Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

З. К. МАЙЗУС и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

ХОЛОДНОЕ ПЛАМЯ СМЕСЕЙ АЦЕТАЛЬДЕГИДА С КИСЛОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ HBr

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 6 VII 1954)

В кинетических работах последнего времени много внимания уделялось изучению высокоэффективного катализа бромистым водородом в реакциях окисления углеводородов ([1–3]). Представляло интерес изучить действие добавок HBr в других реакциях окисления органических веществ. Это исследование должно было расширить круг реакций, катализируемых бромистым водородом, помочь выяснению химических возможностей катализатора и дать новые данные для выяснения химического механизма катализа.

Естественно было выбрать для указанной цели реакцию окисления ацетальдегида, которая подвергалась тщательному и всестороннему кинетическому изучению в работах многих авторов, в частности в наших ([4]). Изучая реакцию между ацетальдегидом и кислородом при 170° и начальном давлении 100 мм рт. ст., мы установили кинетические закономерности изменения концентраций компонент реагирующей смеси. Давление в ходе процесса окисления изменяется по своеобразному закону — сначала падает, а затем, после достижения некоторого минимального значения, начинает возрастать. Количество альдегида убывает с самого начала и до конца процесса. Кислород расходуется в стадии реакции, связанной с падением давления, а затем количество его остается неизменным. Количество конечного продукта — уксусной кислоты — все время нарастает. Концентрация промежуточного продукта — гидроперекиси ацетила — описывается характерной кривой с максимумом, причем положение максимума отвечает минимуму давления в системе. Из экспериментальных данных следует, что на всем протяжении ветви падения давления сумма количеств альдегида, кислоты и перекиси составляет 100% по отношению к исходному альдегиду. Это означает, что никакие другие вещества, кроме кислоты и перекиси, здесь практически не образуются. Изменение давления на этой ветви определяется количествами образовавшихся кислоты и перекиси, причем перекись образуется в весьма больших количествах (иногда до 50% от исходного ацетальдегида). Реакция в области температур, близких к 200°, протекает достаточно медленно. Минимум падения давления достигается за время порядка 3 мин. При понижении температуры это время сильно затягивается и уже при 125° составляет 80—100 мин.

По-иному обстоит дело при проведении реакции окисления в присутствии небольших количеств HBr. Так например, добавка в исходную смесь 5% HBr приводит к тому, что реакция окисления протекает с большой скоростью уже при 105°. В смеси 57 мм CH_3CHO и 43 мм O_2 с добавкой 5 мм HBr кинетическая кривая реакции имеет общую форму с минимумом изменения давления, причем минимум достигается за 9 мин. от начала реакции.

Если повышать температуру сосуда, то начиная с температуры 117°, медленная реакция окисления заменяется реакцией воспламенения. Эта вспышка происходит со все меньшими и меньшими задержками по мере того, как возрастает температура реакционного сосуда. На рис. 1 показаны кинетические кривые падения давления при окислении ацетальдегида молекулярным кислородом в присутствии HBr при разных температурах. Эти кривые обрываются в результате вспышки реагирующей смеси, приводящей к возрастанию давления в системе. При температуре 117° вспышка происходит спустя 300 сек. после впуска исходных реагентов в реакционный сосуд, при 120° — спустя 170 сек., при 130° — спустя 70 сек. и, наконец, при 140° — спустя 35 сек. В период, предшествующий вспышке, давление в системе закономерно изменяется (уменьшается), причем это изменение давления носит отчетливо выраженный автокаталитический характер.

Нетрудно, убедиться, что уменьшение давления во всех случаях следует одному и тому же кинетическому закону Н. Н. Семенова:

$$\Delta P \cong A e^{\varphi t},$$

где

$$\varphi = 10^{14} e^{-28500/RT} \text{ сек}^{-1}.$$

Весьма важно установить, с каким обстоятельством связана возможность осуществления столь низкотемпературной вспышки или, по крайней мере, установить природу взрыва — цепной или тепловой.

Мы провели химический анализ реагирующей смеси непосредственно перед вспышкой при разных температурах. Оказалось, что в реагирующей смеси перед вспышкой практически не обнаруживается органической гидроперекиси, которой так много получается при окислении в отсутствие HBr. Иными словами, вспышка никак не может быть связана с накоплением в системе органической перекиси. Поскольку позже будет показано, что вспышка имеет характер холодного пламени, то обнаружение подобного явления по-новому ставит вопрос о природе холоднопламенных вспышек, которые, как известно, связываются с накоплением органических перекисей в критической концентрации.

Химический анализ показал, что сумма всех определяемых продуктов практически совпадает с количеством первоначально взятого ацетальдегида. Это указывает на то, что в период, непосредственно предшествующий вспышке, в реагирующей смеси, кроме ацетальдегида, уксусной кислоты, кислорода, HBr и весьма малых количеств перекиси, могут присутствовать лишь незначительные количества высокоактивных промежуточных веществ. Именно накопление этих веществ в данной смеси и приводит к вспышке при весьма низкой температуре.

