

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

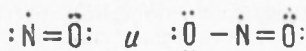
З. К. МАЙЗУС и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

**МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СТАДИИ ПРИ КАТАЛИЗЕ ОКИСЛАМИ
АЗОТА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 10 II 1954)

Каталитическое действие окислов азота в реакциях окисления углеводородов (метан, этан, этилен, пропан, бензол) известно давно ⁽²⁻⁹⁾. Добавка небольших количеств окислов азота позволяет значительно снизить температуру проведения реакции, что способствует сохранению ценных кислородсодержащих продуктов окисления — перекисей, альдегидов, кетонов, спиртов.

Меняются при катализе также кинетические закономерности процесса ⁽¹⁰⁾. Поскольку даже катализированное окисление простейших углеводородных газов идет при довольно высоких температурах, естественно, что NO и NO₂ могут проявлять при этом свою радикальную природу, связанную с наличием в этих молекулах нечетного числа электронов.



Следовательно, добавка окислов азота к смеси углеводорода с кислородом эквивалентна созданию в исходной смеси высокой концентрации активных центров, способных инициировать цепной процесс окисления. Именно с этим обстоятельством и связано, повидимому, отмеченное нами изменение формы кинетических кривых. Элементарный акт инициирования может заключаться в создании углеводородных радикалов, например по реакции.



Эта элементарная реакция обычно фигурирует в химических механизмах процессов нитрования углеводородов ⁽¹²⁾. Образовавшийся радикал R дает начало цепям окисления углеводорода.

Однако в наших последних работах по гомогенному катализу бромистым водородом в реакции окисления пропана было установлено существование нового механизма катализа ⁽¹³⁾. Оказалось, что развитие цепной катализированной реакции нельзя представлять себе как простое осуществление одной и той же последовательности элементарных актов (зарождение, продолжение, разветвление и обрыв цепи) на протяжении всего процесса, пока в реагирующей системе есть исходные вещества.

Было показано наличие в механизме процесса двух отчетливо выраженных последовательных макроскопических стадий. Первая из этих стадий — начальная инициирующая реакция (по своему механизму, повидимому, цепная разветвленная реакция) — быстро затормаживается, но приводит к образованию высокоэффективного промежуточного продукта. Этот промежуточный продукт во второй стадии процесса медленно

но распадается, индуцируя каждым актом своего распада обычную, но неразветвленную цепь реакций окисления углеводорода.

Масштаб начальной инициирующей реакции определяет масштаб (глубину) окисления углеводорода. Эффект катализа определяется в основном участием катализатора в начальной инициирующей стадии. Для последующей макроскопической стадии катализатор или не нужен вовсе или его нужно мало. Точно так же добавка ингибитора (ацетон) действует лишь на начальную инициирующую реакцию.

Недавно один из нас высказал точку зрения, что наличие макроскопических стадий и особая роль начального периода являются общим или, по крайней мере, весьма распространенным свойством цепных реакций как катализированных, так и некатализированных ⁽¹⁴⁾.

Весьма удачной оказалась попытка использовать для обнаружения двух макроскопических стадий метод изучения разогрева реагирующей смеси по А. А. Ковальскому ⁽¹⁵⁾.

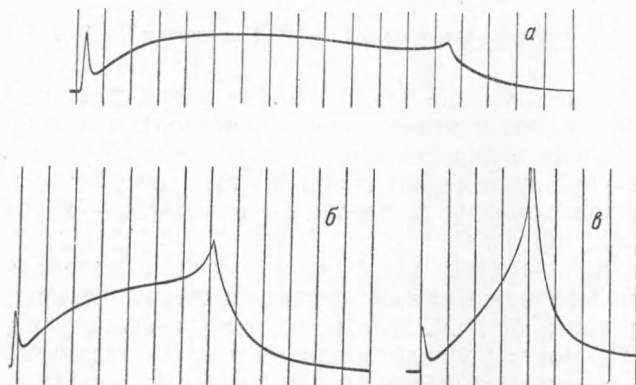


Рис. 1. Фоторегистрации разогрева реагирующей смеси, указывающие на существование двух режимов тепловыделения (двух макроскопических стадий в механизме катализа окислами азота реакции окисления пропана). *a* — 319°; *б* — 324°; *в* — 333°. Максимальный разогрев на фоторегистрации *в* равен 5,7°. Отметки времени (вертикальные прямые) даются через каждые 30 сек.

