

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

З. К. МАЙЗУС и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

**КИНЕТИКА КАТАЛИЗИРОВАННОЙ БРОМИСТЫМ ВОДОРОДОМ
РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 16 IX 1952)

Действие гомогенных и гетерогенных катализаторов в различных реакциях принадлежит к числу наиболее ярких и давно известных химических явлений. Однако масштабы исследования этих двух типов катализа почти несоизмеримы. Гетерогенные катализаторы широчайшим образом используются в химической практике, и в области гетерогенного катализа ведется интенсивная исследовательская работа. Гомогенный катализ недостаточно используется в практике и слабо изучается теоретически и экспериментально. В наибольшей мере это замечание относится к гомогенному катализу газовых реакций. В то же время разработка вопросов гомогенного катализа, особенно в реакциях, идущих по цепному механизму, представляет широкие возможности как для выяснения механизма катализа (роль катализатора в реакциях зарождения, продолжения и разветвления цепи), так и для установления эффективных путей практического использования гомогенных катализаторов.

В связи со значительным интересом современной химической кинетики к проблеме окисления углеводородов нам казалось уместным сосредоточить внимание на систематическом изучении гомогенного катализа именно этих процессов. В предыдущем сообщении ⁽¹⁾ мы рассмотрели действие различных гомогенных добавок в реакции окисления пропана, показав, что уже предварительные сведения о действии различных катализаторов позволяют наметить перспективные направления дальнейших исследований.

В настоящем сообщении излагаются результаты кинетического изучения реакции окисления пропана в присутствии HBr , который является специфическим и высокоэффективным гомогенным катализатором, позволяющим направить процесс окисления в сторону образования ацетона ⁽²⁾.

Реакция изучалась в замкнутом реакционном сосуде из обыкновенного стекла в интервале температур $168\text{--}216^\circ$ при давлениях $50\text{--}550$ мм рт. ст. равномолекулярной смеси пропана с кислородом, содержащей от 3 до 20% HBr . Ниже 168° реакция протекает медленно и приводит к невысоким выходам ацетона. Выше 216° и особенно при повышенных содержаниях HBr реагирующая смесь воспламеняется.

Выход ацетона растет с увеличением температуры (внутри указанного интервала температур) и при повышении содержания HBr в смеси. Выход зависит также от состояния стенок реакционного сосуда. Максимальные выходы ацетона, большие сами по себе, никогда, однако, не превышают $\sim 50\%$, считая на исходный пропан. Бромистый водород

в ходе процесса расходуется в нерегулярных и иногда довольно значительных количествах (в зависимости от состояния стенок реакционного сосуда). Связи между выходом ацетона и расходом HBr нет. Особенность кинетической кривой расходования HBr заключается в том, что катализатор перестает расходоваться задолго до окончания процесса образования ацетона. Процессы образования ацетона и расходования HBr с образованием броморганических соединений являются

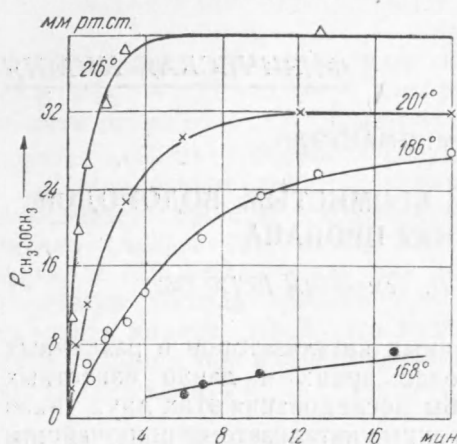


Рис. 1. Кинетические кривые образования ацетона в смеси пропана, кислорода и HBr при разных температурах

параллельными, не связанными друг с другом реакциями. Кроме того, в ходе реакции образуются в менее заметных количествах (10—15% к выходу ацетона) органические кислоты (уксусная и пропионовая), а также органическая гидроперекись (примерно 2,5% на исходный пропан). Изменение концентраций отдельных компонент по ходу процесса показано в нашем предыдущем сообщении (1).

На рис. 1 дана серия кинетических кривых образования ацетона при разных температурах от 168 до 216° для смеси 80 мм рт. ст. $\text{C}_3\text{H}_8 + 80$ мм $\text{O}_2 + 17$ мм HBr . Отчетливо видно увеличение скорости и глубины реакции при повышении температуры. Обращает на себя внимание простой тип кинетических кривых для конечного продукта реакции в сложной трехкомпонентной системе. Действительно, кинетические кривые рис. 1 хорошо описываются уравнением мономолекулярной реакции

$$(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = (\text{CH}_3\text{COCH}_3)_\infty (1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

с той лишь разницей, что в качестве меры полной глубины превращения принимается не начальная концентрация какой-либо из исходных