Нетрудно видеть, что вспышка всякий раз происходит при разных скоростях реакции перед вспышкой, хотя температуры проведения опытов в рассматриваемых нами случаях несильно отличаются друг от друга. Это говорит о том, что причиной взрыва не является превышение теплоприхода за счет идущей реакции над теплоотводом из системы и что взрыв имеет не тепловую, а цепную природу.

К этому же выводу приводит нас рассмотрение условия теплового взрыва ([5]).

Как известно, тепловой взрыв наступает в результате нарушения теплового равновесия в химически реагирующей системе. Критическое условие теплового взрыва может быть записано в виде:

$$\frac{EQr^2 w_1}{R \lambda_1 T_1^2} = \text{const}, \qquad (1)$$

где E и Q — энергия активации и тепловой эффект реакции в кал/моль; w_1 — скорость реакции при температуре опыта T_1; r — радиус реакционного сосуда; λ_1 — коэффициент теплопроводности реагирующих газов; R — универсальная газовая постоянная.

Если изменить начальную температуру проведения реакции, то при этом изменяются также условия теплоприхода и теплоотвода. Пользуясь условием теплового взрыва (1) можно установить при каких скоростях реакции должен иметь место переход ко взрыву, если изменяется температура реакционного сосуда. Для двух температур T_1 и T_3 получаем

$$\frac{w_1}{\lambda_1 T_1^2} = \frac{w_3}{\lambda_3 T_3^2}. \qquad (2)$$

Отсюда

$$w_1 = \frac{\lambda_1 T_1^2}{\lambda_3 T_3^2} w_3. \qquad (2')$$



Рис. 1. Кинетические кривые окисления ацетальдегида молекулярным кислородом в присутствии HBr (57 мм CH_3CHO + 43 мм O_2 + 5 мм HBr) при разных температурах. *1* — 140°; *2* — 130°; *3* — 120°; *4* — 117°

Коэффициент теплопроводности λ несильно меняется с температурой по линейному закону. Рассмотрим реакции при температурах 117 и 140°. В этом случае изменение температуры составляет 23°, что приводит к весьма малому изменению коэффициента теплопроводности (на 5—6%). Таким образом, скорости реакции, обеспечивающие при этих условиях переход ко взрыву, должны быть связаны соотношением

$$w_1 \cong 1{,}12\, w_3. \qquad (2'')$$

Иными словами, переход от стационарной реакции к нестационарной при температурах 117 и 140° должен был бы происходить практически при одинаковых скоростях реакции. На самом же деле, как видно из рис. 1, скорость реакции перед взрывом при 140° в ~8,5 раз превышает скорость реакции перед взрывом при 117°.

$$w_1 = 8{,}4\, w_3. \qquad (3)$$

Таким образом, следует считать доказанным, что взрыв имеет нетепловую природу, т. е. не связан с нарушением теплового равновесия в системе.

Можно представить еще одно доказательство нетепловой природы взрыва. Сравнивая данные некатализированного окисления ацетальдегида с данными по катализу этой реакции бромистым водородом, можно увидеть, что примерно одинаковые скорости реакции образования уксусной кислоты (а следовательно, и одинаковые скорости тепловыделения) в первом случае обеспечивают медленное протекание реакции, а во втором приводят ко взрыву. Так например, при 170° в некатализированной реакции за 140 сек. образуется 13,0 мм CH_3COOH. В присутствии HBr примерно такая же скорость образования кислоты приводит ко взрыву уже при температуре 120°.

Обращает на себя внимание также тот факт, что вспышка происходит всякий раз при одной и той же глубине реакции, независимо от температуры реакционного сосуда. Поскольку реакция образования кислоты при этих низких температурах никак не может выделить большое количество тепла, способное вызвать взрыв, то необходимо допустить, что взрыв вызван накоплением высокоэффективного про-

межуточного вещества в одинаковых при этих близких температурах количествах. Повидимому, появление этих промежуточных веществ осуществляется параллельно с образованием уксусной кислоты.

Кинетические явления, описанию которых посвящена настоящая работа, позволяют наметить новые пути решения вопроса о природе холодных пламен органических соединений.

Поступило
2 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] F. Rust, W. Vaughan, Ind. Eng. Chem., **41**, 2595 (1949). [2] З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **87**, 241, 437, 801 (1952). [3] З. К. Майзус, А. М. Маркевич, Н. М. Эмануэль, ДАН, **89**, 1049 (1953). [4] Н. М. Эмануэль, Сборн. Кинетика цепных реакций окисления, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950, стр. 185. [5] Н. Н. Семенов, Усп. физ. наук. **34**, 433 (1940)