

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. С. ПОЛЯК и В. Я. ШТЕРН

К ВОПРОСУ О РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОЙ СХЕМЕ ОКИСЛЕНИЯ
ПРОПИЛЕНА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 10 II 1954)

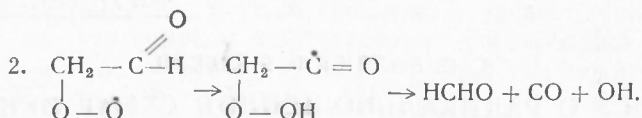
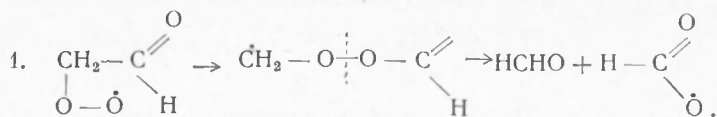
Как было показано ранее на примере окисления пропилена (¹, ²) и пропана (³), сведение баланса по продуктам на всем протяжении этих процессов накладывает количественные ограничения на предлагаемые радикально-цепные схемы и дает возможность вычислить по ним количества конечных продуктов. Количественный характер такой схемы позволяет определить также и то, какие атомы углерода исходной молекулы углеводорода и в каком соотношении участвуют в образовании тех или иных продуктов реакции. Так как, однако, обычными аналитическими методами, которыми мы пользовались для определения состава реагирующей углеводородно-кислородной смеси, невозможно установить, из каких частей исходной молекулы углеводорода образованы анализируемые продукты, то наложить соответствующее количественное ограничение на составляемую схему мы не могли.

Уже после опубликования нами схемы окисления пропилена появилась работа А. Ф. Луковникова и М. Б. Неймана (⁴), исследовавших верхнетемпературное окисление этого углеводорода при помощи радиоуглерода (окислению был подвергнут 2-С¹⁴-пропен). Использование метода меченых атомов позволило им установить, что: 1) 96% формальдегида образуется из крайних атомов и лишь 4% из среднего углеродного атома молекулы пропилена; 2) 30% СО и 40% СО₂ образуются из среднего атома углерода молекулы пропилена. Таким образом, помимо тех количественных ограничений, которые были сформулированы нами в результате изучения окисления пропилена и которым удовлетворяла предложенная радикально-цепная схема, появились еще два новых, указанных выше.

Согласно нашей схеме, образующийся из пропилена аллильный радикал C_3H_5 присоединяет O_2 , превращаясь в перекисный радикал C_3H_5OO . Этот последний распадается по двум путям: на первом пути образуются $HCNO$ и радикал CH_2CHO (k_2), на втором CO , H_2O и радикал $CH=CH_2$. В схеме далее предполагалось, что все количество CH_2CHO целиком превращается в CH_3CHO (взаимодействием с C_3H_6), а радикалы $CH=CH_2$ частично превращаются в C_2H_4 (взаимодействием с C_3H_6), а частично подвергаются окислению, давая из одного $CH=CH_2$ две молекулы $HCNO$ (k_5 и k_6). Образующиеся альдегиды частично подвергаются дальнейшему окислению.

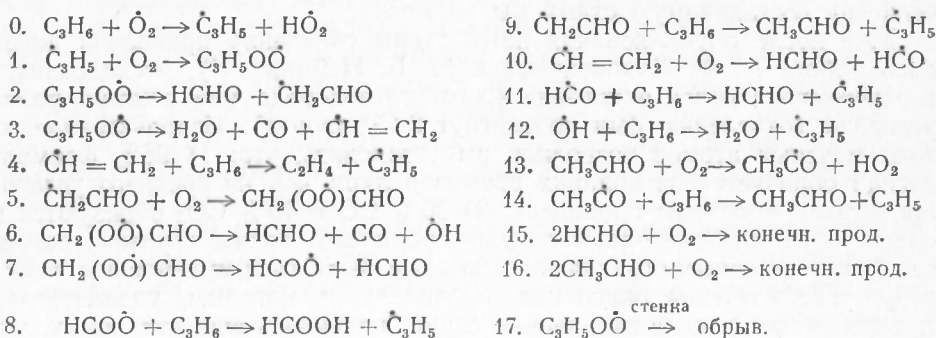
Сопоставление наших результатов анализа продуктов окисления с этой схемой приводит к следующему соотношению скоростей элементарных реакций, в которых образуется формальдегид: $w_5 = w_6 = 0,5 w_2$. Отсюда следует, что, согласно схеме, из среднего углеродного атома пропилена образуется 25% $HCNO$, а не 4%, как этого требует работа (⁴).

