

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. А. АНДРЕЕВ и Н. Н. КАВТАРАДЗЕ

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФОСФИНА
В АДсорБИРОВАННОМ СЛОЕ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 29 III 1948)

При изучении механизма каталитического окисления фосфина в статических условиях на активном рекуперационном угле* с добавкой соединений меди нам удалось осуществить исследование кинетики процесса в адсорбированном слое. Полученные экспериментальные данные позволяют установить некоторые особенности этой своеобразной низкотемпературной каталитической реакции.

Мы выяснили роль активированной адсорбции фосфина в процессе его каталитического окисления и показали, что возможно провести реакцию каталитического окисления по стадиям: сперва — адсорбцию фосфина каталитическим углем, далее — десорбцию физически адсорбированного фосфина и затем — окисление активированно-адсорбированного фосфина газообразным кислородом.

Адсорбционные измерения выполнялись с помощью весов Мак-Бена, присоединенных к ртутно-конденсационным насосам, создававшим вакуум 10^{-5} мм рт. ст.

Для быстрой десорбции фосфина с навески, находящейся в чашке весов Мак-Бена, применялся обезгаженный активный уголь в сосуде, охлаждаемом жидким воздухом. Катализатор готовился пропиткой активного угля водным раствором сернокислой меди (4% в пересчете на металл) с последующей сушкой, далее — обработкой навески гидроокисью аммония и, наконец, сушкой на воздухе при 250°C в течение 3 час.

Значительная часть измерений кинетики адсорбции фосфина проводилась при давлении около 100 мм рт. ст.

Было показано, что на исходном активном угле, без добавок, в интервале температур $18-30^{\circ}$ имеет место физическая обратимая адсорбция; на угле с добавкой медных соединений, наряду с физической, происходит необратимая активированная адсорбция фосфина.

На рис. 1 кривая 1 изображает кинетику адсорбции фосфина при

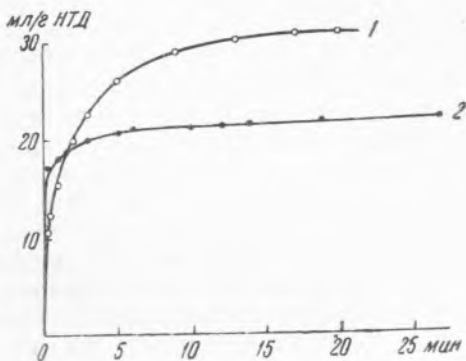


Рис. 1

* Удельная поверхность активного угля, определенная по метиленовой сини, составляла $400\text{ м}^2/\text{г}$.

$p = 109$ мм рт. ст. и $t = 26^\circ$ углем с добавкой соединений меди, предварительно тренированным при 320° . На оси абсцисс отложено время в минутах, на оси ординат — количество фосфина в миллилитрах НТД на 1 г угля. Кривая 2 изображает кинетику десорбции фосфина.

Из рис. 1 видна величина необратимой активированной адсорбции фосфина. Повышение температуры тренировки угля с добавкой приводит к повышению активированной адсорбции фосфина при 18° . Так, порции угля весом 1 г, тренированные при 18 и 320° , необратимо адсорбируют фосфин, соответственно 6 и 9 мл НТД при 18° .

Обработка угля с добавкой медных соединений водородом при 280° ведет к утрате способности необратимо адсорбировать фосфин при 18° .

Дальнейшая обработка такого образца кислородом при $p = 73$ мм рт. ст. в течение 80 мин. при 300° восстанавливает способность угля с добавкой необратимо адсорбировать фосфин при 18° .

Отсюда можно сделать вывод, что не металлическая медь, а окислы меди способны к необратимой активированной адсорбции фосфина.

Вода, введенная при 18° в каталитический уголь, предварительно тренированный при 320° , активированно адсорбируется медной добавкой и приводит к эквимолекулярному снижению активированной адсорбции фосфина.

Изотерма суммарной (физической и необратимой) адсорбции фосфина при 18° углем с добавкой (тренированным при 320°) представлена на рис. 2. В интервале давлений от 2 до 245 мм рт. ст. изотерма подчиняется уравнению Фрейндлиха с показателем степени $n = 0,39$ (18°).

