

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. В. ФОК и А. Б. НАЛБАНДЯН

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ  
ПРОПАНА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 31 XII 1952)

Реакция при высоких температурах (100—300°) проводилась в кварцевых сосудах диаметром 3 и 4 см. Была использована смесь пропана с кислородом, содержащая 50% пропана, кроме опытов, связанных с изучением влияния состава смеси. Давление смеси во всех опытах было равно 50 мм рт. ст. Выход продуктов всюду рассчитан на молекулу, содержащую три атома углерода. С повышением температуры в продуктах реакции, наряду с гидроперекисью изопропила (1, 2), появляются также и другие продукты (см. рис. 1).

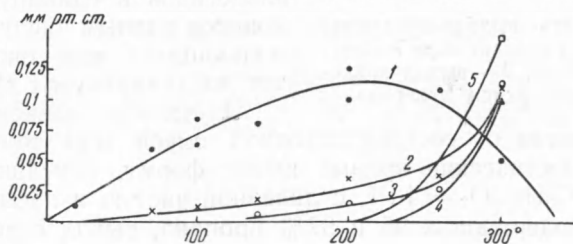


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов реакции от температуры при  $T_k = 30$  сек. 1 — выход перекисей, 2 — выход ацетальдегида, 3 — выход формальдегида, 4 — выход ацетона, 5 — выход окиси углерода

Так, при 100° в продуктах реакции присутствует ацетальдегид, идентифицированный при помощи реакции его с димедоном с последующим определением точки плавления полученных звездообразных кристаллов, характерных для ацетдимедона. При повышении температуры до 200° в продуктах реакции, наряду с перекисью и ацетальдегидом, появляется формальдегид в количестве, примерно равном количеству ацетальдегида. С дальнейшим повышением температуры отношение формальдегида к ацетальдегиду растет. При 300° среди продуктов реакции появляется ацетон, а также продукт более глубокого окисления пропана — окись углерода. В исследованном интервале температур в продуктах реакции не было обнаружено этана, заметных количеств водорода, непредельных углеводородов, а также углеводородов с содержанием углеродных атомов больше трех.

Кривые зависимости выхода перекиси и альдегидов от времени контакта при температуре 100° приводились нами в предыдущем сообщении (1). При временах контакта до 30 сек. выход перекиси и альдегидов

увеличивается линейно с увеличением времени контакта  $t$ , затем перестает зависеть от  $t$ . То же наблюдается для  $T = 200^\circ$ .

Соотношение между продуктами реакции не меняется со временем.

Отсутствие газовых продуктов при температурах  $100\text{--}200^\circ$  указывает на то, что при этих температурах не происходит ни распада, ни окисления кислородсодержащих продуктов. Поэтому область насыщения в этих случаях может быть объяснена, так же как и в случае реакции при комнатной температуре <sup>(2)</sup>, узодом атомов ртути из зоны реакции из-за побочной реакции перекиси с ртутью.

При  $T = 300^\circ$  выходы как перекиси, так и альдегидов вначале растут линейно со временем, затем достигают насыщения (рис. 2). Однако, поскольку наблюдается непрерывный рост газовых продуктов, насыщение при этой температуре нельзя объяснить прекращением зарождения

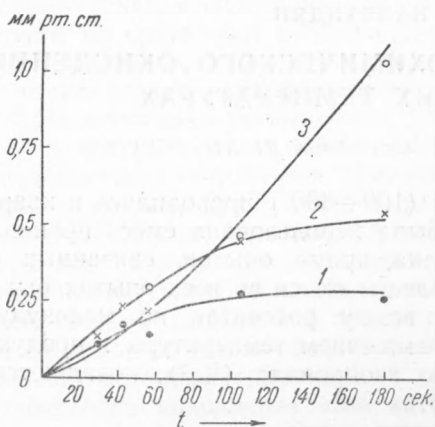


Рис. 2. Зависимость выхода продуктов реакции от времени контакта при  $T=300^\circ$ . 1 — выход перекиси, 2 — выход альдегидов. 3 — выход окиси углерода

благодаря уводу ртути из зоны реакции. Подтверждением сказанному может служить отсутствие заметного осадка ртути на выходе газа из реактора, обычно наблюдавшегося при низких температурах. Повидимому, при температурах  $300^\circ$  и выше окись ртути разлагается по реакции  $HgO = Hg + O$ .

