

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Я. ШТЕРН и С. С. ПОЛЯК

**О РАЗВЕТВЛЕННО-ВЫРОЖДЕННОМ ХАРАКТЕРЕ
ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 24 III 1949)

Описанные ниже опыты имеют своей целью установление разветвленно-вырожденного характера окисления пропилена и идентификацию активного промежуточного продукта, определяющего такой кинетический механизм этой реакции. Первая задача была экспериментально решена путем применения несколько видоизмененного кинетического метода Н. Семенова и Н. Эмануэля (1), для решения второй пришлось прибегнуть к эксперименту с искусственными смесями.

Использование кинетического метода заключалось в остановке процесса окисления эквимолекулярной пропилено-кислородной смеси путем выброса ее из первого реакционного сосуда в промежуточный, поддерживаемый при комнатной температуре, и последующего ее перевода во второй реакционный сосуд в условия температуры и давления прерванной реакции.

При постановке такого эксперимента мы руководствовались следующими соображениями. В основе теории вырожденных разветвлений (2) лежит идея о долго живущем активном промежуточном продукте, образующемся в ходе реакции и в дальнейшем дающем разветвления. Таким активным продуктом не обязательно должен быть свободный радикал, хотя бы и с большим временем жизни. Вполне возможно, что им является относительно стабильное промежуточное вещество. В этом случае при выбросе смеси по ходу реакции в промежуточный сосуд имеющиеся в ней радикалы погибают, но промежуточное вещество, способное давать разветвления, может в силу своей стабильности сохраниться. Поэтому при последующем возвращении смеси обратно в условия прерванной реакции последняя должна возобновиться, начинаясь в основном с уровня, достигнутого ею к моменту прерывания. Это предполагаемое возобновление реакции с того же уровня понимается в смысле наличия в смеси в момент ее вброса во второй сосуд того же количества активного промежуточного продукта, дающего вырожденные разветвления, какое было в смеси в момент выброса из первого сосуда. В этих условиях продолжению реакции во втором сосуде должен, очевидно, предшествовать незначительный период индукции. Величина его будет определяться временем, необходимым для восстановления цепной характеристики среды, утраченной при выбросе. Это восстановление явится следствием вырожденных разветвлений сохранившихся активных промежуточных продуктов.

В табл. 1 приведены результаты соответствующих опытов. Как видно из полученных данных, изменения, происшедшие в смеси во время ее пребывания в первом реакционном сосуде, имеют исключительное значе-

Таблица 1

№ п.п.	Момент переброса смеси из 1-го реакт. сосуда в промежуточный	Время накопления смеси в промежут. сосуде	Количество перекачек в смеси в мол./д в момент		Прохождение реакции во 2-м реакт. сосуде после переброса в него смеси из промежуточного		
			выброса из 1-го реакт. сосуда	выброса во 2-й реакт. сосуд	период индукции τ * возобновляемой реакции	число холодных пламен	приrost давления в конце верхнетемпер. реакции (Δp) в мм
Холоднопламенная область; $T_{нач} = 300^\circ$, $P_{нач} = 280$ мм. При проведении реакции целиком в 1-м реакт. сосуде $\tau = 45$ мин., число холодных пламен 5. При проведении реакции целиком во 2-м реакт. сосуде $\tau = 7$ мин 40 сек., число холодных пламен 4							
1	По истечении 76% периода индукции в 1-м реакт. сосуде	50 сек.	—	—	27% периода индукции во 2-м реакт. сосуде	4	—
2	В момент угасания 1-го холодного пламени в 1-м реакт. сосуде	50 »	$11 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	15 сек.	3	—
3	То же	50 »	$11 \cdot 10^{-5}$	—	13 »	3	—
4	»	5 мин.	$11 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	13 »	3	—
5	»	60 »	$11 \cdot 10^{-5}$	—	15 »	3	—
6	»	20 час.	$11 \cdot 10^{-5}$	0	15 »	3	—
7	»	48 »	$11 \cdot 10^{-5}$	0	15 »	3	—
8	»	65 »	$11 \cdot 10^{-5}$	0	14 »	3	—
Верхнетемпературная область; $T_{нач} = 370^\circ$, $P_{нач} = 220$ мм. При проведении реакции целиком в 1-м реакт. сосуде $\tau = 8$ мин. 18 сек., $\Delta P_{кон} = 30$ мм. При проведении реакции целиком во 2-м реакт. сосуде $\tau = 8$ мин. 18 сек., $\Delta P_{кон} = 18$ мм							
9	По истечении 72% периода индукции в 1-м реакт. сосуде	50 сек.	—	—	31% периода индукции во 2-м реакт. сосуде	—	18
10	В самом начале периода реакции в момент начала подъема давления ($\Delta p \sim 1$ мм)	50 »	$17 \cdot 10^{-5}$	$12 \cdot 10^{-5}$	21 сек.	—	18
11	То же	120 мин.	$17 \cdot 10^{-5}$	—	20 »	—	17
12	»	65 час.	$17 \cdot 10^{-5}$	0	23 »	—	18
13	В середине периода реакции ($\Delta p = 15$ мм)	50 сек.	$17 \cdot 10^{-5}$	—	14 »	—	10

