

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

З. К. МАЙЗУС и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

**ЯВЛЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АЦЕТОНА
И ДОКАЗАТЕЛЬСТВО СУЩЕСТВОВАНИЯ НАЧАЛЬНОЙ
ИНИЦИИРУЮЩЕЙ РЕАКЦИИ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ПРОПАНА
В ПРИСУТСТВИИ НВг**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 17 VII 1952)

В предыдущем сообщении (1) для объяснения простого кинетического закона образования ацетона при окислении пропана в присутствии НВг (гомогенный катализатор) был предложен новый механизм катализа. Этот механизм предполагает существование начальной быстро протекающей самотормозящейся иницирующей реакции, приводящей к образованию небольших количеств промежуточного катализатора неизвестной пока природы. В качестве модели иницирующего процесса мы предложили цепную разветвленную реакцию, для которой типичны явления пределов быстрого протекания. Промежуточный катализатор в дальнейшем медленно распадается по мономолекулярному закону, индуцируя каждым актом распада длинные цепи превращения исходных веществ в конечный продукт реакции — ацетон. Из этой простой модели непосредственно вытекает наблюдаемый на опыте мономолекулярный закон образования ацетона.

Настоящая работа посвящена экспериментальному доказательству предположения о существовании начальной иницирующей реакции. На пути к этому доказательству было открыто весьма четкое явление предельных концентраций ацетона, т. е. таких его количеств, добавка которых к исходной смеси $C_3H_8 - O_2 - НВг$ полностью подавляет в ней процесс образования ацетона.

Уже в первых опытах мы обратили внимание, что процесс образования ацетона в смеси $C_3H_8 - O_2 - НВг$ прекращается несмотря на наличие в системе значительных количеств исходных веществ (свыше 50% от начальных концентраций). Предложенный нами механизм катализа просто объясняет это явление. Реакция заканчивается, когда практически полностью распадается промежуточный катализатор, образовавшийся в начальной иницирующей реакции. Однако встает вопрос — почему же снова не протекает иницирующая реакция, если в системе есть достаточное количество исходных веществ? Тем более, что прямые опыты с количествами исходных веществ и катализатора, остающимися к моменту прекращения образования ацетона, снова показывают образование ацетона.

Таким образом, следует допустить, что протеканию новой иницирующей реакции препятствуют либо те продукты, которые остановили иницирующую реакцию, либо конечные продукты основной реакции (ацетон, броморганические соединения), либо все эти вещества вместе взятые.

Прежде всего были сделаны опыты с добавками ацетона, которые

и привели к открытию интересного факта: в смеси исходных веществ, катализатора и ацетона в соотношениях, отвечающих концу реакции, процесс образования ацетона совершенно не идет. Реакция получения ацетона оказывается полностью подавленной. Добавки ацетона в количествах, превышающих предельные, приводят к тому, что в продуктах реакции мы находим только эти количества, а не больше (как было бы, если бы в системе шла реакция образования ацетона) и не меньше (как было бы, если бы предельная концентрация ацетона была связана с каким-либо химическим равновесием в системе).

При добавках ацетона в количествах меньших, чем предельные, в системе проходит реакция образования дополнительных количеств ацетона, но в меньших масштабах, чем в смесях, не пассивированных добавками ацетона. Дополнительные количества ацетона получают тем меньшими, чем больше добавка ацетона к исходной смеси.

На рис. 1 показан эффект действия добавки ацетона на весь ход реакции. Обращает внимание тот факт, что характер кинетических кривых расходования НВг и образования органических кислот совершенно не меняется при изменении содержания ацетона в исходной смеси.

Этот результат прямо подтверждает сделанный нами в предыдущем сообщении вывод, что получение ацетона есть процесс, не связанный с затратами НВг и образованием броморганических соединений, а также с процессом образования органических кислот, и что эти реакции являются параллельными. Представляет некоторый интерес характер кинетических кривых реакции, снятых по изменению давления. Увеличение содержания в исходной смеси ацетона приводит к тому, что глубина падения давления уменьшается

и соответственно уменьшается прирост давления над минимумом. В смеси с добавкой предельной концентрации ацетона падение давления практически точно соответствует количеству образовавшейся органической кислоты (считая на пропионовую), причем стадия роста давления не реализуется вовсе. Анализ показывает отсутствие органических перекисей при проведении реакции в смеси, пассивированной добавкой предельных количеств ацетона. Эти данные указывают, что органические перекиси образуются как молекулярные промежуточные продукты лишь в случае развития в системе цепной реакции образования ацетона.

