

化学激波管测定环氧乙烷异构化生成乙醛的速率常数的研究

杨惠星* 陈华 韩德刚

(北京大学化学系, 北京)

环氧乙烷在高温下产生非常复杂的反应, 其中包括多步自由基反应. 环氧乙烷异构化生成乙醛是该复杂反应的第一步. 本文应用化学激波管成功地测定了这一步反应在 1064—1166 K 之间的反应速率常数. $k_{\text{环氧乙烷}} = A \exp(-2.48 \times 10^5/RT) \text{s}^{-1}$, 其中指前因子 $A = 10^{13.8} \text{s}^{-1}$, 活化能 $E = 2.48 \times 10^2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

环氧乙烷的热解包含着复杂的自由基反应, 它早就引起了人们的重视, 仅反应的引发过程就研究了几十年. Blades 等^[1]首先明确地提出活性中间体是乙醛分子, 即 $(\text{CH}_2)_2\text{O} \rightarrow [\text{CH}_3\text{CHO}]^* \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$; $\text{HCO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$. Benson^[2]又对活性中间体的生成作了具体说明, 认为 $(\text{CH}_2)_2\text{O} \rightarrow [\dot{\text{C}}\text{H}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{O}] \rightarrow [\text{CH}_3\text{CHO}]^*$. 他们的观点被认为是最合理的, 即引发是通过环氧乙烷异构化生成乙醛开始的, 因此该步在整个引发过程中占有重要地位. 对了解化学活化过程也是有意义的^[3].

环氧乙烷生成活化乙醛的速率常数在低温及常规反应器方面作过不少研究, 但在高温及在化学激波管中尚未见报道. Lifshitz^[4]最近用激波管进行了环氧乙烷复杂反应机理研究, 但未开展该步反应的研究. 随着温度升高反应速率增加很快, 其复杂性也迅速增加. 这为准确测定单步反应速率常数增加了很多困难. 因此, 测定高温下的快速、复杂反应体系的单步反应速率常数必须应用一些特殊手段. 我们建立了化学激波管, 用于测定环氧乙烷异构化生成乙醛的反应动力学参数.

化学激波管具有升温快 (10^{-7}s 或更短时间内能升到几千摄氏度的高温), 反应时间短, 避免了器壁作用所引起的复杂性, 这些都是一般反应动力学测定方法难以比拟的.

实 验

实验装置 化学激波管如图 1 所示. 整个管长约 9 m、内径 67 mm, 由紫铜管经抛光而成. 从图中可见, “4”是夹膜机构, 中间夹着铝膜, 通过铝膜把高压段和低压段隔开. 高压段充入氦气, 充气压力视测量温度而定. 低压段经抽真空后充入含有反应气体的氦气. “2”是电破膜的夹膜机构, 中间夹住塑料膜, 把高压段和大桶分开. 当侧管“3”中的手动刺膜针把铝膜刺破, 气流从高压冲向低压迅速形成激波, 以超音速行至管端而反射回来; 同时高压气与低压气形成一个界面以声速向管端推进, 低压气体被压缩至管端. 激波经管端反射后与界面相遇, 在管的尾部形成一个包含反应气体的反应段, 该反应段因反射激波作用温度迅速升高. 此外, 从图 1 还可看出, 激波向管端推进过程中, 作用于测速传感器“18”, 由“18”给出一个电讯号, 经放大器“13”, 触发延时电路“14”后启动一个近 10 kV 高压电源“15”, 使“2”的塑料膜迅速破掉. 随

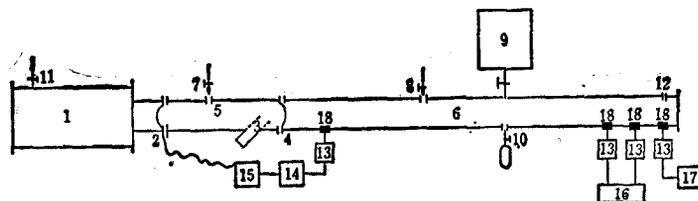
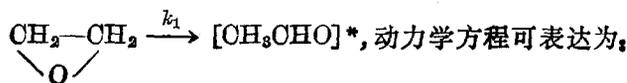


图1 激波管装置示意图

- 1—大桶; 2—电破膜夹膜机构; 3—手动刺膜装置; 4—夹铝膜机构; 5—高压段;
6—低压段; 7—高压段进气; 8—低压段进气; 9—真空机组; 10—甲苯进样;
11—大桶抽真空; 12—取样点; 13—前置放大器; 14—延时电路; 15—电破膜高
压电源; 16—激波测速仪; 17—存储示波器; 18—测速或测压传感器

