_2CHO$ | 8. $CH_3CHO + O_2 \rightarrow \dot{C}H_2CHO + HO_2$ |
| 3. $\dot{C}H_2CHO + C_3H_6 \rightarrow \dot{C}_3H_5 + CH_3CHO$ | 9. $2 HCHO + O_2 \rightarrow$ конечные продукты |
| 4. $C_3H_5O\dot{O} \rightarrow H_2O + CO + \dot{C}H = CH_2$ | 10. $2 CH_3CHO + O_2 \rightarrow$ конечные продукты |
| 5. $\dot{C}H = CH_2 + O_2 \rightarrow HCHO + H\dot{C}O$ | 11. $C_3H_5O\dot{O} \rightarrow$ обрыв |

На начальных стадиях окисления C_3H_6 , когда обнаруживаются только следы CO и CO_2 , можно считать, что практически все образующееся количество альдегидов охватывается анализом. Для верхнетемпературного окисления C_3H_6 через 165 сек. после вброса смеси в реакционный сосуд найдено: $HCHO$ 4,03 мм, CH_3CHO 2,3 мм, C_2H_4 0,7 мм, CO и CO_2 следы. В холоднопламенном окислении C_3H_6 через 25 мин. после вброса смеси в реакционный сосуд найдено: $HCHO$ 7,1 мм, CH_3CHO 3,9 мм, C_2H_4 1,2 мм, CO и CO_2 следы. Отсюда следует, что на начальных стадиях реакции: а) отношение истинно образовавшихся количеств $HCHO$ к CH_3CHO близко к 2 и б) отношение количества образовавшегося C_2H_4 к истинно образовавшемуся $HCHO$ близко к $\frac{1}{5}$.

Примем скорость 1-й реакции схемы за 1, тогда скорость 2-й будет α , 4-й $1 - \alpha$, 5-й $(1 - \alpha)\beta$ и 7-й $(1 - \alpha)(1 - \beta)$, где $\alpha < 1$ и $\beta < 1$. В этих обозначениях для количеств истинно образующихся продуктов (т. е. без учета их дальнейшего окисления) из схемы получаем:

$$CH_3CHO = \alpha; \tag{1}$$

$$HCHO = \alpha + 2(1 - \alpha)\beta; \tag{2}$$

$$C_2H_4 = (1 - \alpha)(1 - \beta). \tag{3}$$

* Холоднопламенная вспышка, являющаяся побочным и незначительным процессом в общей реакции окисления, в этой схеме не отражена.

Тогда для начальной стадии реакции

$$\frac{\text{НСНО}}{\text{СН}_3\text{СНО}} = \frac{\alpha + 2(1 - \alpha)\beta}{\alpha} = 2,$$

$$\frac{\text{С}_2\text{Н}_4}{\text{НСНО}} = \frac{(1 - \alpha)(1 - \beta)}{\alpha + 2(1 - \alpha)\beta} = 1/5,$$

откуда $\alpha = 0,525$ и $\beta = 0,55$.

Так как α определяет соотношение двух мономолекулярных процессов с одним и тем же радикалом $\text{С}_3\text{Н}_5\text{ОО}$ (реакции 2 и 4), то оно остается неизменным на всем протяжении реакции.

Из схемы получаем, что

$$\beta = \frac{k_5(\text{С}_2\text{Н}_3)(\text{О}_2)}{k_5(\text{С}_2\text{Н}_3)(\text{О}_2) + k_7(\text{С}_2\text{Н}_3)(\text{С}_3\text{Н}_6)} = \frac{1}{1 + \frac{k_7}{k_5} \frac{(\text{С}_3\text{Н}_6)}{(\text{О}_2)}} \quad (4)$$

Таким образом, значения β зависят от отношения $(\text{С}_3\text{Н}_6)/(\text{О}_2)$, которое меняется от 1,02 до 4,57 и от 1,1 до 6,6 в конце реакции в верхнетемпературной и холоднопламенной областях, соответственно.

Подставляя в уравнение (4) значения β , $\text{С}_3\text{Н}_6$ и О_2 для момента реакции, равного 165 сек. в верхнетемпературной и 25 мин. в холоднопламенной области, находим отношение k_7/k_5 . Из аналитических данных $(\text{С}_3\text{Н}_6)/(\text{О}_2)$ по ходу процесса и найденного нами отношения k_7/k_5 определяем β для любого момента реакции.

Зная α и β и количество израсходованного пропилена, можно, пользуясь выражениями (1) и (2), определить истинные количества формальдегида и ацетальдегида.

