

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. Г. КНОРРЕ, З. К. МАЙЗУС и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

НАЧАЛЬНАЯ МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ СТАДИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ
КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ОКИСЛЕНИИ *n*-ДЕКАНА В ПРИСУТСТВИИ
 $Mn(C_{11}H_{23}COO)_2$

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 8 V 1954)

Недавно один из нас ⁽¹⁾ обратил внимание, что многие реакции, несомненно идущие с участием свободных радикалов, не укладываются в рамки классической цепной схемы, а скорее всего протекают через несколько последовательных макроскопических стадий, каждая из которых может быть цепным процессом со своими элементарными реакциями зарождения, развития цепи и гибели активных центров.

Детально вопрос о существовании макроскопических стадий в цепных реакциях был изучен на примере окисления пропана кислородом в присутствии HBr ⁽²⁾. Для этого процесса было непосредственно установлено, что в его начальный период протекает быстро заканчивающаяся реакция («начальная иницирующая реакция»), приводящая к образованию в системе промежуточного продукта, который далее распадается, иницируя вторую стадию — неразветвленную цепную реакцию окисления пропана в ацетон. Существование макроскопических стадий в реальном цепном процессе было доказано также для ряда других реакций ⁽³⁾.

Открытие макроскопических стадий и особой роли начального периода в цепных реакциях позволяет по-новому поставить вопрос об управлении химическим процессом путем воздействия на различные макроскопические стадии этого процесса.

Большое внимание исследователей привлекают в последнее время процессы окисления различных видов нефтяного сырья. При этом имеется в виду, главным образом, получение таких ценных продуктов окисления, как кислоты и спирты. Имеются указания, что процессы окисления жидких углеводородов также включают макроскопические стадии и определяются реакциями, протекающими в начальный период окисления.

Рациональное осуществление процесса окисления, обеспечивающее получение продуктов с заданными функциями и с наибольшими выходами, требует знания его макроскопических стадий. Поэтому существенно выявить и изучить на модельном примере какого-либо индивидуального соединения основные макроскопические стадии процесса окисления углеводородов. С этой целью была поставлена работа по изучению кинетики окисления *n*-декана в жидкой фазе в присутствии лауриново-кислого марганца. Известно, что марганцевые, кобальтовые и некоторые другие соли высших жирных кислот, растворимые в углеводородах, ускоряют окисление этих углеводородов ^(4, 5). Принято считать, что ускорение окисления связано с дополнительным образованием свободных радикалов при взаимодействии ионов металлов с гидроперекисями по реакции



Согласно этой схеме ускорение процесса окисления будет иметь место до тех пор, пока все двухвалентные ионы металла окислятся до трехвалентного состояния. Обратное восстановление двухвалентного состояния ионов обычно не предусматривается. Таким образом, строго говоря, мы имеем дело не с катализом, а с индукцией. Однако, следуя укоренившейся в научной литературе терминологии, мы в дальнейшем будем говорить о катализе окисления солями металлов переменной валентности, тем более, что указанный выше механизм ускоряющего действия этих солей является чисто гипотетическим.

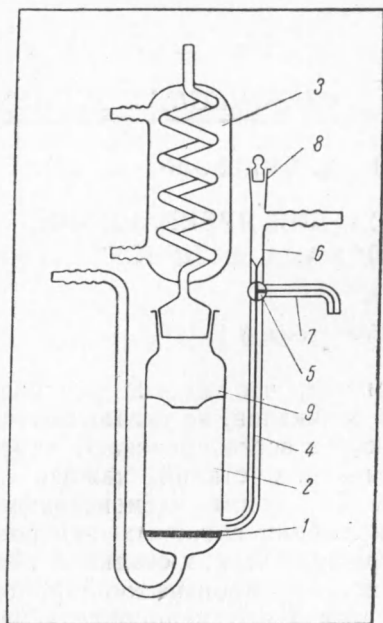


Рис. 1. Окислительная ячейка для окисления жидких углеводородов

введения добавок в уже реагирующую систему путем вдувания их азотом. В отбираемых по ходу окисления пробах определялось содержание перекисей, кислот, карбонильных соединений и эфиров.

На рис. 2 приведены кинетические кривые накопления этих продуктов (кроме эфиров), полученные при окислении кислородом при 140° чистого *n*-декана и *n*-декана, содержащего 0,3 мол. % лауриновокислого марганца $Mn(C_{11}H_{23}COO)_2$. Полученные данные показывают, что в присутствии лауриновокислого марганца в несколько раз возрастает скорость образования карбонильных соединений и кислот. Значительно ускоряется также образование эфиров. Количество перекисей в системе, наоборот, значительно уменьшается. Этот факт связан, повидимому, или с ускоренным разрушением гидроперекиси $ROOH$ в присутствии катализатора или с тем, что радикалы ROO быстрее потребляются по другим направлениям процесса окисления и в меньшем количестве могут идти на образование молекулярного промежуточного продукта $ROOH$.

Аналогичная картина наблюдается и при окислении *n*-декана при 120° , но ускоряющее действие лауриновокислого марганца, в особенности на образование кислот (см. рис. 3), выражено более резко.