之在大桶内产生一个稀疏波,并以声速传至大桶底部,经反射回来再向反应段方向传播,到达反应段后则使反应体系迅速冷却,并立即被“冻结”。利用这样的激波加热、稀疏波冷却的基本特性进行了动力学测定。

测定方法 对于环氧乙烷异构化生成活化乙醛反应



$$-\frac{dc_{0,\pi}}{dt} = k_1 c_{0,\pi} \quad (1)$$

$$\ln \frac{c_{0,\pi}}{c_{t,\pi}} = k_1 t \quad (2)$$

$$k_1 = A \exp(-E/RT) \quad (3)$$

其中 $c_{0,\pi}$ 为反应前环氧乙烷浓度; $c_{t,\pi}$ 为 t 时间环氧乙烷浓度; k_1 为待测的反应速率常数; t 为反应时间; A 为指前因子; E 为活化能。

根据 Lifshitz 的实验^[4],反应产生的自由基继续和环氧乙烷反应。为此,我们加入甲苯作为抑制剂,抑制自由基反应。实验证明,甲苯的加入非常有效,只要环氧乙烷浓度足够低(本实验控制在 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),甲苯浓度超过环氧乙烷浓度几十倍到百倍以上,自由基的影响可以有效地消除。由于甲苯沸点较高,蒸气压较低,为保证足够高的甲苯浓度,采用高真空激波管中直接加入甲苯方法(见图1)。

激波管温度通常依靠测定激波速度来计算,该方法在较复杂体系中难以满足准确的动力学测定要求,为此我们采用“相对速率常数法”,将两个反应物置于同一体系中,其中一个反应物为内标物,它的反应活化能及指前因子已准确测得;另一个为待测物。从式(1)、(2)和(3)可知,根据内标物的 A 和 E ,由实验测定其转化率,即可求得反应温度。在同一体系,由内标物确定的温度就是待测物的反应温度。在实际处理中,并不需要把温度换算出来,而是采用下述经验联式处理

$$\lg k_{\pi} = b \lg k_{\pi'} + c \quad (4)$$

其中, k_{π} 为待测物的速率常数; $k_{\pi'}$ 为内标物速率常数; b 为直线斜率; c 为直线截距。再根据 Arrhenius 公式,可得

$$E_{\pi} = b E_{\pi'}; \quad A_{\pi} = A_{\pi'} \cdot 10^c$$

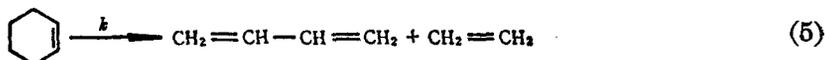
E_{π} 、 $E_{\pi'}$ 分别为待测物及内标物的活化能; A_{π} 、 $A_{\pi'}$ 分别为待测物及内标物的指前因子。

根据实验测定不同温度下待测物和内标物的转化率,由式(2)算出相应的 k_{π} 和 $k_{\pi'}$,根据式(4)作 $\lg k_{\pi} - \lg k_{\pi'}$ 图,得一直线,求得斜率 b 和截距 c ,由已知的 $E_{\pi'}$ 、 $A_{\pi'}$ 求得 E_{π} 和 A_{π} 。

在激波加热后,利用稀疏波将反应体系迅速冷却,反应被“冻结”。反应物及某些产物可用色谱及色质联用方法测定。本实验采用 SP-2305 改装的毛细管色谱仪,氢焰为鉴定器,玻璃毛细管 60m 左右,内径约 0.2mm,中间涂上角鲨烷。尽管反应物浓度很低,只要操作足够仔细,可以满足比较准确的定量要求。

结果与讨论

速率常数测定结果 本实验以环己烯为内标物,按文献[5]报道,环己烯产生如下反应



实验中环氧乙烷浓度及环己烯浓度分别为 $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右;甲苯浓度约为环氧乙烷浓度的 100 倍;反应时间在 2—3ms;反应温度控制在 1064—1166 K 之间;高于这个温度范围,环氧乙烷几乎全部转化,低于这个温度范围,则在此短时间内几乎表现不出环氧乙烷的反应。根据转化率可求得环己烯及环氧乙烷速率常数(表 1)。