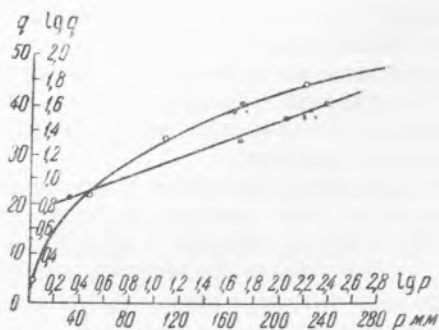


Рис. 2

Кинетика как суммарной адсорбции, так и химической адсорбции фосфина углем с добавкой может быть выражена уравнением Бенхема ⁽¹⁾ $q = At^{1/n}$, справедливым для неоднородных поверхностей с экспоненциальным распределением участков по энергиям активации.

Энергия активации для активированной адсорбции фосфина каталитическим углем, предварительно тренированным при 320° , при заполнении фосфином 5 мл НТД на 1 г, в интервале температур 18— 130° составляет 1,6 ккал. на г-моль.

Кинетика активированной адсорбции кислорода при 18° углем с добавкой, предварительно тренированным при 320° , также подчиняется уравнению Бенхема. Величина адсорбции кислорода таким образом угля составляет при $p = 64$ мм рт. ст. и $t = 18^\circ$ всего 1,5 мл НТД на 1 г за 90 мин.

Кинетика химической адсорбции кислорода при $p = 9$ мм рт. ст. углем с добавкой, содержащим 9 мл НТД на 1 г необратимо адсорбированного при 18° фосфина, может быть представлена уравнением Рогинского—Зельдовича ⁽²⁾:

$$\lg(t + t_0) = \frac{\alpha}{2,3} q - \lg \alpha a,$$

где q — количество прореагировавшего вещества, t — время в мин., a — начальная скорость реакции и α — постоянная. Это уравнение справедливо для неоднородных поверхностей с равномерным распределением участков по энергиям активации.

По кривым кинетики химической адсорбции кислорода (при $p = 9$ мм рт. ст. и температурах 18 и 130°) образцами каталитического угля, содержащими 9 мл НТД фосфина на 1 г, были вычислены энергии активации для реакции кислорода с фосфином в адсорбированном состоянии.

Изменения энергии активации в ккал. с заполнением по кислороду представлены в табл. 1.

Ориентировочный подсчет показывает, что число ударов N молекул кислорода о молекулу химически адсорбированного фосфина (с учетом энергии активации 4 ккал.), приводящее к одному акту реакции при 18°, $N \cong 10^7$; это означает, что весьма редкое столкновение приводит к реакции.

Скорость гетерогенной реакции кислорода с химически адсорбированным фосфином резко увеличивается с возрастанием давления кислорода в интервале 9 — 95 мм рт. ст., $W = \sim p^n$, где W — скорость реакции окисления, p — давление в мм рт. ст. и показатель степени $n \cong 2$.

При повторном проведении цикла адсорбции и десорбции фосфина при 18° углем с добавкой соединений меди с последующей реакцией необратимо адсорбированного фосфина с кислородом наблюдается полная регенерация центров, способных химически адсорбировать фосфин. Торможение скорости адсорбции фосфина нелетучими продуктами окисления будет наблюдаться только в дальнейших циклах.

Если в рекуперационный уголь ввести метафосфорную кислоту в количестве 10%, то такой уголь не способен необратимо адсорбировать фосфин.

Повидимому, образующиеся при реакции конечные продукты окисления фосфина не обладают способностью химически адсорбировать фосфин.

Регенерация активных каталитических центров, необратимо адсорбирующих фосфин, вероятно, связана с латеральной десорбцией нелетучего продукта реакции с этих центров на поверхность угля, не занятую каталитической добавкой.

Резюмируя, можно сказать следующее:

Каталитическое окисление фосфина на сухом угле с добавкой окисных соединений меди проходит через стадию активированной адсорбции фосфина с энергией активации около 2 ккал.

Активированная адсорбция фосфина происходит на окислах меди.

Энергия активации для реакции кислорода с активированно-адсорбированным фосфином растет с заполнением по кислороду.

Кинетика окисления фосфина в адсорбированном слое при 18° может быть представлена уравнением С. З. Рогинского, справедливым для поверхностей равномерно неоднородных по энергиям активации процесса адсорбции.

В заключение авторы выражают благодарность С. З. Рогинскому за ценные советы и постоянный интерес к работе.

Поступило
25 III 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹D. H. Bingham and J. Stafford, J. Chem. Soc., 127, 1085 (1925); D. H. Bingham, Phil. Mag., 5, 737 (1928). ²S. Roginsky and W. Zeldovich, Acta Physicochim. URSS, 1, 554 (1934).