

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. Ю. БУТЯГИН и Л. Я. МАРГОЛИС

**К ВОПРОСУ О КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ
УГЛЕВОДОРОДОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 25 III 1949)

Химические соединения, которые употребляются в качестве катализаторов при окислении углеводородов (металлы, окислы металлов, смеси окислов и др.), можно условно объединить в две группы: катализаторы мягкого и глубокого окисления.

При глубоком окислении продуктами реакции являются углекислый газ и вода. Мягкое окисление приводит к образованию ценных кислородсодержащих продуктов (окиси, альдегиды, кетоны, кислоты и пр.). При окислении углеводородов на катализаторах глубокого окисления не удавалось получить значительных количеств продуктов неполного окисления. В то же время при окислении кислородсодержащих производных углеводородов на этих же катализаторах легко получить, даже при высоких температурах, из спирта — альдегид, из альдегида — кислоту и т. д. (1).

Было высказано предположение (2), что при глубоком каталитическом окислении углеводородов процесс протекает через нестойкие промежуточные соединения, не принадлежащие к типу альдегидов, кетонов и пр.

Однако до сих пор не установлена связь между реакциями мягкого и глубокого окисления и роль различных катализаторов в этих процессах.

Ряд авторов (1) считает, что направление процесса окисления определяется свойствами самого катализатора, другие же исследователи (3) предполагают, что реакции мягкого и глубокого окисления сосуществуют на любом окислительном катализаторе. За последнее время в литературе (4) появился ряд работ, показывающих, что процесс окисления углеводородов на металлических катализаторах (платина) протекает по поверхностно-объемному механизму: реакция начинается на поверхности катализатора и заканчивается в газовой фазе. Оказалось, что некоторые реакции, которые считались чисто гетерогенными, протекают по поверхностно-объемному механизму.

Целью данного исследования было установление того, насколько распространен такой механизм в реакциях каталитического окисления различных углеводородов.

В качестве характерных катализаторов глубокого окисления были выбраны платина, нанесенная на сернокислый барий (5), и хромит магния (2); катализаторы мягкого окисления были представлены серебряным катализатором, применяющимся при получении окиси этилена (6), и пятиокисью ванадия, на которой можно осуществить процесс неполного окисления некоторых углеводородов (7).

Исследовалось окисление чистых индивидуальных углеводородов: этилена, пропилена и этана молекулярным кислородом. Опыты проводи-

лись в статических условиях при низких давлениях (0,1—10 мм рт. ст.). Для изучения объемного и поверхностного процессов был применен метод раздельного калориметрирования, предложенный А. А. Ковальским⁽⁸⁾.

На рис. 1 дана схема видоизмененного реакционного сосуда Ковальского, состоящего из реактора 1, внутрь которого на шлифе введены два

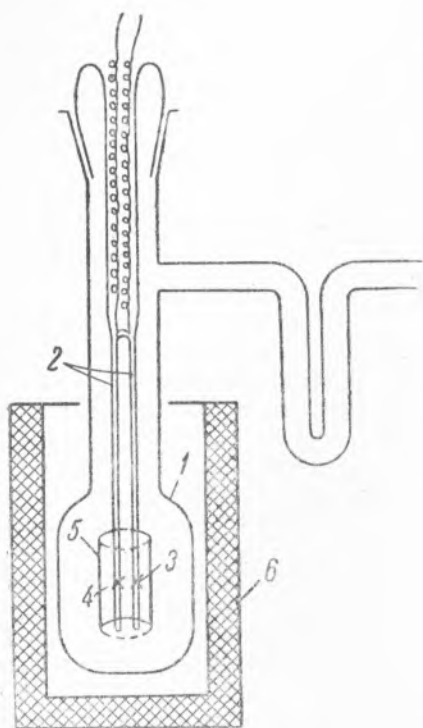


Рис. 1. Схема реакционного сосуда: 1—реактор, 2—капилляры, 3 и 4—спая дифференциальной термопары, 5—трубка с катализатором, 6—электропечь

результате окисления пары воды конденсировались в ловушке, охлаждаемой до -78° , и по падению давления измерялась кинетика реакции, а по характеру разогрева устанавливался механизм процесса.

На рис. 2 приведены результаты нескольких характерных опытов по окислению этана (кривая А), этилена (Б) и пропилена (В) на платиновом и магний-хромовом катализаторах в координатах τ — время и Δt — разогрев в $^{\circ}\text{C}$ (положительный знак разогрева отвечает относительному разогреву осевого спая термопары). Резкие максимумы на кривых $\Delta t - \tau$ указывают на существование объемного продолжения реакции для всех исследованных углеводородов. По мере прохождения реакции скорость ее падает, поэтому со временем уменьшается и величина разогрева.

Кроме слитного проведения реакции смеси углеводорода с кислородом изучалось стадийное окисление: поверхность катализатора обрабатывалась при температуре реакции сначала кислородом, а затем углеводородом. После этого избыток не адсорбированного на контакте углеводорода откачивался, и в газовую фазу вплескивался кислород. Наблюдалось быстрое окисление углеводорода, оставшегося на поверхности катализатора. Измерение разогревов показало, что и в этом случае при окислении пропилена и этилена на платиновом и магний-хромовом катализаторах происходит переход реакции в объем. На рис. 3 приведена

тонких стеклянных капилляра 2 с осями дифференциальной термопары 3 и 4. Один капилляр расположен по оси реакционного сосуда, а другой тесно соприкасается со стеклянной трубкой 5, на внутреннюю стенку которой нанесен тонкий слой катализатора. Термопара соединялась с чувствительным зеркальным гальванометром, что позволяло измерять разогревы с точностью до $0,01^{\circ}$ при абсолютных значениях их до 1° .

