Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 3

*ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ*

Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

# ОПРЕДЕЛЯЮЩАЯ РОЛЬ НАЧАЛЬНОГО ПЕРИОДА ЦЕПНЫХ ЖИДКОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ, ИНИЦИИРОВАННЫХ ГАЗОВЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

*(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 28 II 1955)*

В ряде наших недавних работ проводилась точка зрения о распространенности нового механизма гомогенного катализа и химической индукции в цепных реакциях ([1], [2]). Согласно этой точке зрения, механизм цепных реакций, протекающих в присутствии различных инициирующих добавок, включает последовательность по крайней мере двух макроскопических стадий. При этом инициирующее действие добавок осуществляется в начальный период реакции.

Последовательность макроскопических стадий была экспериментально доказана при окислении пропана в присутствии HBr, $NO_2$, NOCl, а также этана в присутствии HBr. При окислении жидких углеводородов (*н*-декан) было установлено наличие начальных макроскопических стадий валентных изменений катализатора (марганец, кобальт), после чего катализатор выпадал в осадок. Удаление осадка катализатора из зоны реакции не сказывается на кинетике образования основных продуктов окисления. Иными словами, после осуществления начальной инициирующей стадии катализатор не нужен для развития процесса по новому режиму, характерному для катализированной реакции.

В настоящей работе сообщаются результаты новых опытов, убедительно свидетельствующие о том, что инициирующее действие гомогенных катализаторов связано лишь с начальным периодом сложной цепной реакции. Принципиальная сторона постановки опытов такова, что не только может представить научный интерес как способ доказательства развиваемой точки зрения, но и послужить основой для разработки методов использования явления начального инициирующего действия гомогенных катализаторов.

Насколько нам известно, газовое инициирование жидкофазных цепных реакций до сих пор применялось в единичных случаях. В качестве примеров такого инициирования могут служить работы ([3], [4]). В первой из них изучалось окисление кипящих бромистого бензила (кипит при 199°) и 1,3,5-триметилбензола (кипит при 165°) при пропускании через них кислорода с HBr. При окислении бромистого бензила равномолекулярная смесь кислорода с HBr продувалась непрерывно в течение 9,5 час. Во второй работе описано окисление керосина, освобожденного от непредельных и ароматических углеводородов кислородом воздуха в присутствии хлора. Отмечено значительное инициирующее действие хлора (3—1,5% хлора в воздухе). Продувание воздуха с хлором проводилось каждый раз на протяжении всего опыта, который длился 20—60 час.

Между тем, если наши взгляды на механизм инициирующего действия достаточно общи, то следует проводить газовое инициирование не в течение всего времени реакции, а лишь в начальный период ее протекания. Система жидкость — газ с катализатором в составе газовой фазы

исключительно удобна для опытов инициированием в начальный период, так как спустя некоторое время подача газового катализатора может быть легко прекращена. Таких преимуществ не имеют однородные системы, когда катализатор неизбежно присутствует в зоне реакции также и в последующих стадиях, после начального инициирования.

Следовательно, опыты с системой жидкость — газ позволяют не только рассматривать вопрос о начальном инициировании, но и делать выводы о роли катализатора после протекания начального периода реакции.

В качестве первого примера мы рассмотрим окисление *н*-декана кислородом в присутствии бромистого водорода при температуре 110°. Окисление проводилось в окислительной ячейке того же типа, как в работе [5]. В каждом опыте в ячейку заливалось 20 мл декана, и кислород продувался со скоростью 1,6 л/час. При 110° некатализированное окисление развивается весьма медленно. Лишь спустя 4 часа после начала опыта в пробах начинают обнаруживаться измеримые количества продуктов окисления. По-иному обстоит дело, если в продуваемом кислороде содержится 17 объемн. % HBr. В этом случае быстрая реакция окисления начинается немедленно после пуска кислорода с HBr (рис. 1—4). Результаты этих опытов обозначены на рис. 1—4 в виде черных точек.