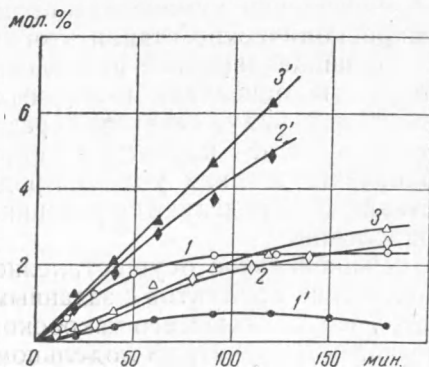


Рис. 2. Кинетика накопления продуктов реакции при окислении при 140° . 1, 2 и 3 — чистый *n*-декан; 1', 2' и 3' — *n*-декан, содержащий 0,3 мол. % лауриновокислого марганца; 1 и 1' — перекиси, 2, 2' — карбонильные, 3, 3' — кислоты

Температурные коэффициенты скорости образования кислот в чистом *n*-декане и в присутствии лауриновокислого марганца равны, соответственно, 2,95 и 2,25 (что отвечает энергиям активации 34 и 25 ккал).

В последние годы в литературе появились указания на особое поведение некоторых реакций окисления углеводородов в начальный период. Рядом авторов при проведении окисления углеводородов в присутствии солей двухвалентных марганца ⁽⁴⁾ и кобальта ⁽⁵⁾ было замечено изменение окраски раствора в начальный период реакции, указывающее на образование в системе соединений марганца или кобальта высшей валентности. В связи с этим мы обратили внимание на поведение катализатора в начальный период реакции.

При окислении *n*-декана было обнаружено, что в первые же минуты после начала процесса бесцветный раствор приобретает бурую окраску. Интенсивность этой окраски возрастает примерно до 10-й минуты, проходит через максимум, и затем начинается просветление раствора, сопровождающееся выпадением бесцветного осадка. Анализ показал, что осадок содержит значительную часть введенного в систему марганца. Примерно через 40 мин. после начала опыта раствор опять стал совершенно бесцветным. Такой же цикл превращений

наблюдается и при 120°, но потемнение достигает максимума на 40-й минуте, а полное обесцвечивание системы происходит лишь через 2 часа после начала опыта. Характер окраски, а также исчезновение ее при прибавлении к системе сильных восстановителей, например раствора NaHSO_3 , дают основание предположить, что мы имеем дело с переходом марганца в состояние высшей валентности (скорее всего, четырехвалентное).

В исходном состоянии лауриновокислый марганец очень слабо растворяется в декане. С повышением температуры его растворимость повышается, и при 120–140° удается получить растворы, содержащие до 0,8 г соли на 100 мл декана. Однако охлаждение такого раствора приводит снова к выпадению в осадок значительной части соли. В отличие от исходной соли, окрашенный продукт, образующийся в начальный период окисления, остается в растворе и после охлаждения последнего до комнатной температуры.

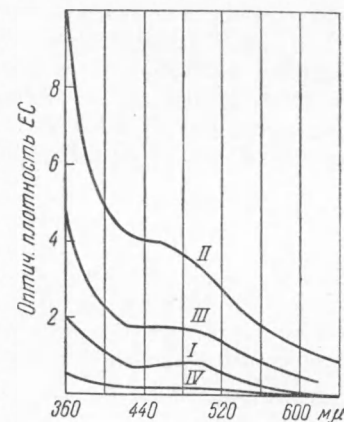


Рис. 4. Спектры поглощения реагирующей системы в реакции окисления *n*-декана при 140° в присутствии 0,3 мол. % лауриновокислого марганца. I — через 5 мин., II — через 12 мин., III — через 20 мин., IV — через 30 мин. после начала опыта

Описанный выше цикл превращений катализатора иллюстрируется рис. 4, на котором приведены спектры поглощения в видимой области проб, взятых из реактора в различные моменты времени (сняты на спектрофотометре СФ-4). Две последние пробы (III, IV) взяты, когда в системе уже образовалось значительное количество осадка, и поэтому спектрофотометрированию подвергался раствор, полученный после

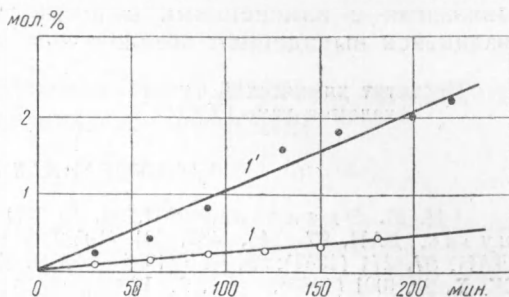


Рис. 3. Кинетика образования кислот в реакции окисления при 120° чистого *n*-декана (I) и *n*-декана, содержащего 0,3 мол. % лауриновокислого марганца (I')

предварительного отстаивания взвешенных бесцветных частиц. В исходном состоянии и спустя 40 мин. после начала реакции поглощение отсутствует.

Таким образом, установлено, что при катализе лауриновокислым марганцем реакции окисления *n*-декана наблюдается отчетливо выраженная начальная макроскопическая стадия превращений катализатора, связанная с изменениями валентного состояния марганца и заканчивающаяся выпадением катализатора в осадок.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
7 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. М. Эмануэль, ДАН, **95**, № 3 (1954). ² З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **87**, 241, 437, 801 (1952). ³ З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **57**, 271 (1947); **95**, № 5 (1954). ⁴ В. К. Цысковский, И. А. Киселева, ЖПХ, **23**, 1001 (1950). ⁵ J. P. Wibaut, A. Strang, Proc. Kon. Ned. Akad. Wet., **54B**, 102 (1951); **55B**, 207 (1952).