В подходящих условиях можно зарегистрировать наличие двух режимов тепловыделения, соответствующих наличию двух макроскопических стадий в механизме процесса ⁽¹⁶⁾. Естественно, что в тех случаях, когда реакция идет быстро (высокие температуры), кривые разогрева могут и не показать стадийности процесса. При этом получается суммарная для обеих стадий кривая скорости тепловыделения.

При понижении температуры можно надеяться на более успешную регистрацию двух стадий в силу разной зависимости скоростей этих стадий от температуры. Допуская, что катализатор стимулирует в первую очередь начальную инициирующую реакцию, можно думать, что добавка катализатора при низкой температуре особенно благоприятна для регистрации двух режимов тепловыделения.

Действительно, такого рода явления нам с большой отчетливостью удалось зарегистрировать при катализе добавками окислов азота реакции окисления пропана (состав исходной смеси: 150 мм рт. ст. $C_3H_8 + 150$ мм $O_2 + 20$ мм NO_2).

На рис. 1 *a* хорошо видно, как после острого пика в начале фоторегистрации, обусловленного релаксационными явлениями, регистрируется протекание в реагирующей системе сравнительно медленной, автокаталитического характера реакции, связанной с выделением тепла. Скорость этой реакции достигает максимума и начинает спадать. Одна-

ко к этому моменту времени уже сказывается тепловыделение, связанное с развитием второй макроскопической стадии. На фоторегистрации наблюдается второй максимум скорости выделения тепла. После этого скорость реакции окисления убывает до конца реакции.

При повышении температуры (рис. 1 б) скорости обеих макроскопических стадий возрастают. Попрежнему регистрируется два режима тепловыделения. Однако максимум разогрева, соответствующий начальной стадии, уже не выявляется. Наконец, при дальнейшем повышении температуры (рис. 1 в) кривая тепловыделения, если ее рассматривать без сопоставления с рис. 1 а и 1 б, вообще не дает указаний на существование двух режимов тепловыделения. Именно такого результата и следовало ожидать.

Таким образом, в механизме гомогенного катализа окислами азота в цепных реакциях окисления углеводородов (пропан) имеют место две последовательных макроскопических стадии.

Поступило
6 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Н. Bibb, H. L. Lucas, Ind. Eng. Chem., **21**, 633 (1929). ² T. E. Layng, R. Soukup, *ibid.*, **20**, 1052 (1928). ³ С. Н. Bibb, *ibid.*, **21**, 11 (1932). ⁴ С. Н. Bibb, Canad. Patent, 302672, 1930. ⁵ М. Patry, P. Monseaux, C. R., **223**, 329 (1946). ⁶ В. Г. Фастовский, Метан, М.—Л., 1947. ⁷ Н. М. Путов, Журн. хим. пром., 332 (1949). ⁸ W. A. Bone, S. G. Hill, Proc. Roy. Soc., A **129**, 434 (1930). ⁹ W. A. Bone, S. Hill, H. R. Rance, *ibid.*, A **143**, 16 (1933). ¹⁰ З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **83**, 717 (1952). ¹¹ Н. Н. Семенов, Цепные реакции, М.—Л., 1934. ¹² А. В. Топчиев, Нитрование углеводородов, Изд. АН СССР, 1949. ¹³ З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **87**, 241 (1952). ¹⁴ Н. М. Эмануэль, ДАН, **95**, № 3 (1954). ¹⁵ М. Л. Богоявленская, А. А. Ковальский, ЖФХ, **20**, 1325 (1946). ¹⁶ З. К. Майзус, А. М. Маркевич, Н. М. Эмануэль, ДАН, **89**, 1049 (1953).