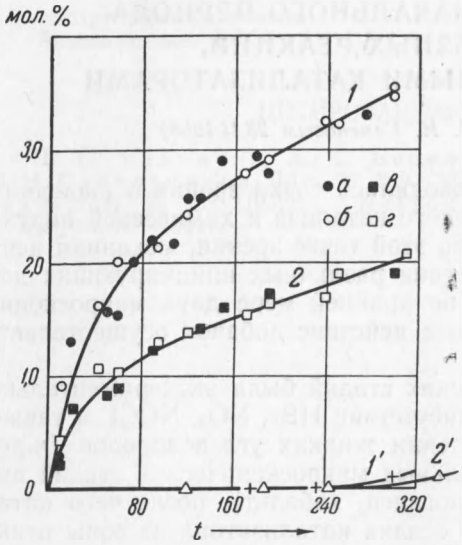



Рис. 1. Кинетические кривые образования карбонильных соединений (кетоны) и органических кислот в процессе окисления *н*-декана при 110°. *1* — кетоны при окислении кислородом: *а* — с 17% HBr; *б* — после 10-минутного начального инициирования реакции путем пропускания кислорода с 17% HBr. *2* — кривая аналогичная *1*, для кислот: *в* — с непрерывной подачей катализатора; *г* — с прекращением подачи катализатора после 10-минутного инициирования. *1'* и *2'* — кинетические кривые образования кетонов (*1'*) и кислот (*2'*) при некатализированном окислении

Обращает на себя внимание тот факт, что окисление в присутствии HBr углеводородов с вторичными C — H-связями в жидкой фазе не имеет селективного характера, как это типично для газофазного окисления. Действительно, как видно из полученных данных, образование кетонов отнюдь не является доминирующим направлением реакции. Кетоны образуются в соизмеримых количествах с кислотами и отчасти со спиртами. В очень больших количествах появляются сложные эфиры. Количества перекисных соединений невелики и, повидимому, концентрация их проходит через максимум вскоре после начала реакции (на рис. 4 показан спад концентрации перекисных соединений после максимума). Наиболее регулярна кинетика образования кетонов. Кинетические кривые образования кислот, особенно в случаях сильного осмоления, которым сопровождается непрерывное продувание HBr, иногда идут выше, чем, показано на рис. 1. Однако, отдельные случаи нерегулярного окисления никогда не дают повода усомниться в наличии весьма сильного каталитического эффекта добавок HBr.

Теперь рассмотрим ход процесса окисления в случае, когда подача катализатора прекращается спустя некоторое время после начала реакции, например через 10 мин. Результаты этих опытов показаны на рис. 1—4 белыми кружками. Выводы из опытов очевидны — прекращение подачи катализатора никак не отражается на кинетике образования кетонов и кислот, снижает выход эфиров и повышает выход перекисных сое-

динений. И только при рассмотрении кинетики образования спиртов влияние прекращения подачи катализатора проявляется не вполне определенно. Весьма возможно, что в этом случае образование спиртов начинает снова идти по режиму некатализированного окисления, однако во всех остальных случаях сохраняется сильный каталитический эффект начального инициирования.

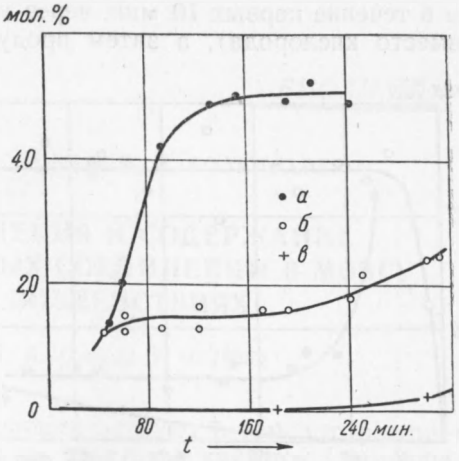



Рис. 2. Кинетические кривые образования спиртов: *а* — при непрерывной подаче катализатора; *б* — с прекращением подачи катализатора на 10-й мин.; *в* — некатализированная реакция окисления

Эти опыты однозначно свидетельствуют о том, что в начальный период процесса протекает быстрая инициирующая реакция с участием инициирующей добавки (катализатора). Эта реакция создает условия для последующего протекания суммарного сложного процесса по катализированному режиму. Тот факт, что не все продукты окисления одинаково реагируют на прекращение подачи катализатора, указывает на дополнительные возможности регулирования процесса и позволяет, повидимому, решать вопросы о существовании в его механизме сопряженных и независимых макроскопических стадий. Не исключена возможность, что инициирующее действие осуществляется в виде быстрой самотормозящейся начальной макроскопической стадии. Мы делали попытки повторного инициирования процесса путем двукратной (помимо начальной) подачи HBr — спустя 2 и 4 часа после начала реакции (оба раза по 10 мин.). При этом никаких изменений в ходе кинетических кривых образования кетонов и кислот отмечено не было. Такой опыт может свидетельствовать о том, что продукты, ответственные за торможение начальной инициирующей стадии, сохраняются в субстрате до конца процесса окисления. Наряду с этим, дело может обстоять и так, что в присутствии смеси продуктов, образовавшихся в начальный период реакции, цепной разветвленный процесс окисления может развиваться с достаточной скоростью и без дополнительного стимулирования его инициирующей добавкой, тем более, что вещества, образующиеся в период начального инициирования реакции и ответственные за развитие реакции по каталитическому режиму, являются сравнительно устойчивыми продуктами окисления. «Закалка» реагирующей смеси охлаждением на сутки после 10-минутного инициирующего цикла не отражается на ходе процесса окисления при повторном проведении процесса.

