

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. ШАЛЯ, М. А. ПИОНТКОВСКАЯ и М. В. ПОЛЯКОВ

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ «МЯГКОГО» КАТАЛИЗА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 11 VIII 1950)

Введение. В нашей лаборатории была в свое время показана возможность «мягкого» неполного окисления углеводов при помощи платины<sup>(1)</sup>; опыты ставились в благоприятных для гетерогенно-гомогенного катализа условиях с использованием платины в виде нити накала и вымораживанием продуктов в реакционном сосуде.

С другой стороны, недавно методом раздельного калориметрирования<sup>(2)</sup> было установлено наличие гетерогенно-гомогенного механизма в реакции окисления пропилена и других углеводов при низких давлениях в присутствии платины; в присутствии серебра механизм этот не имеет места<sup>(3)</sup>. Авторы на этом основании считают «мягкий» катализ чисто гетерогенным процессом.

Такое заключение мы считаем преждевременным. По нашему мнению, все катализаторы могут быть «мягкими» в благоприятных для гетерогенно-гомогенного механизма условиях, поскольку именно этот механизм ведет к образованию продуктов неполного окисления. Больше того, такое «мягкое» неполное окисление может служить показателем наличия гетерогенно-гомогенного механизма даже в неблагоприятных для этого условиях.

Ниже будут приведены полученные по методу раздельного калориметрирования данные, подтверждающие правильность нашей точки зрения на природу «мягкого» катализа.

Методика работы. Метод раздельного калориметрирования катализатора и газовой реакционной смеси в статических условиях подробно описан, поэтому здесь можно на нем не останавливаться.

Следует отметить, что наши опыты ставились в трубке из молибденового стекла, стенки которой или ничем не покрывались, или же (частично или полностью) покрывались сплошным слоем платины или пентаоксида ванадия.

Оба стеклянных капилляра, содержавшие дифференциальную термopару, покрывались слоем хлористого натрия, предотвращавшего участие их поверхности в реакции. В исследовании применялась кислородо-бутано-пропановая смесь с соотношением газ:  $O_2 = 1:1$ .

Анализ альдегидов и перекисей производился полярографическим методом.

Результаты и выводы. На рис. 1 сплошные кривые I и II показывают изменение скорости реакции во времени, а пунктирные кривые I и II — изменение во времени разогрева реакционной газовой смеси в центре сосуда.

Кривые I получены без покрытия стенок сосуда (15×4,3 см), а кривые II — с покрытием 0,7% поверхности стенок платиной. Начальное давление 200 мм рт. ст., начальная температура 375°.

В опыте без платины выход альдегидов был 7,7%, а перекисей 2,2%; в опыте с платиной выход альдегидов снизился до 1,8%, а перекисей до 0.

Кривые I рис. 1 показывают, что в отсутствие платины происходит хорошо развитая гомогенная реакция, ведущая к образованию заметных количеств альдегидов, перекисей и других продуктов.

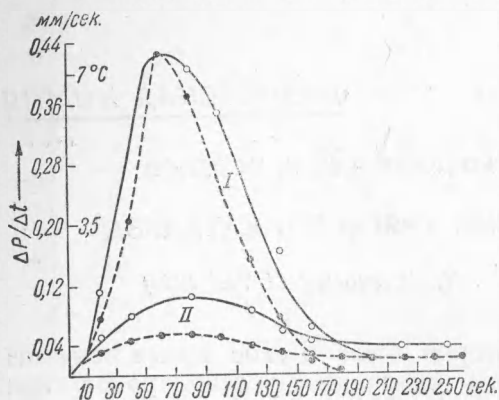


Рис. 1. Влияние покрытия стенок сосуда платиной на скорость реакции и разогрев в центре сосуда: I — в сосуде без покрытия платиной, II — с покрытием стенок на 0,7%

В нашей лаборатории был установлен гетерогенно-гомогенный характер этой реакции (4); на поверхности стенок гомогенная реакция в течение всего времени ее протекания зарождается и тушится в форме доокисления промежуточных продуктов до  $\text{CO}_2$ .

Покрытие поверхности стенок платиной всего на 0,7% значительно снижает скорость реакции и разогрев (кривые II), а также количество продуктов мягкого окисления потому, что на поверхности платины идет более интенсивное ге-

терогенное доокисление этих продуктов до  $\text{CO}_2$ , нежели на поверхности стекла.

В связи с этим значительный интерес приобретает ход кривых на рис. 2, полученных в условиях полного покрытия стенок сосуда ( $15 \times 3,7$  см) платиной, а капилляров — хлористым натрием.