表 1 不同温度下环氧乙烷及环己烯反应速率常数

反应时间(ms)	环氧乙烷转化率(%)	环己烯转化率(%)	lg $k_{\text{环氧乙烷}}$	lg $k_{\text{环己烯}}$
3.0	19.5	14.8	1.86	1.72
3.0	19.5	14.0	1.86	1.70
3.0	50.6	43.2	2.37	2.27
2.6	43.4	35.5	2.33	2.22
2.8	45.4	39.7	2.34	2.25
2.6	46.9	45.3	2.50	2.47
2.6	45.9	42.7	2.49	2.44
3.0	78.4	75.8	2.71	2.67
2.6	76.0	74.4	2.74	2.72
3.0	78.4	73.3	2.71	2.64
2.5	30.1	24.8	2.16	2.06
2.5	28.5	23.4	2.13	2.03
2.5	31.3	25.9	2.18	2.08
2.5	27.3	24.9	2.03	1.98
3.0	26.1	21.9	2.00	1.92
3.0	13.3	8.6	1.67	1.48

活化能和指前因子 根据表 1 数据,以 $\lg k_{\text{环氧乙烷}} - \lg k_{\text{环己烯}}$ 作图,基本满足线性关系。由斜率和截距可得直线方程

$$\lg k_{\text{环氧乙烷}} = 0.889 \lg k_{\text{环己烯}} + 0.328 \quad (6)$$

环己烯速率常数满足方程^[5]

$$k_{\text{环己烯}} = 10^{15.15} \exp(-2.79 \times 10^5 / RT) \text{ s}^{-1}$$

其中 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

根据 $E_{\text{环己烯}} = bE_{\text{内}}$; $A_{\text{环己烯}} = A_{\text{内}}^b \cdot 10^c$, 可得

$$A_{\text{环氧乙烷}} = 10^{13.8} \text{ s}^{-1}; E_{\text{环氧乙烷}} = 2.48 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由此得 1064—1166 K 之间环氧乙烷异构化为乙醛的速率常数 $k_{\text{环氧乙烷}}$ 为

$$k_{\text{环氧乙烷}} = 10^{13.8} \exp(-2.48 \times 10^5 / RT) \text{ s}^{-1}$$

关于自由基影响问题 本实验测定的是 $(\text{CH}_2)_2\text{O} \xrightarrow{k_{\text{环氧乙烷}}} (\text{CH}_3\text{CHO})^*$ 反应的速率常数。该步反应是强放热反应,以致生成的活化乙醛分子除一部分碰撞失活之外,另一部分将产生自由基反应。根据 Lifshitz^[4] 的结果,反应引发步骤为

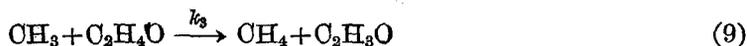


Lifshitz 根据实验和计算机模拟结果得到如下结论: (1) 引发步骤中 $k_{1a}=0.6k_1$; $k_{1b}=0.3k_1$; $k_{1c}=0.1k_1$; (2) 甲烷的量主要来自引发过程反应的 7c 步骤; (3) 乙炔和乙烯主要来自链过程,而且主要来自氢原子引起的反应。为此,我们以甲烷的量标志环氧乙烷经非链过程的反应程度,以乙炔及乙烯的量标志环氧乙烷经自由基反应程度。只要由实验中抑制剂加入前后甲烷与乙炔(或乙烯)的浓度比值的变化,就可判断自由基是否被抑制。加入甲苯前,产物中乙烯浓度远远大于甲烷,表明反应主要通过自由基途径进行,但加入甲苯后,乙炔和乙烯的量明显减少,乙炔已检测不到,乙烯的量被抑制到了很低。结果见表 2。

实验次数	甲烷: 乙烯(摩尔浓度)
1	11.6
2	9.2
3	8.0

从表 2 看出,加入甲苯后甲烷浓度比乙烯浓度大 10 倍。根据 Lifshitz 的机理及实验结果,由非链过程产生甲烷步骤的 $k_{1c}=0.1k_1$,可以粗略地估计生成的活化乙醛有 10% 转化为甲烷,而加甲苯后,通过自由基反应生成的乙烯浓度仅占甲烷浓度的 10%,假定甲烷主要通过非链反应产生,则预期通过自由基反应大约仅占环氧乙烷总转化率的 1% 左右。如果考虑到校正环己烯的同样影响,则误差可能会更小。因此通过自由基反应使环氧乙烷的转化率最大不超过 2—3%。

加入抑制剂会有如此好的效果,可以根据 Lifshitz 的结果^[4]作进一步说明。Lifshitz 认为,生成自由基开始主要为 CH_3 及 H , 因此影响 k_1 的测定主要来自下述反应:



