

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

З. К. МАИЗУС и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

**КИНЕТИКА НАЧАЛЬНОЙ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ РЕАКЦИИ
И СВОЙСТВА ПРОМЕЖУТОЧНОГО КАТАЛИЗАТОРА
ПРИ ОКИСЛЕНИИ ПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ НВг**

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

В наших предыдущих сообщениях (¹, ²) были представлены экспериментальные доказательства существования нового механизма гомогенного газового катализа. Этот механизм рассматривает процесс кагалитического окисления углеводорода (пропан) в присутствии гомогенного катализатора НВг как последовательность двух стадий, каждая из которых протекает по цепному механизму. Первая стадия осуществляется в самом начале реакции, приводя к образованию небольших количеств некоторого промежуточного катализатора I. Вторая, более медленная стадия есть процесс индуцирования промежуточным катализатором основной цепной реакции окисления.

В настоящем сообщении излагаются данные о кинетике начальной иницирующей реакции и свойства промежуточного катализатора, подтверждающие правильность наших взглядов по поводу нового механизма гомогенного катализа.

Эти данные были получены при помощи описанного в предыдущей работе (²) явления предельных концентраций ацетона. Ацетон, добавленный в достаточных количествах к исходной смеси пропана, кислорода и НВг, полностью подавляет процесс образования этого главного продукта реакции. Добавки ацетона в реагирующую смесь (в идущую реакцию) после того, как иницирующая реакция прошла практически полностью, в количествах, даже превышающих предельные, не оказывают никакого влияния ни на кинетику реакции, ни на конечный выход ацетона.

Ясно, что, вводя ацетон в предельных количествах по ходу иницирующей реакции, а затем фиксируя конечный выход ацетона, можно получить кинетический закон образования промежуточного катализатора в ходе иницирующей реакции.

Опыты проводились следующим образом. В реакционный сосуд из кварцевого стекла, откачанный до высокого вакуума и погруженный в масляную баню с заданной температурой масла (170, 150, 130, 110 и 90°), вводилась смесь 41,5% пропана, 41,5% кислорода и 17% НВг в постоянных количествах (т. е. при давлениях, уменьшающихся соответственно уменьшению температуры). Затем в сосуд спустя разные промежутки времени от начала реакции вдувались предельные количества ацетона, и масляная баня, обогревавшая реакционный сосуд, заменялась на другую с всегда постоянной, но более высокой (215°) температурой масла. При температуре 215° реакция проводилась до конца (смесь выдерживалась не менее 8 мин.). Таким образом, промежуточный катали-

затор, образовавшийся в ходе инициирующей реакции до момента введения предельной концентрации ацетона, реагировал при одинаковых для всех случаев условиях (одинаковая температура, равная 215° , и одинаковое давление, равное при 215° 100 мм рт. ст.). Следовательно, конечный выход ацетона при 215° мог служить мерой количества промежуточного катализатора, образовавшегося в ходе инициирующей реакции при той или иной температуре, за то или иное время.

На рис. 1 показаны кинетические кривые образования промежуточного катализатора в ходе инициирующей реакции при разных температурах. Концентрация промежуточного катализатора выражена в долях от концентрации, отвечающей реакции при 215° . Отчетливо видно, что уменьшение температуры приводит к увеличению времени протекания инициирующей реакции и к уменьшению количества образующегося при этом промежуточного катализатора. При 90° промежуточный катализатор практически уже не образуется (белые кружки на оси времени). Сопоставляя времена протекания инициирующей реакции со временами протекания основной реакции образования ацетона (см. рис. 1 нашего сообщения (1)), мы видим, что

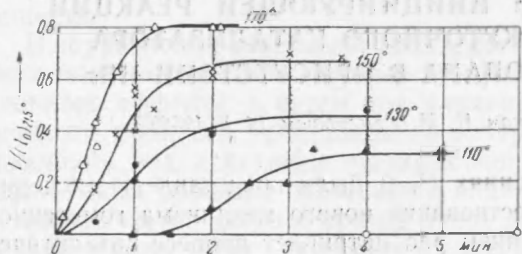


Рис. 1. Кинетические кривые инициирующей реакции (образование промежуточного катализатора 1) при разных температурах

инициирующая реакция является действительно весьма быстрой в сравнении со временем протекания основного процесса. Например, при 170° инициирующая реакция продолжается немногим более минуты, а процесс образования ацетона при 168° длится около 60 мин. и т. д.

