

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

З. К. МАЙЗУС и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

**ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 14 II 1952)

Для современной химической кинетики характерен переход от изучения сравнительно небольшого числа модельных реакций к кинетическому анализу широкого круга химических процессов. Идя по этому пути, химическая кинетика выдвинула на первый план проблему кинетического изучения процессов окисления углеводородов.

Среди возможных путей решения проблемы нам казалось целесообразным сосредоточить внимание на процессах гомогенного катализа реакций окисления углеводородов. Нельзя сказать, чтобы по этому вопросу было сделано многое. Из литературы давно известно каталитическое действие окислов азота в реакциях окисления углеводородов (метан, этан, этилен) (¹⁻⁴). Известно осуществление процессов окисления в присутствии хлора и HCl (⁵). О связи процессов окисления и хлорирования говорят процессы окислительного хлорирования (⁶). Весьма интересное явление было открыто А. В. Топчиевым и В. П. Алания (⁷) при изучении процесса совместного нитрования и хлорирования метана. Эти авторы четко показали, что хлор катализирует реакцию нитрования метана, сопровождающуюся его окислением (образование значительных количеств формальдегида), в то время как окислы азота катализируют реакцию хлорирования.

Если не включать в ряд катализаторов озон и перекиси, добавки которых ускоряют процессы окисления, то этим до недавнего времени и можно было бы исчерпать список веществ, катализирующих процесс окисления углеводородов.

Отсюда делается понятным интерес, который вызывает сейчас открытие сильного специфического действия бромистого водорода в реакциях окисления углеводородов. Бромистый водород дает возможность избирательно направить процесс в сторону образования значительных количеств ценных продуктов окисления: кислот, кетонов, перекисей. К сожалению, в опубликованных по этому вопросу работах Раста и сотрудников (⁸) практически нет данных по кинетике реакций. Предложенные Растом химические механизмы встречают много возражений. Ниже сообщаются результаты, полученные при изучении действия на реакцию окисления пропана, выбранную в качестве модельной, добавок различных катализаторов процессов окисления углеводородов.

Кинетика реакции в смеси $C_3H_8 + O_2$ без добавки катализатора. Кинетическая кривая реакции, снятая по изменению давления (при проведении реакции в статических условиях), показана на рис. 1, 1. Как это вообще типично для кинетики реакций окисления предельных углеводородов, кинетическая кривая имеет явно

нием перекисных соединений и органических кислот. В продуктах реакции определяется ацетон, примерно в тех количествах, которые получаются при сходных добавках HBr . Если добавлять бром в смеси с водой, то при добавках брома в два раза меньших (10 мм рт. ст.) можно получить тот же выход, как и при 20 мм рт. ст. Br_2 .

Кинетика совместных реакций окисления пропана и образования HBr из H_2 и Br_2 . Так как реакция термического образования HBr из H_2 и Br_2 протекает с заметной скоростью уже при тех же температурах, при которых идет катализируемая бромом и HBr реакция окисления пропана, мы изучили совместное протекание обеих реакций. Была отмечена быстрая реакция с кинетической кривой (по давлению), представленной на рис. 1, 4, приводящая к высоким выходам ацетона. Если пользоваться в качестве катализатора HBr , то такой же выход ацетона может быть достигнут лишь при добавках к смеси C_3H_8 и O_2 до 40 мм рт. ст. HBr . Таким образом, идущая реакция образования HBr из H_2 и Br_2 является более эффективным катализатором процесса окисления пропана, нежели HBr и Br_2 взятые сами по себе. Поскольку известно, что процесс получения HBr из H_2 и Br_2 является цепным процессом, идущим через промежуточное образование свободных атомов H и Br , можно с достаточным основанием считать эти частицы способствующими образованию активных центров реакции окисления пропана. Вполне вероятно, например, элементарные процессы $\text{Br} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{HBr} + \text{C}_3\text{H}_7$ или $\text{Br} + \text{O}_2 \rightarrow \text{BrO}_2$ и $\text{BrO}_2 + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{HBr}$ или, наконец, $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}_2$.

Кинетика реакции в смеси $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$ в присутствии Cl_2 . Небольшие добавки хлора к смеси $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$ приводят к заметному ускорению процесса окисления при фиксированной температуре или позволяют провести его с достаточной скоростью при более низкой температуре. На рис. 1, 5 показана кинетическая кривая, снятая по изменению давления. При этой температуре некатализируемая реакция развивается весьма медленно (за 60 мин. реакция проходит примерно на 5%). В конце процесса регистрируется то же самое количество карбонильных соединений (9% на исходный пропан), как и в случае некатализируемой реакции. Однако в ходе процесса при малых временах превращения (или малых временах контакта при проведении реакции в условиях струи, как показали недавно в нашей лаборатории Э. А. Блюмберг и К. Е. Круглякова) наблюдается образование значительных количеств органической гидроперекиси (до 5% объемных, считая на исходный пропан).