* Время от момента вброса смеси в сосуд до возникновения холодного пламени при холоднопламенной реакции или до начала подъема давления при верхнетемпературной реакции.

ние для продолжения реакции во втором сосуде. Прерывание реакции с выдержкой смеси в промежуточном сосуде при комнатной температуре, несомненно, приводит к обрыву всех существовавших в момент выброса реакционных цепей. Их восстановление, однако, во втором сосуде происходит, как показывает эксперимент, в промежутки времени неизмеримо меньше тех, которые потребовались для создания этих цепей в первом сосуде. В свете теории вырожденных разветвлений этот факт получает естественное объяснение в предположении, что, несмотря на обрыв всех реакционных цепей при выбросе, в смеси сохраняется тот долго живущий промежуточный продукт, дальнейшее вырожденное разветвление которого в условиях второго реакционного сосуда и дает констатированное экспериментом столь быстрое продолжение реакции.

Данные табл. 1 дают также возможность решить вопрос о том, является ли этот активный центр стабильной промежуточной молекулой или свободным радикалом с большим временем жизни. В последнем случае, изучая изменение периода индукции во втором реакционном сосуде в зависимости от времени выдержки смеси в промежуточном сосуде, можно проследить за кинетикой исчезновения такого радикального активного центра.

Как видим из результатов соответствующих опытов (опыты №№ 3—8 и 10—12), независимо от времени пребывания смеси в промежуточном сосуде (от 50 сек. до 65 час.), реакция при последующем перебросе во второй реакционный сосуд продолжается в выбранных нами условиях холоднопламенной и верхнетемпературной областей всегда через одни и те же промежутки времени (15 и 23 сек., соответственно).

Таким образом, если даже за время пребывания смеси в промежуточном сосуде и происходит исчезновение содержащихся в ней неустойчивых образований (относительно долго живущих свободных радикалов), то во всяком случае не ими определяется продолжение реакции и ее период индукции во втором сосуде.

Итак, вещество, дающее в ходе изучаемой реакции вырожденные разветвления, необходимо искать среди стабильных промежуточных компонентов реагирующей пропилено-кислородной смеси.

Вопрос о том, являются ли перекиси, получаемые при окислении пропилена, ответственными за вырожденные разветвления, был решен опытами №№ 2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 12 (табл. 1), при проведении которых было использовано свойство этих перекисей распадаться при стоянии в промежуточном сосуде. Из результатов этих опытов следует, что удаление перекисей никак не влияет на дальнейший ход реакции. Действительно, в смеси, переброшенной во второй реакционный сосуд, возобновление окисления происходит с незначительным периодом индукции, длительность которого не зависит от наличия или отсутствия перекисей в реакционной смеси до переброса. Точно так же не сказывается наличие или отсутствие перекисей в переброшенной смеси на числе холодных пламен, возникающих во втором сосуде. Таким образом, не перекисями определяется разветленно-вырожденный характер окисления пропилена.