Обращает на себя внимание характер кинетических кривых образования ацетона — это типичные S-образные кривые с точкой перегиба, соответствующей половине полной глубины превращения. Как известно, именно такого типа кинетические кривые характерны для цепных разветвленных реакций. Таким образом, характер кинетических кривых делает весьма правдоподобным наше предположение о механизме начальной инициирующей реакции.

Кинетические кривые рис. 1 могут быть совмещены с одной, выбранной за стандартную, если нормировать глубины всех реакций к глубине стандартной реакции, а затем изменить масштаб оси времени. Из величин коэффициентов трансформации определяется энергия активации начальной инициирующей реакции, равная 13,5 ккал/моль. Малое значение энергии активации объясняет легкость протекания инициирующей реакции при сравнительно низких температурах. Следует отметить, что выходы ацетона при уменьшении температуры падают сильнее, чем убывает глубина инициирующей реакции. Это означает, что с температурой уменьшается не только количество получающегося промежуточного катализатора, но также и длина цепи реакции образования ацетона, индуцируемой распадом этого катализатора.

Используя явление предельной концентрации ацетона, можно установить зависимость длины цепи от температуры. Явление предельной концентрации ацетона позволяет так же просто проверить правильность наших утверждений о кинетическом законе распада промежуточного катализатора (одно из его свойств). С этой целью при температуре 215° проводилась инициирующая реакция, добавлялось предельное количество ацетона, сосуд погружался в масляную баню при 170° и выдерживался в ней разное время. Затем масляная баня снова заменялась на стандартную при 215° , реакция доводилась до конца и в смеси опре-

делялось количество дополнительно образовавшегося ацетона, за вычетом добавленных предельных количеств и ацетона, успевшего образоваться при 170° (определялся в специальных глухих опытах). Ясно, что чем дольше выдерживалась смесь при 170°, тем большее количество промежуточного катализатора успевало распасться (рождая при этом не слишком длинные цепи). Возвращая смесь через разные промежутки времени снова в температуру 215° и проводя реакцию до конца, мы тем самым определяли количество промежуточного катализатора, не успевшее разложиться при 170°, т. е. кинетический закон реакции.

Поскольку нам известна константа скорости реакции образования ацетона, являющаяся в то же время константой скорости мономолекулярной реакции распада промежуточного катализатора, можно заранее вычертить кинетический закон разложения промежуточного катализатора при 170° и сравнить его с опытом.

Рис. 2 иллюстрирует степень совпадения опытных данных с теорией и окончательно утверждает правильность взглядов на механизм катализа.

К сожалению, снижение температуры после проведения иницирующей реакции способствует стабилизации промежуточного катализатора лишь до определенной температуры. Охлаждение реагирующей смеси до температуры ниже примерно 80° приводит к полной и быстрой гибели промежуточного катализатора, очевидно, из-за изменения агрегатного состояния.

Таким образом, на сегодняшний день трудно поставить задачу накопления промежуточного катализатора с целью установления его химической природы и прямого изучения химических свойств.

Вместе с тем изложенный в настоящем сообщении кинетический метод позволяет изучать кинетику начальной иницирующей реакции и свойства промежуточного катализатора без его выделения и идентификации, что делает возможным дальнейшее углубленное исследование нового механизма гомогенного катализа.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
15 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 87, № 2 (1952). ² З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 87, № 3 (1952).

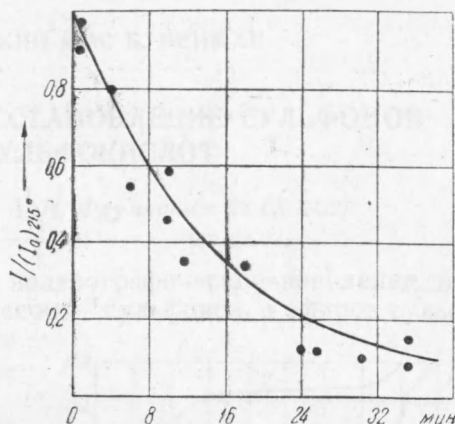


Рис. 2. Закон разложения промежуточного катализатора I при температуре 170°. Кривая построена по формуле: $I / (I_0)_{215} = e^{-kt}$, где $k = 0,07 \text{ мин}^{-1}$. Точки — экспериментальные данные