При начальном давлении 200 мм рт. ст. и начальной температуре  $300^\circ$  (кривая II) не оказалось ни разогрева, ни продуктов неполного окисления. Повышение температуры до  $330^\circ$  и давления до 266 мм рт. ст. резко изменило картину (кривые I).

При этих условиях платина не помешала ни значительному разогреву газовой смеси, т. е. гомогенной реакции, ни образованию продуктов неполного окисления, количество которых заметно растет с повышением давления и температуры и с сокращением длительности опыта до отбора пробы анализа.

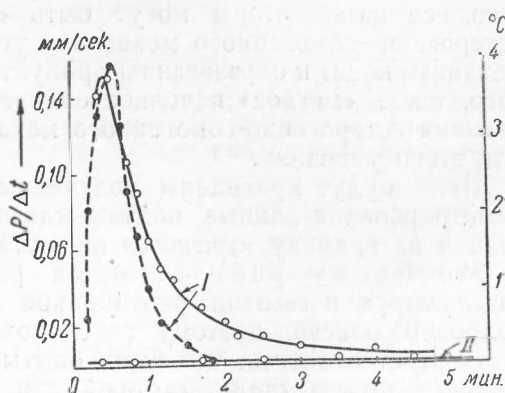


Рис. 2. Зависимость скорости реакции и степени разогрева в центре сосуда, стенки которого были полностью покрыты платиной, от условий опыта

Из рис. 2 следует, что в благоприятных для гетерогенно-гомогенной реакции условиях платина ведет себя как «мягкий» катализатор. Этим условиям явно содействует повышение температуры и давления, т. е. увеличение вероятности зарождения гомогенной реакции на поверхности платины и снижение скорости диффузии промежуточных продуктов к этой поверхности, т. е. вероятности обрыва цепей.

Из рис. 3 видно, что пятиокись ванадия ведет себя аналогично платине. При давлении 200 мм рт. ст. и температуре  $330^\circ$  не обнаружено ни разогрева, ни, следовательно, гомогенной реакции, ни про-

дуктов неполного окисления (кривая II). Повышение давления до 302 мм рт. ст. и температуры до 395° дало кривые I, т. е. гетерогенно-гомогенную кинетику с соответствующим разогревом и продуктами неполного окисления.

Приведенные данные вполне достаточны для отнесения к «мягким» катализаторам не только пятиокси ванадия. К ним, несомненно, следует отнести и платину. Надо полагать, что и другие окислительные катализаторы будут также «мягко» вести себя в благоприятных условиях, т. е. в условиях, содействующих образованию и сохранению продуктов неполного окисления.

Тот факт, что так называемые «мягкие» катализаторы ведут себя так же и в условиях обычного гетерогенного катализа, говорит о наличии в таких случаях гомогенной стадии, протекающей между кусками и зернами катализатора. Это особенно хорошо осуществляется при атмосферном и высоких давлениях, т. е. в условиях, благоприятных для гетерогенно-гомогенного катализа и сохранения промежуточных продуктов.

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского  
Академии наук СССР

Поступило  
3 II 1950

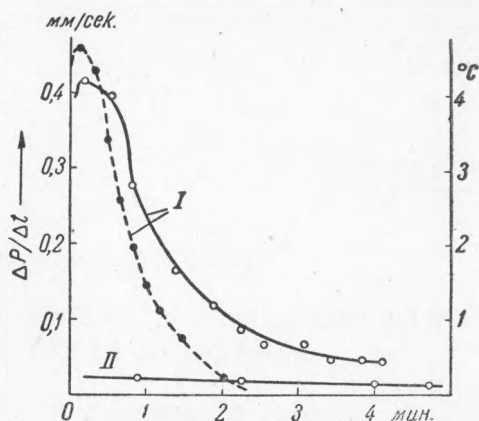


Рис. 3. Зависимость скорости реакции и степени разогрева в центре сосуда, стенки которого полностью были покрыты пятиокисью ванадия, от условий опыта

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. В. Поляков, Усп. хим., **3**, 351 (1948). <sup>2</sup> А. А. Ковальский и М. Л. Богоявленская, ЖФХ, **20**, 1325 (1946). <sup>3</sup> П. Ю. Бутягин и Л. Я. Марголис, ДАН, **66**, № 3 (1949). <sup>4</sup> М. В. Поляков и В. В. Шалля, ДАН, **73**, № 5 (1950).