Относительно небольшое изменение схемы, однако, приводит к удовлетворению и этого нового ограничения. Для этого достаточно ввести в схему, помимо имеющегося взаимодействия CH_2CHO с C_3H_6 (с образованием CH_3CHO), еще и его окисление с последующей изомеризацией и распадом, которые могут происходить по двум путям:



В первом случае изомеризация заключается в атаке свободной валентностью атома кислорода $\text{C}-\text{C}$ -связи. Распад такого изомеризованного радикала дает НСНО и радикал муравьиной кислоты, превращающийся далее в НСООН . Изомеризация сопровождается выделением ~ 20 ккал/моль, а распад — выделением ~ 25 ккал/моль. Во втором случае изомеризация заключается в атаке свободной валентностью атома кислорода $\text{C}-\text{H}$ -связи*. Распад изомеризованного радикала приводит к образованию НСНО , СО и ОН . Последний превращается в H_2O , так что установленное нами равенство количеств $(\text{СО} + \text{СО}_2)$ и H_2O остается ненарушенным. Второй путь также энергетически возможен, так как изомеризация связана с выделением ~ 25 ккал/моль а распад ~ 5 ккал/моль.

Измененная таким образом схема окисления C_3H_6 приобретает следующий вид:



В этой схеме удельный вес реакций 10 и 11 (в старой схеме они обозначались как реакции 5 и 6) теперь уже невелик. Действительно, окисление радикала $\text{CH}=\text{CH}_2$ приводит к образованию одного НСНО из среднего атома углерода молекулы C_3H_6 , а согласно работе (4) таким путем получается только 4% общего количества НСНО .

Проведем проверку этой схемы сравнением между рассчитанными по ней и аналитически определенными количествами конечных продуктов, пользуясь данными, полученными нами при изучении окисления пропилена (6), и, в первую очередь, тем, что, как было найдено, на начальных стадиях реакции **: а) отношение истинно образовавшихся (т. е. без учета

* Такой тип изомеризации был предложен Н. Н. Семеновым (5).

** Когда обнаруживаются только следы СО и СО_2 и когда можно считать, что практически все образующееся количество альдегидов охватывается анализом. Такой начальной точкой окисления C_3H_6 явился для верхнетемпературной реакции момент времени через 165 сек. после вброса смеси в реакционный сосуд.

дальнейшего окисления) НСНО к $\text{СН}_3\text{СНО}$ близко к 2 и б) отношение количества $\text{С}_2\text{Н}_4$ к истинно образовавшемуся НСНО близко к $1/5$.

Примем скорость 1-й реакции за 1, тогда скорость 2-й будет α , 3-й $1 - \alpha$, 5-й $\alpha\beta$ и 9-й $\alpha(1 - \beta)$, где $\alpha < 1$ и $\beta < 1$. Тогда для количества образующихся продуктов получаем:

$$\text{СН}_3\text{СНО} = \alpha - \alpha\beta = \alpha(1 - \beta); \quad (1)$$

$$\text{НСНО} = \alpha + \alpha\beta = \alpha(1 + \beta) \frac{100}{92} *; \quad (2)$$

$$\text{С}_2\text{Н}_4 = (1 - \alpha) - \frac{4}{100} \frac{\alpha(1 + \beta) \cdot 100}{92}. \quad (3)$$

Для начальной стадии реакции

$$\frac{\text{НСНО}}{\text{СН}_3\text{СНО}} = \frac{\alpha(1 + \beta) \frac{100}{92}}{\alpha(1 - \beta)} = 2,$$

$$\frac{\text{С}_2\text{Н}_4}{\text{НСНО}} = \frac{\left[(1 - \alpha) - \frac{4}{92} \alpha(1 + \beta) \right] 92}{\alpha(1 + \beta) 100} = \frac{1}{5},$$

откуда $\alpha = 0,75$ и $\beta = 0,296$.

Так как α определяет соотношение двух мономолекулярных реакций одного и того же радикала $\text{С}_3\text{Н}_5\text{ОО}$ (реакции 2 и 3), то оно остается неизменным на протяжении всей реакции.

Их схемы получаем, что

$$\beta = \frac{k_5(\text{СН}_2\text{СНО})(\text{О}_2)}{k_5(\text{СН}_2\text{СНО})(\text{О}_2) + k_9(\text{СН}_2\text{СНО})(\text{С}_3\text{Н}_6)} = \frac{1}{1 + \frac{k_9}{k_5} \frac{(\text{С}_3\text{Н}_6)}{(\text{О}_2)}}. \quad (4)$$

Подставляя в уравнение (4) значения β , $(\text{С}_3\text{Н}_6)$ и (О_2) для момента реакции, равного 165 сек. для верхнетемпературного окисления, находим отношение k_9/k_5 . Из аналитических данных $(\text{С}_3\text{Н}_6)/(\text{О}_2)$ по ходу процесса и отношения k_9/k_5 определяем β для любого момента реакции.