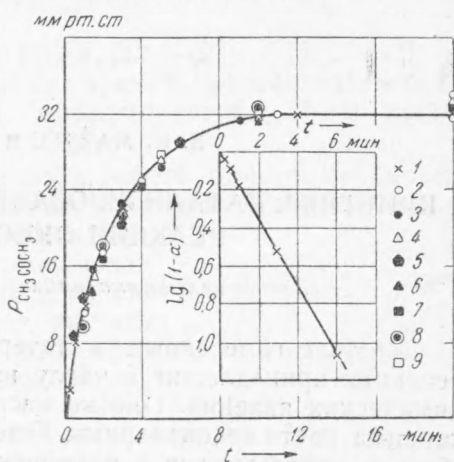


Рис. 2. Совмещение кинетических кривых образования ацетона, снятых при 201° для смесей с разными соотношениями между C_3H_8 , O_2 и HBr , с кинетической кривой (1) для смеси 80 мм $\text{C}_3\text{H}_8 + 80$ мм $\text{O}_2 + 17$ мм HBr ; 2—80 мм $\text{C}_3\text{H}_8 + 64$ мм $\text{O}_2 + 16$ мм $\text{N}_2 + 17$ мм HBr , $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_\infty = 28$ мм; 3—80 мм $\text{C}_3\text{H}_8 + 43$ мм $\text{O}_2 + 37$ мм $\text{N}_2 + 17$ мм HBr , $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_\infty = 22$ мм; 4—80 мм $\text{C}_3\text{H}_8 + 22$ мм $\text{O}_2 + 58$ мм $\text{N}_2 + 17$ мм HBr , $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_\infty = 15$ мм; 5—80 мм $\text{C}_3\text{H}_8 + 80$ мм $\text{O}_2 + 26$ мм HBr , $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_\infty = 37$ мм; 6—80 мм $\text{C}_3\text{H}_8 + 80$ мм $\text{O}_2 + 13$ мм HBr , $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_\infty = 20$ мм; 7—80 мм $\text{C}_3\text{H}_8 + 80$ мм $\text{O}_2 + 8$ мм HBr , $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_\infty = 12$ мм; 8—64 мм $\text{C}_3\text{H}_8 + 80$ мм $\text{O}_2 + 16$ мм $\text{N}_2 + 17$ мм HBr , $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_\infty = 27$ мм; 9—43 мм $\text{C}_3\text{H}_8 + 80$ мм $\text{O}_2 + 37$ мм $\text{N}_2 + 17$ мм HBr , $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_\infty = 16$ мм. На этом же рисунке кинетическая кривая представлена в координатах $[\lg(1-\alpha)]$, где

$$\alpha = \frac{(\text{CH}_3\text{COCH}_3)}{(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_\infty}$$

Тем самым небольшие количества промежуточного катализатора, распадающиеся в ходе процесса, умножаются на длинную цепь реакций, приводящих к образованию ацетона.

Предложенный механизм просто приводит к мономолекулярному закону образования ацетона. Промежуточный продукт распадается мономолекулярно

$$(I) = (I)_0 e^{-kt}. \quad (3)$$

К моменту времени t успевает разложиться количество промежуточного катализатора, равное

$$(I)_0 - (I) = (I)_0 (1 - e^{-kt}). \quad (4)$$

Поскольку каждый акт распада молекулы промежуточного катализатора индуцирует цепь реакций, приводящую к образованию ν молекул ацетона, то к этому же моменту образуется ацетона

$$(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = [(I)_0 - (I)] \nu = (I)_0 \nu (1 - e^{-kt}), \quad (5)$$

т. е. известный уже нам закон (1), где

$$(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_\infty = (I)_0 \nu. \quad (6)$$

Вывод является строгим в предположении, что инициирующая реакция протекает практически мгновенно и концентрация промежуточного катализатора достигает своего предельного значения весьма близко к началу процесса, т. е. вблизи $t = 0$.

В дальнейшем нами будет показано, что осуществление инициирующей реакции требует некоторого времени. Следовательно, скорость образования ацетона имеет максимальное значение не при $t = 0$, а в момент времени t , соответствующий концу инициирующей реакции, т. е. максимуму концентрации промежуточного катализатора. Иными словами, в начальный момент реакции при точном анализе хода процесса должно наблюдаться явление автоускорения в образовании ацетона. Это начальное ускорение должно быть выражено тем более ярко, чем более длительной является инициирующая реакция. Кинетические кривые, приведенные в настоящем сообщении, не обнаруживают начального ускорения, т. е. инициирующая реакция протекает в рассмотренных случаях быстро.

Весьма вероятно, что не только глубина инициирующей реакции, но и ее продолжительность зависят от состояния поверхности реакционного сосуда. Это означает, что путем соответствующей обработки поверхности можно, повидимому, получить кинетические кривые различных типов — от кривой мономолекулярной реакции до кривых с различными начальными ускорениями.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
15 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 83, 717 (1952). ² P. J. Nawrocki, J. H. Raley et al., Ind. Eng. Chem., 41, 2604 (1949).