Область насыщения при температуре  $300^\circ$  связана с установлением динамического равновесия: число образующихся молекул перекиси и альдегидов в единицу времени становится равным числу молекул, распадающихся или окисляющихся за тот же промежуток времени.

Изучалась зависимость выхода продуктов реакции от состава исходной смеси при температуре  $300^\circ$ . Полученные кинетические кривые имеют форму, описанную выше для смеси состава  $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$ , с линейной частью и насыщением.

В смесях, содержащих 95 и 97% пропана, выход перекиси и альдегидов в зависимости от времени контакта проходит через максимум. Положение максимума сдвинуто тем больше в сторону малых  $t$ , чем больше пропана в смеси. Как и при комнатной температуре, скорость реакции не зависит от концентрации кислорода в смеси.

При температуре  $200^\circ$  была изучена реакция при сравнительно малых временах контакта (меньше 2 сек.) в сосуде, состоящем из 4 параллельных трубок диаметром около 4 мм каждая.

Эти исследования показали, что с уменьшением времени контакта отношение количества образовавшейся гидроперекиси изопронила к альдегидам растет. Лишь при  $t \cong 2,5$  сек. выходы этих продуктов становятся равными. При больших временах контакта наблюдается, как и в случае широких сосудов, линейный рост продуктов реакции от времени.

При высоких температурах была изучена зависимость скорости образования перекиси и альдегидов от интенсивности света и разбавления реагирующей смеси инертным газом. Как показали эти опыты, скорость образования перекиси и альдегидов является, так же как и при комнатной температуре, линейной функцией от интенсивности света. Разбавление реагирующей смеси инертным газом не влияет на скорость реакции.

Данные, полученные при высокотемпературном окислении пропана, позволяют сделать следующие выводы относительно механизма протекающей реакции в этих условиях.

1. Ведущими активными центрами реакции фотохимического окисления пропана при высоких температурах, так же как и при комнатной, являются перекисные радикалы.

2. Прямая пропорциональность между интенсивностью света и скоростью реакции указывает на то, что активные центры — перекисные радикалы гибнут, главным образом, на стенках реакционного сосуда.

3. Отсутствие влияния на скорость реакции разбавления реагирующей смеси инертным газом показывает, что перекисные радикалы погибают на стенках с малой вероятностью и, следовательно, реакция протекает в кинетической области.

Ввиду этого следует ожидать сильную зависимость скорости реакции от состояния стенок реакционного сосуда.

Судя по полученным экспериментальным данным по зависимости выхода перекиси и альдегидов от времени контакта, при высоких температурах альдегиды и перекиси образуются параллельно и независимо друг от друга: перекиси по механизму, описанному нами в предыдущих работах (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>), а альдегиды — в результате распада перекисного радикала, в согласии с работами В. Я. Штерна (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>).

Правда, этому выводу противоречат данные, полученные нами в реакторе с малым диаметром и при малых временах контакта ( $t < 2,5$  сек.). Однако это противоречие может оказаться кажущимся, если предположить, что при этих временах контакта перекисные радикалы выносятся из зоны реакции и реагируют в холодных частях, образуя добавочное количество перекисных соединений, соизмеримое с тем количеством, которое образуется в сосуде.

Поступило  
27 XII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. В. Фок, А. Б. Налбандян, ДАН, 85, 1093 (1952). <sup>2</sup> Н. В. Фок, А. Б. Налбандян, ДАН, 86, 589 (1952). <sup>3</sup> А. Б. Налбандян, ДАН, 66, 413 (1949). <sup>4</sup> В. Я. Штерн, С. С. Поляк, ДАН, 85, 161 (1952). <sup>5</sup> Н. Я. Черняк, В. Я. Штерн, ДАН, 78, 91 (1951).