Зная α и β и количество израсходованного $\text{С}_3\text{Н}_6$, можно, пользуясь выражениями (1) и (2), определить истинно образующиеся по ходу реакции количества НСНО и $\text{СН}_3\text{СНО}$. Вычитая из них аналитически определенные количества альдегидов, находим количества альдегидов, подвергшихся окислению, т. е. количество образовавшегося при этом $\text{СО} + \text{СО}_2$ (при окислении каждая молекула НСНО дает одну молекулу СО или СО_2 , а $\text{СН}_3\text{СНО}$ — две молекулы СО или СО_2). Кроме того, СО , получающееся по реакции 6, определяется как разность между НСНО , полученным распадом радикала $\text{СН}_2(\text{ОО})\text{СНО}$ (и равного $\alpha\beta$), и аналитически определенным количеством НСООН .

В табл. 1 приведено сравнение рассчитанных таким путем количеств СО с количеством его, определенным экспериментально. Как мы видим, совпадение получилось вполне удовлетворительным.

Из схемы можно также определить количество СО , образующееся из среднего атома С пропилена. Оно равно сумме количеств окисленного

* Множитель $100/92$ отражает то обстоятельство, что по реакциям 2 и 5 образуется 92% НСНО .

Таблица 1

Сравнение количеств $\text{CO} + \text{CO}_2$, рассчитанных по схеме, с аналитически найденными по ходу верхнетемпературного окисления смеси $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$. $T = 370^\circ$; $P_{\text{нач}} = 220$ мм; $\alpha = 0,75$ (количества веществ в мм рт. ст.)

Момент реакции, сек.	β	$\beta_{\text{ср}}$	$\frac{\text{C}_3\text{H}_6}{\text{O}_2}$	C_3H_6 из расх.	Аналитически найденные				Истинно об- разующиеся		$\text{CO} + \text{CO}_2$		Колич. CO из 2-го атома углерода пропигдена в %
					CH_3CHO	HCNO	C_3H_4	кислота	CH_3CHO	HCNO	рассчитан. по схеме	аналити- чески найден.	
165	0,296		1,02	3,5	2,3	4,03	0,7						
190	0,267	0,2815	1,18	19	7,1	12	3	3	10,24	19,8	19,8	17,2	26
191,5	0,264	0,28	1,2	20,5	7,1	14,8	3,5	2,5	11,1	21,4	20,8	19	32
195	0,229	0,262	1,45	32,7	12,3	25,6	4,8	4,5	18,1	33,7	27,7	28,7	28
197,5	0,213	0,254	1,59	35	12,5	27,2	6	5	19,6	35,8	31,8	33	27
202	0,1725	0,234	2,06	40	12,3	28	8	4,4	23	40,4	46	41	34
207,5	0,1105	0,204	3,46	45	13	28,5	10	6	26,9	44,2	56,2	53,4	29
215	0,086	0,192	4,57	51	13,5	28,8	10,7	6,25	30,9	49,6	69,4	63	30

CH_3CHO (в каждом CH_3CHO углерод карбонильной группы есть средний атом углерода молекулы C_3H_6), 4% от окисленного HCNO (в каждом радикале $\text{CH}=\text{CH}_2$ углеродный атом группы CH есть средний атом углерода в молекуле C_3H_6) и разности между количеством окисленного радикала CH_2CHO и аналитически определенным количеством кислоты (в радикале CH_2CHO углерод карбонильной группы есть средний атом углерода молекулы C_3H_6). В последней графе табл. 1 приведено это рассчитанное количество CO , оказавшееся равным 28—30%, что близко к значению 30%, полученному экспериментально М. Б. Нейманом и А. Ф. Луковниковым (4).

Поступило
10 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Я. Штерн, С. С. Поляк, ДАН, **85**, 161 (1952). ² С. С. Поляк, В. Я. Штерн, ЖФХ, **27**, 950 (1953). ³ Н. Я. Черняк, В. Я. Штерн, ДАН, **78**, 91 (1951). ⁴ А. Ф. Луковников, М. Б. Нейман, ДАН, **91**, 581 (1953). ⁵ Н. Н. Семенов, Усп. хим., **20**, 673 (1951). ⁶ С. С. Поляк, В. Я. Штерн, ЖФХ, **27**, 341 (1953).