При протекании процесса по поверхностно-объемному механизму часть теплоты реакции выделяется в объеме газа и наблюдается относительный разогрев осевого спая. Если же реакция идет только на поверхности катализатора, то регистрируется разогрев спая 3, что было проверено проведением чисто поверхностной реакции окисления меди. Высокая чувствительность прибора позволила работать при низких давлениях.

После «тренировки» катализатора в вакууме при высокой температуре в реакционный сосуд вплескивалась готовая смесь углеводорода с кислородом. Образующиеся в ре-

типичная кривая $\Delta t - \tau$ стадийного окисления (А). Кривая Б того же рисунка дает кинетику расхода кислорода на окисление этилена, адсорбированного на поверхности магний-хромового катализатора в этом опыте.

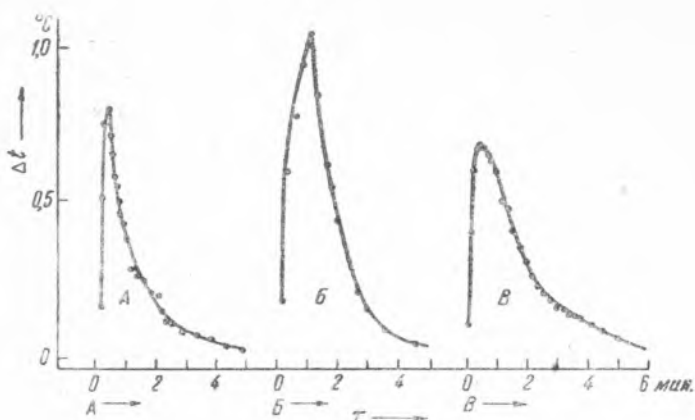


Рис. 2. Окисление углеводородов на катализаторах глубокого окисления: кривая А — окисление C_2H_6 на Mg — Cr-катализаторе, $T = 300^\circ$, $p_0 = 6,13$ мм рт. ст.; кривая Б — окисление C_2H_4 на Mg — Cr-катализаторе, $T = 300^\circ$, $p_0 = 7$ мм рт. ст.; кривая В — окисление C_3H_8 на Pt / $BaSO_4$, $T = 97^\circ$, $p_0 = 1,5$ мм рт. ст.

При изучении окисления этилена на серебряном катализаторе и на пентаокиси ванадия наблюдалось поверхностное течение реакции, что видно из рис. 4, где приведена кривая $\Delta t - \tau$, полученная при окислении этилена на серебре при 300° . Во время протекания реакции происходит лишь разогрев катализатора.

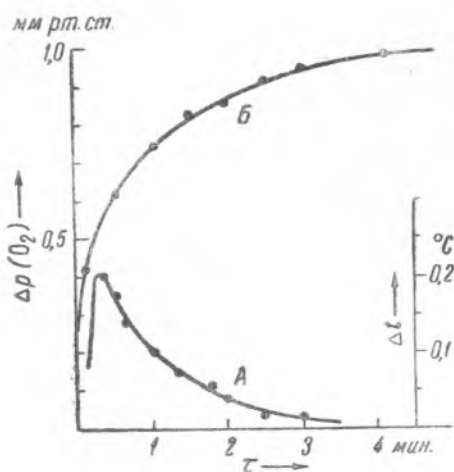


Рис. 3. Окисление этилена, адсорбированного на поверхности магний-хромового катализатора: кривая А — Δt (разогрев) — τ (время); кривая Б — кинетика расхода кислорода, $T = 285^\circ$, $p_0(O_2) = 2,03$ мм рт. ст.

Приведенные экспериментальные данные показывают, что на изученных катализаторах глубокого окисления процесс протекает по поверхностно-объемному механизму, а на катализаторах мягкого окисления имеет место поверхностная реакция. Различие в механизме процесса,

вероятно, следует объяснить свойствами промежуточных соединений и их устойчивостью по отношению к кислороду.

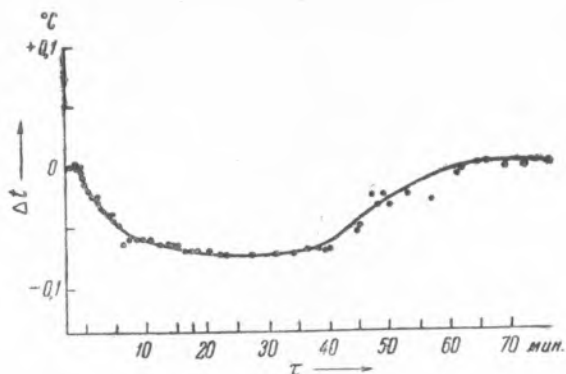


Рис. 4. Окисление этилена на серебряном катализаторе, $T = 300^\circ$, $p_0 = 20$ мм рт. ст.

В заключение выражаем искреннюю благодарность за ценные советы и дискуссию доктору химических наук С. Ю. Еловичу и чл.-корр. АН СССР С. З. Рогинскому.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
24 III 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Ф. Марек и Д. А. Ган, Каталитическое окисление органических соединений, 1936. ² Л. Я. Марголис и О. М. Годес, ЖОХ, 18, 1043 (1948). ³ G. Charlot, Ann. de Chim., 11, 415 (1934). ⁴ М. В. Поляков, Усп. хим., 17, 351 (1948). ⁵ П. Ю. Бутягин и С. Ю. Елович, ДАН, 54, 607 (1946). ⁶ Т. И. Андрианова, Диссертация, Инст. физ. химии АН СССР, 1948. ⁷ В. В. Пигулевский и Е. Я. Яржемская, Тр. опытно-иссл. зав. Химгаз, в. 3, 178 (1936). ⁸ М. Л. Богоявленская и А. А. Ковальский, ЖФХ, 20, 1325 (1946).