Дальнейшие попытки исключения из частично прореагировавшей пропилено-кислородной смеси других ее компонентов (в первую очередь, альдегидов) оказались безуспешными, и потому было решено вместо экспериментирования с реальной смесью составлять на основе ее анализа подобную ей искусственную смесь. Такие смеси оказались вполне идентичными соответствующим реальным смесям. Это было видно из одинакового их поведения во втором реакционном сосуде, в котором как реальная смесь, частично прореагировавшая в первом сосуде, так и соответствующая ей искусственно составленная смесь показывали совпадающие значения как периодов индукции возобновляющегося окисления, так и числа холодных пламен и прироста давления в конце реакции.

Опыты с искусственными смесями включали в себя: 1) составление смеси из пропилена и кислорода в соотношениях, отвечающих выбранному для воспроизведения моменту реакции, и 2) изучение влияния на ход окисления во втором реакционном сосуде промежуточных и конечных веществ, поочередно добавляемых также в количествах, найденных в реальной смеси в этот момент реакции. Азот играл роль инертного газа, заменяющего для поддержания постоянного давления отсутствующие компоненты смеси. Для воспроизведения была выбрана холоднопламенная реакция (в момент возникновения первого холодного пламени), так как холодные пламена, их число, их периоды индукции, максимальные давления при вспышках — все это легко наблюдаемые явления. Результаты этих опытов помещены в табл. 2.

Таблица 2

№№ опытов	Состав смеси в мм										Период индукции при перебросе во 2-й реакт. сосуд	Вид реакции
	C ₃ H ₆	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	CH ₂ O	CH ₃ COOH	C ₂ H ₄ O	C ₂ H ₄		
1	Реальная смесь в момент возникновения первого холодного пламени 104,5 82,5 — 20 10 23 26 5,3 13,5 5										14 сек.	Холоднопламен. (2 холодн. пламени)
	Искусственная смесь											
2	104,5	82,5	103	—	—	—	—	—	—	—	73 мин.	Медленное окисление То же » » » » » Холоднопламен. (1 холодн. пламя) То же Холоднопламен. (2 холодн. пламени)
3	104,5	82,5	87	16	—	—	—	—	—	—	70 »	
4	104,5	82,5	93	—	10	—	—	—	—	—	76 »	
5	104,5	82,5	72	18	—	13,5	—	—	—	—	70 »	
6	104,5	82,5	70	18	10	—	—	—	—	5	73 »	
7	104,5	82,5	70	18	10	—	—	5,3	—	—	30 м. 30 с.	
8	104,5	82,5	81	—	—	—	21,5	—	—	—	21 » 30 »	
9	104,5	82,5	91	—	—	—	—	—	12	—	51 сек.	
10	104,5	82,5	51	18	10	11	—	—	13	—	33 »	
11	104,5	82,5	27	20	10	22	—	5,3	13,5	5	12,4 »	

Из данных табл. 2 ясно, что уксусный альдегид является единственным веществом, обуславливающим в искусственной смеси возникновение реакции с того уровня, на котором она была прервана в соответствующей частично прореагировавшей реальной смеси пропилена с кислородом. А так как выше уже было показано, что возобновление реакции окисления пропилена с уровня, на котором она была остановлена, есть следствие сохранения в ней активного стабильного промежуточного продукта, способного давать вырожденные разветвления, то, следовательно, результаты опытов табл. 2 устанавливают, что этим продуктом является уксусный альдегид.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
9 III 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Семенов и Н. Эмануэль, ДАН, 28, 220 (1940). ² Н. Семенов, Цепные реакции, 1934.