根据文献[4, 6]报道,

$$k_3 = 2.3 \times 10^8 \exp(-10.1 \times 10^3/RT) \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

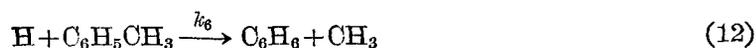
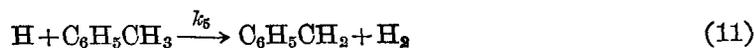
$$k_4 = 2 \times 10^{10} \exp(-8.3 \times 10^3/RT) \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

设环氧乙烷浓度经激波压缩后为 $5 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 且认为其浓度远远大于 CH_3 及 H , 根据 k_3 及 k_4 可估算在 1000 K 下 CH_3 和 H 的半衰期为

$$\text{CH}_3: t_{1/2} = 0.01 \text{s}, \quad \text{H}: t_{1/2} = 5 \times 10^{-5} \text{s}$$

在本实验条件下,反应时间一般为 3 ms, 与半衰期比较,甲基与环氧乙烷的反应比环氧乙烷本身的异构化反应要慢 5—6 倍。当大量甲苯存在时,由于 CH_3 和甲苯反应,使 CH_3 浓度大大降低,因此由 CH_3 反应所引起的环氧乙烷消失可忽略不计。 H 与 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 反应的半寿期只有 $5 \times 10^{-5} \text{s}$, 比实验时间短约 100 倍,这表明 H 与环氧乙烷产生剧烈反应,对环氧乙烷异构化

速率常数测定会有很大影响,但由于加入大量甲苯,这样的影响可被抑制,因为 H 与甲苯将产生以下两步反应:



由于丙烯与甲苯中 C—H 键能 $D(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{H})$ 与 $D(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{H})$ 为:

$$D(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{H}) \approx D(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{H}) \approx 320 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因此 k_5 可近似用 H 与丙烯反应速率常数代替,即

$$k_5 = 10^{11.1} \exp(-3.39 \times 10^4 / RT) \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

$$k_6 = 10^{10.3} \exp(-1.38 \times 10^4 / RT) \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}^{[7]}$$

实验中外加甲苯浓度接近 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 根据 k_5, k_6 可估算出 H 与甲苯的反应比与环氧乙烷反应大 10^3-10^4 倍,因此可认为 H 自由基全部被甲苯“吃掉”. H 与环氧乙烷反应可忽略不计.

关于反应时间测定误差的影响 式(2)表明,反应时间 t 的测定对速率常数 k 的准确测定有很大影响. 本实验由压力传感器在记忆示波器中显示压力变化的波形求得 t . 时间的测定会有较大误差,但由于应用“相对速率常数法”,而且选取合适内标物,即使时间测定不准确也不会引起 k 值很大误差. 反应时间测定有 10% 误差,引起速率常数测定误差仅 1%,如反应时间测定 50% 误差, k 值引起 7% 误差,这说明应用“相对速率常数法”后,时间测定的准确性就变得不那么重要了. 这一点将另文发表^[8].

参 考 文 献

- [1] Newfeld, M. L.; Blades, A. T., *Can. J. Chem.*, **1963**, *41*, 2956.
- [2] Benson, S. W., *J. Chem. Phys.*, **1964**, *40*, 105.
- [3] Setser, D. W., *J. Phys. Chem.*, **1966**, *70*, 826.
- [4] Lifshitz, A.; Halm Ben-hamon., *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 1783.
- [5] Tsang, W., *Int. J. Chem. Kin.*, **1970**, *2*, 311.
- [6] Jones, S. H.; Whittle, E., *Can. J. Chem.*, **1970**, *48*, 3061.
- [7] Sauer, M. C.; Ward, B., *J. Phys. Chem.*, **1967**, *71*, 3971.
- [8] 陈 华, 杨惠星, 韩德刚, 黄文生, 胡永生, *力学学报*, 待发表.

The Rate Constant Determination for The Isomerization of Ethylene Oxide to Acetaldehyde by Chemical Shock Tube

Yang Hui-Xing* Chen Hua Han De-Gang

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

Abstract

Ethylene oxide can undergo very complicated reaction at high temperature. The isomerization of ethylene oxide to acet aldehyde is the first step of all these elementary reactions. This paper describes the determination of kinetic parameters for this first step by chemical shock tube without radical disturbance. The results show that the rate constant may be expressed as

$$k = 10^{13.8} \exp(-2.48 \times 10^5 / RT) \text{s}^{-1}$$

$$E = 2.48 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$