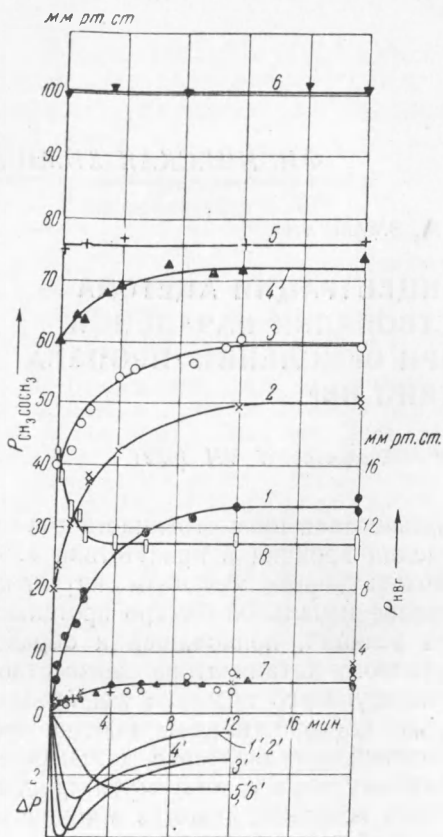


Рис. 1. Явление предельной концентрации ацетона при окислении пропана в присутствии НВг (стеклянный сосуд, $d = 30$ мм). 1 — кинетическая кривая образования ацетона в смеси 80 мм рт. ст. $C_3H_8 + 80$ мм $O_2 + 17$ мм НВг; 2 — то же с добавкой к исходной смеси 20 мм CH_3COCH_3 ; 3 — то же с добавкой 40 мм CH_3COCH_3 ; 4 — то же с добавкой 60 мм CH_3COCH_3 ; 5 — то же с добавкой 75 мм CH_3COCH_3 (предельная концентрация); 6 — то же с добавкой 100 мм CH_3COCH_3 (концентрация выше предельной); 7 — кинетическая кривая образования кислот для условий 1—6; 8 — кинетика расходования НВг для условий 1—6; 1'—6' — кинетические кривые реакции, снятые по изменению давления для случаев 1—6

Существенно, что кинетические кривые образования ацетона в смесях с добавками ацетона (см. рис. 1), так же как и в отсутствие добавок, хорошо описываются уравнением мономолекулярной реакции с одной и той же константой, но с разными глубинами реакции. Иными словами, добавки ацетона влияют лишь на глубину инициирующей реакции, на количество промежуточного катализатора (I_0), получающегося в результате этой реакции.

В то же время опыты с добавками ацетона отвергают предположение, что прекращение развития начальной инициирующей реакции связано с торможением ацетоном, так как действие ацетона начинает сказываться на глубине реакции лишь при значительных добавках (см. рис. 1), а инициирующая реакция в силу хорошего соблюдения мономолекулярного закона должна протекать быстро. Кроме того, хорошее соблюдение мономолекулярного закона по всему ходу реакции, несмотря на непрерывное образование ацетона, свидетельствует об отсутствии влияния ацетона на течение уже развившегося процесса.

Прекращение начальной инициирующей реакции нельзя отнести также за счет действия конечных броморганических соединений, которые в начальных стадиях реакции образуются лишь в малых количествах. Это предположение исключается прямыми опытами, когда при добавке исходной смеси в частично прореагировавшую смесь мы наблюдаем дополнительное образование ацетона, несмотря на наличие в системе к этому времени значительных количеств конечных броморганических соединений.

Таким образом, следует допустить, что начальная инициирующая реакция останавливается какими-то из ее собственных конечных продуктов.

Что же касается явления предельных концентраций ацетона, то это есть особое явление, которое, как будет видно, нам удалось использовать для доказательства справедливости предположения о существовании начальной инициирующей реакции. Для этого нужно сравнить действие добавок ацетона в предельной концентрации в момент начала реакции ($t=0$) и спустя некоторое непродолжительное время после начала реакции. В первом случае реакция образования ацетона должна быть полностью подавлена; во втором после прохождения инициирующей реакции добавка ацетона не должна оказывать никакого действия на процесс образования ацетона.