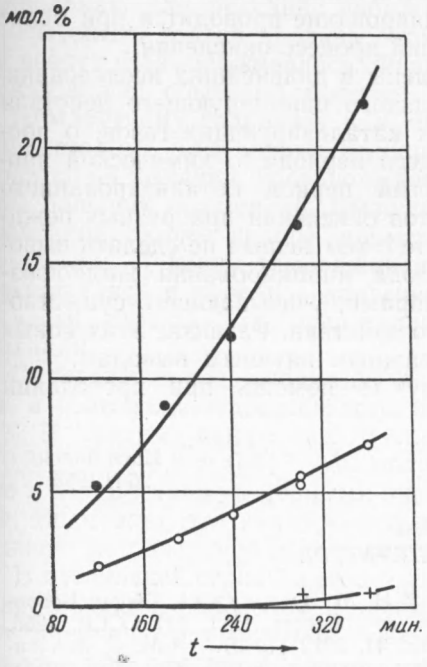



Рис. 3. Кинетические кривые образования сложных эфиров. Обозначения те же, что на рис. 2

Не следует искать тривиального объяснения описанных явлений, скажем, относя каталитический эффект в опытах с прекращением подачи катализатора на счет тех количеств HBr, которые успевают раствориться в декане за 10 мин. Для исключения этого предположения мы пропускали в течение первых 10 мин. через нагретый декан HBr в смеси с азотом (вместо кислорода), а затем продували чистый кислород. При этом в пробах в течение длительного периода практически не обнаруживались продукты окисления, т. е. реакция развивалась по некатализированному режиму. Ясно, что быстрое начальное инициирование происходит лишь при совместном присутствии всех трех компонент и при должных соотношениях между ними.

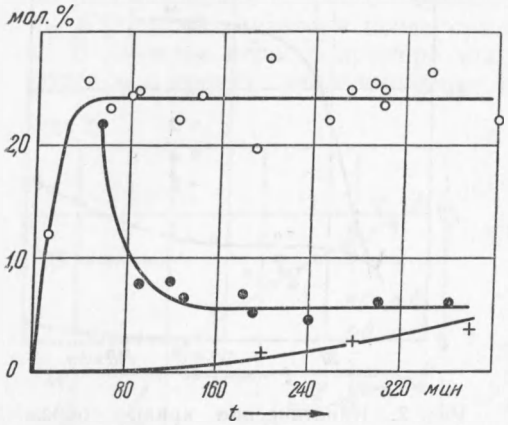



Рис. 4. Кинетические кривые образования перекисей. Обозначения те же, что на рис. 2

Наличие эффекта начального инициирующего действия газовых катализаторов в цепных жидкофазных реакциях позволяет применить к ним наши рекомендации о проведении соответствующих процессов при переменном режиме (разном для разных стадий). В частности, повышение температуры после осуществления начального инициирования и выключения подачи катализатора позволяет ускоренно провести окисление (значительно быстрее, чем при той же температуре, но без начального инициирования). Интересны также опыты, в которых, наоборот, инициирование проводится при более высокой температуре, нежели последующий процесс окисления.

Многие вопросы должны быть разрешены в дальнейших исследованиях: о распространенности эффекта начального инициирующего действия и его механизме при применении других катализирующих газов, о продолжительности начального инициирующего периода, о химической природе веществ, образующихся в начальный период катализированного окисления, о химическом составе продуктов окисления при разных режимах осуществления процесса и т. п. Вместе с тем нельзя не сделать вывода о чрезвычайной перспективности метода инициирования жидкофазных цепных реакций газовыми катализаторами, учитывающего существование явления начального инициирующего действия. Развитие этих новых представлений, несомненно, приведет к важным научным выводам.

Автор благодарит Л. Н. Шершавову за помощь при проведении опытов.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
26 II 1955

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. М. Эмануэль, ДАН, 95, 603 (1954). [2] Н. М. Эмануэль, Сборн. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955. [3] B. Barnett, E. R. Bell et al., Ind. Eng. Chem., 41, 2612 (1949). [4] М. С. Малиновский, Н. И. Землянский, Л. К. Климовская, ЖПХ, 27, 1028 (1954). [5] Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 99, 415 (1954).