Вычитая из них аналитически определенные количества альдегидов, находим количества альдегидов подвергшихся окислению, т. е. количество образовавшегося при этом СО и СО_2 . Кроме того, СО , получающееся по реакции (4), определяется как сумма

$$1/2 [(\text{НСНО}_{\text{ист}}) - (\text{СН}_3\text{СНО}_{\text{ист}})] + (\text{С}_2\text{Н}_4).$$

Таблица 2

Баланс в мм на С , О_2 и Н_2 по ходу холоднопламенного окисления смеси $\text{С}_3\text{Н}_6 + \text{О}_2$ ($T = 300^\circ$; $R_{\text{нач}} = 320$ мм, $\tau = 30$ мин. 46,5 сек.) (случай трех холодных пламен)

Момент реакции	C				O ₂				H ₂				CO + CO ₂	
	израсходовано	найдено в об-разовавш. веществах	разность	ушло на полимеризацию	остаток после учета полимеризации	израсходовано	найдено в об-разовавш. веществах	ушло на полимеризацию	остаток	израсходовано	найдено в об-разовавш. веществах	ушло на полимеризацию		остаток
30 мин. 40,5 сек.	72	67,2	4,8	3	1,8	43	30,5	1,5	11,0	72	46,05	3	23	21,9
Конец τ (перед 1-м хол. пламен.)	93	85,8	7,2	4,8	2,4	53	37,6	2,4	13,0	93	61,4	4,8	26,8	25,4
Конец 1-го хол. пламени	105	97,1	7,9	5,2	2,7	62,5	44,9	2,6	15,9	105	64,5	5,2	35,3	33,7
Перед 2-м хол. пламенем	111	100	11	8,2	2,8	68,5	45	4,1	19,4	111	62,8	8,2	40	38,3
Конец 2-го хол. пламени	126	109,7	16,3	12,8	3,5	78	49,3	6,4	22,3	126	65,7	12,8	47,5	44,8
Перед 3-м хол. пламенем	144	118,7	25,3	21,5	3,8	91,5	54,75	10,75	26	144	69,1	21,5	53,4	50,7
Конец 3-го хол. пламени	171	131,5	39,5	35	4,5	110,5	60,75	17,5	32,25	171	67,5	35	68,5	63
Конец реакции	213	168,6	44,4	39	5,4	144	82,13	19,5	42,37	213	75,5	39	98,5	93,4

Таблица 3

Сравнение количеств ($\text{CO} + \text{CO}_2$), рассчитанных по схеме с аналитически найденными по ходу окисления смеси $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ (количества веществ в мм)

Момент реакции	β *	$\frac{\text{C}_2\text{H}_4}{\text{O}_2}$	C_2H_4 израс- ход.	Аналитически найденные			Истинно образующиеся		НСНО , ушедший в полимеризацию	$\text{CO} + \text{CO}_2$	
				CH_3CHO	НСНО	C_2H_4	CH_3CHO	НСНО		расч. по схеме	аналитич. найд.
Верхнетемпературная область ($T = 370^\circ$; $P_{\text{нач}} = 220$ мм; $\alpha = 0,525$)											
165 сек.	0,55	1,02	3,5	2,3	4,03	0,7	—	—	—	—	—
190 "	0,515	1,18	19,0	7,1	12	3,0	10,0	20,1	—	21,9	17,2
191,5 "	0,511	1,2	20,5	7,1	14,85	3,5	10,75	21,6	—	21,2	18,9
195 "	0,463	1,45	32,7	12,3	25,6	4,8	17,2	33,5	—	30,6	28,7
197,5 "	0,422	1,59	35	12,5	27,2	6	18,4	35,7	—	35	33
202 "	0,378	2,06	40	12,3	28	8	21,0	40,2	—	47,2	41
207,5 "	0,268	3,46	45	13	28,5	10	23,6	44,35	—	57,3	53,4
215 "	0,214	4,57	51	13,5	28,8	10,7	26,7	46,4	—	68,1	63,1

Холоднопламенная область ($T = 300^\circ$; $P_{\text{нач}} = 320$ мм; $\alpha = 0,525$)

30 м. 16,5 с.	0,545	1,1	19	6,0	14,1	2,5	9,95	19,6	—	—	—
30 м. 40,5 с.	0,53	1,16	24	9	19	3,75	12,6	24,7	3,0	19,8	21,9
Конец τ **	0,52	1,21	31	12	25	4,8	16,2	32,0	4,8	23,3	25,4
Конец 1-го хол. пламени	0,505	1,29	35	12,3	26	5,3	18,3	36,0	5,2	30,9	33,7
Перед 2-м хол. пламенем	0,49	1,35	37	10,5	24	7,2	19,4	38	8,2	40,1	38,3
Конец 2-го хол. пламени	0,475	1,46	42	11,1	24,6	7,9	22	42,9	12,8	45,6	44,8
Перед 3-м хол. пламенем	0,44	1,67	48	11,6	25,5	8,3	25,2	48,6	21,5	48,8	50,7
Конец 3-го хол. пламени	0,38	2,15	57	11,0	24,0	9,0	30	56,9	35	60,5	63
Конец реакции	0,167	6,6	71	12,3	27,4	9,8	37,2	67,8	39	76,3	93,4

* При расчетах истинных количеств НСНО мы пользовались для каждого момента времени средними значениями β .

** Конец периода индукции, т. е. момент возникновения 1-го холодного пламени.

В табл. 3 приведены результаты подобных расчетов в верхнетемпературной и холоднопламенной областях. Как мы видим, рассчитанные количества CO хорошо совпадают с аналитически определенными количествами $\text{CO} + \text{CO}_2$, что является подтверждением предложенного цепного механизма.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
28 III 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Я. Штерн и С. С. Поляк, ДАН, 65, № 3, 311 (1949). ² В. Я. Штерн и С. С. Поляк, ДАН, 66, № 2, 235 (1949).