Такие опыты и были проделаны нами в значительном числе при температуре 200° . Для иллюстрации приводим данные опыта для смеси $40 \text{ мм } \text{C}_3\text{H}_8 + 40 \text{ мм } \text{O}_2 + 9 \text{ мм } \text{HBr}$, которая приводит в конце процесса к образованию 16 мм ацетона. При добавке к этой смеси $32 \text{ мм } \text{CH}_3\text{COCH}_3$ (предельная концентрация) в конце реакции было найдено это же самое количество ацетона, т. е. реакция образования дополнительных количеств ацетона была полностью подавлена. Здесь смесь $40 \text{ мм } \text{C}_3\text{H}_8 + 40 \text{ мм } \text{O}_2 + 9 \text{ мм } \text{HBr}$ реагировала около 15 сек. , и к ней (в идущую реакцию) было добавлено $35\text{--}50 \text{ мм}$ ацетона (больше

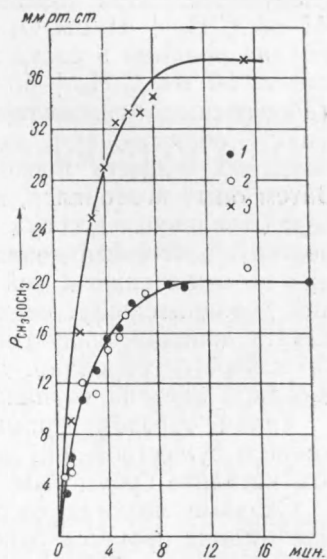


Рис. 2. Опыт для доказательства существования начальной инициирующей реакции, приводящей к образованию промежуточного катализатора. 1 — кинетическая кривая образования ацетона в смеси $41 \text{ мм } \text{C}_3\text{H}_8 + 41 \text{ мм } \text{O}_2 + 17 \text{ мм } \text{HBr}$; 2 — то же после введения на 15-й секунде $75 \text{ мм } \text{CH}_3\text{COCH}_3 + 50 \text{ мм } \text{C}_3\text{H}_8 + 50 \text{ мм } \text{O}_2$; 3 — то же в смеси $41 \text{ мм } \text{C}_3\text{H}_8 + 41 \text{ мм } \text{O}_2 + 17 \text{ мм } \text{HBr}$ после введения на 15-й секунде $50 \text{ мм } \text{C}_3\text{H}_8 + 50 \text{ мм } \text{O}_2$ (без ацетона)

предельной концентрации). Спустя 10 мин. было найдено на 15—16 мм ацетона больше добавленного количества, что соответствует нормальному выходу ацетона для этой смеси.

Тем самым получено простое и однозначное доказательство существования начальной иницирующей реакции. Вместе с тем доказано, что ацетон действует на начальную иницирующую реакцию (на активные центры этой реакции), но не оказывает действия на промежуточный катализатор, образующийся в результате иницирующей реакции.

Наконец, мы представляем еще одно убедительное доказательство существования начальной иницирующей реакции. Опыт заключался в следующем. При температуре 200° проводилась реакция в смеси 41 мм C_3H_8 + 41 мм O_2 + 17 мм НВг (рис. 2, 1). Спустя 15 сек. после начала реакции в сосуд вводилось дополнительное количество исходной смеси: 50 мм C_3H_8 + 50 мм O_2 (без НВг). При этом выходы ацетона (абсолютные) повышались в соответствии с кинетической кривой рис. 2, 3. Таким образом, при введении в систему дополнительных количеств исходных веществ проходила дополнительная иницирующая реакция. Затем опыт повторялся, но с той лишь разницей, что на 15-й секунде перед введением в сосуд дополнительных количеств исходных веществ к реагирующей смеси добавлялось 75 мм ацетона (предельная концентрация по отношению к той смеси, которая будет образована после введения дополнительных ее количеств). Добавка ацетона должна была подавить дополнительную иницирующую реакцию. Это явление и было нами зарегистрировано. Действительно, кинетическая кривая в опыте с добавкой ацетона совпала с кинетической кривой 3.

Таким образом, прямыми опытами однозначно доказано предположение о существовании начальной иницирующей реакции при гомогенном катализе бромистым водородом реакции окисления пропана.

Сходные явления сосредоточения действия катализатора в начальных стадиях процесса окисления обнаружил для реакции в жидкой фазе В. К. Цысковский⁽²⁾, изучая окисление керосиновых фракций в присутствии коллоидных катализаторов.

Следует отметить, что явление предельных концентраций ацетона может быть использовано как кинетический метод для изучения кинетики начальной иницирующей реакции и свойств промежуточного катализатора.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
15 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Э. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, ДАН, 87, № 1 (1952). ² В. К. Цысковский, Н. А. Киселева, ЖПХ, 23, 1001 (1950).