Кинетика реакции в смеси $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$ с добавкой HCl . На рис. 1, 6 показана кинетическая кривая для этой реакции (ср. с кривой 1 для некатализируемой реакции). Имеет место сильное ускорение процесса. Суммарный выход карбонильных соединений не повышается. Однако среди карбонильных соединений наряду с альдегидами наблюдается ацетон. Таким образом, для получения ацетона требуется присутствие в качестве катализатора галоидоводорода.

Кинетика реакции в смеси $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$ в присут-

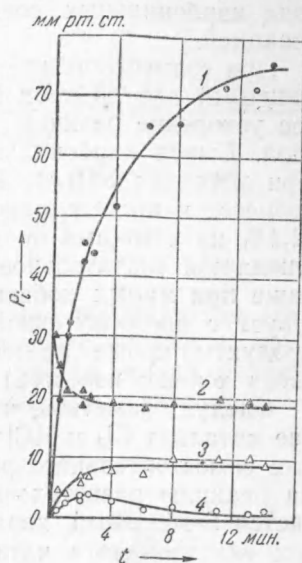


Рис. 2. Распределение компонент по ходу реакции окисления пропана в присутствии HBr . $T = 205^\circ$; 150 мм $\text{C}_3\text{H}_8 + 150$ мм $\text{O}_2 + 30$ мм HBr . Кинетические кривые: 1 — ацетона; 2 — HBr ; 3 — органических кислот; 4 — перекисей

ствии окислов азота (NO_2). Кинетические кривые реакции окисления пропана катализированной NO_2 имеют вид, типичный для кинетических кривых цепных разветвленных реакций в случае задания большой концентрации активных центров в начальный период процесса (¹⁰) (рис. 1, 7). Добавки NO_2 не приводят к увеличению выхода карбонильных соединений по сравнению с некатализированной реакцией.

При совместном действии NO_2 и HCl характер кинетических кривых, типичный для добавок NO_2 , сохраняется, но имеет место дополнительное ускорение реакции, связанное с добавочным количеством катализатора. Выход карбонильных соединений в конце процесса не меняется. При добавках NO_2 и Cl_2 также регистрируется значительное ускорение процесса и несколько повышается выход карбонильных соединений (до 14,4% на исходный пропан). При совместном действии NO_2 и HBr наблюдается значительное уменьшение выхода карбонильных (ацетона), даже при малых добавках NO_2 . По всей вероятности, NO_2 взаимодействует с промежуточной гидроперекисью изопропила, образуя другие продукты, кроме ацетона (процесс разрушения перекисей окислами азота хорошо известен).

Следует заметить, что различие типов кинетических кривых в случае катализа Cl_2 и HCl и при действии NO_2 может представить интерес для самостоятельного рассмотрения. Повидимому, Cl_2 и HCl действуют на реакцию разветвления цепи (уменьшается период индукции, сохраняется S-образный характер кинетической кривой). В случае же добавок окислов азота катализ связан с заданием большой концентрации активных центров в начальный момент реакции (горючее выгорает быстрее, нежели успевает реализоваться разветвление цепи).

Таким образом, сравнительное изучение действия многих гомогенных катализаторов на одну модельную реакцию может быть полезным при оценке механизма действия и выяснения химических возможностей различных катализаторов.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
28 I 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Фастовский, *Метан*, М.—Л., 1947. ² Н. М. Путов, *Журн. хим. пром.*, 332 (1949). ³ W. A. Bone and S. G. Hill, *Proc. Roy. Soc., A*, 129, 434 (1930). ⁴ W. A. Bone, A. E. Haffner and H. F. Rance, *ibid.*, A, 143, 16 (1933). ⁵ С. С. Медведев, *Тр. Хим. ин-та им. Л. Я. Карпова*, 3, 54 (1924). ⁶ Н. Н. Ворожцов, *Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей*, М.—Л., 1950. ⁷ А. В. Топчиев и В. П. Алалия, *ДАН*, 67, 297 (1949). ⁸ F. F. Rust and W. E. Vaughan, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 2595 (1949). ⁹ В. Я. Штерн и Н. Я. Черняк, *ДАН*, 78, 91 (1951). ¹⁰ Н. Н. Семенов, *Цепные реакции*, Л., 1934.