

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. Ю. БУТЯГИН и С. Ю. ЕЛОВИЧ

О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 6 X 1950)

Как было нами ранее показано (1), катализитическое окисление пропилена, наряду с многими другими окислительными реакциями, протекает по поверхностно-объемному механизму.

Настоящая работа посвящена выяснению роли катализатора и установлению связи между поверхностными и объемными стадиями в процессах катализитического окисления углеводородов на примере реакции между пропиленом и кислородом в присутствии платинового катализатора (платина, нанесенная на сернокислый барий).

Исследование проводилось в вакуумной установке, в статических условиях, при низких давлениях (от сотых долей до нескольких миллиметров ртутного столба) и невысоких температурах (от 0 до 200°). Скорость реакции и отдельных ее стадий измерялась по падению давления в реакционной системе.

Опыты показали, что во всем исследованном диапазоне температур и давлений окисление пропилена происходит полностью, а продуктами реакции являются углекислый газ и вода. Как уже сообщалось ранее, исследуемая реакция протекает по поверхностно-объемному механизму. Этот вывод был подтвержден применением методики раздельного калориметрирования, предложенной Ковалевским и Богоявленской. Для того чтобы подойти к расшифровке механизма окисления, были разграничены и отдельно изучены элементарные процессы, имеющие место при протекании реакции. Прежде всего изучалась активированная адсорбция кислорода на платине, а затем было детально исследовано взаимодействие пропилена с поверхностью катализатора, заполненной активированно-адсорбированным кислородом.

В этих опытах катализатор длительное время обрабатывался кислородом и, после кратковременной откачки, в реакционный сосуд добавлялось определенное количество пропилена. Кривая изменения давления представлена на рис. 1. Как видно из графика, в первые моменты происходит поглощение пропилена „окисленной“ поверхностью платины. В дальнейшем, на второй минуте, начинается медленное нарастание давления. Анализ газа показал, что последний процесс связан с образованием углекислоты. Скорость поглощения, а также количество поглотившегося пропилена сильно зависят от величины предварительного заполнения поверхности платины кислородом. Чем больше заполнение, тем больше скорость этого процесса.

Эти данные показывают, что при поглощении пропилена „окисленной“ поверхностью платины происходит не адсорбция его на „свободных“ участках поверхности, а первый этап реакции окисления — образование поверхностного соединения пропилена с активированно-

адсорбированным кислородом. Скорость этого процесса подчиняется уравнению:

$$w = w_0 e^{-\alpha q}, \quad (1)$$

где w — скорость, w_0 — начальная скорость, q — количество поглощившегося пропилена, α — постоянная.

В зависимости от условий опыта w_0 изменяется от 5 до 80 мм рт. ст. / мин, а α от 70 до 280. Это уравнение было выведено для процессов с самоотравлением, протекающих на неоднородной поверхности (2). Применимость его к нашим данным указывает на неоднородность поверхности катализатора по энергиям активации образования поверхностного соединения пропилена с кислородом.

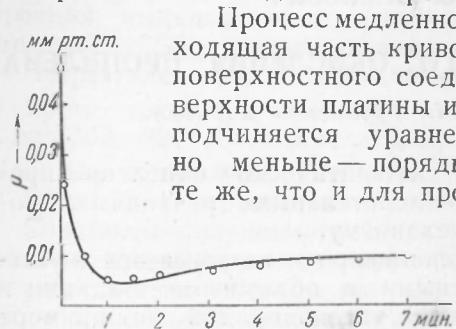


Рис. 1. Взаимодействие пропилена с „окисленной“ поверхностью платины $t = 41,5^\circ$, $p_0 = 0,047$ мм рт. ст., навеска катализатора 1 г

Процесс медленного образования углекислого газа (входящая часть кривой рис. 1) связан с окислением этого поверхностного соединения за счет имеющегося на поверхности платины избыточного кислорода. Скорость его подчиняется уравнению (1), но величина w_0 значительно меньше — порядка 0,001 мм рт. ст. / мин. Значения α же, что и для процесса поглощения пропилена.

Таким образом, при взаимодействии пропилена с активированно-адсорбированным кислородом (при отсутствии в газовой фазе исходных веществ) может происходить чисто поверхностное окисление углеводорода.

Добавление кислорода в объем над катализатором приводит к

резкому увеличению скорости окисления поверхностного соединения пропилена с кислородом. В опытах по изучению этой стадии реакции кислород вводился в реакционную систему в момент начала подъема кривой, изображенной на рис. 1, т. е. когда весь пропилен поглотился поверхностью катализатора. Измерялась скорость расхода кислорода, а также количество углекислоты, образовавшейся на различных этапах этого процесса. Измерения показали, что в состав продуктов реакции (углекислый газ и вода) входит не только кислород, добавленный в газовую фазу, но и кислород, предварительно адсорбированный на поверхности платины. Это обстоятельство лишний раз подтверждает предположение об образовании поверхностного соединения пропилена с кислородом.

Скорость расхода кислорода при окислении поверхностного соединения пропилена постоянна и не зависит от его начального давления и исходного количества. На рис. 2 показаны результаты нескольких опытов, проведенных при различных заполнениях поверхности катализатора пропиленом и при различных начальных давлениях кислорода. По оси ординат отложены значения падения давлений $\Delta p = p_0 - p$, где p_0 — начальное давление кислорода, а p — давление в данный момент времени. Точки всех опытов легли на одну прямую. Отметим, что в пределах 80—180° скорость окисления почти не зависит от температуры. Этот факт согласуется с обнаруженным во многих окислительных реакциях отрицательным или нулевым температурным коэффициентом.

Дальнейшее изучение окисления поверхностного соединения пропилена с помощью кислорода из газовой фазы показало, что этот процесс происходит по поверхностно-объемному механизму. Вывод этот был подтвержден с помощью метода раздельного калориметрирования поверхностной и объемной реакции (3), а также тем обстоя-

тельством, что скорость окисления сильно зависит от диаметра реакционного сосуда (см. рис. 3) и от сорта стекла, из которого он изготовлен. Ниже $70-80^\circ$ процесс идет на поверхности катализатора. При этом уменьшается его скорость и сильно меняются кинетические характеристики.

Таким образом, исследование отдельных стадий реакции катализитического окисления пропилена на платине показало, что возможны и существуют два механизма: 1) чисто поверхностный, который осуществляется либо в отсутствие кислорода в газовой фазе, либо при температурах ниже 70° ; 2) поверхностно-объемный. Первые две стадии реакции — активированная адсорбция кислорода и образование промежуточного поверхностного соединения пропилена с кислородом — являются общими для обоих механизмов окислительного процесса. Кроме того, в случае поверхностно-объемной реакции роль катализатора не сводится к генерации небольшого числа активных центров; точно так же как и в обычных гетерогенных процессах, сначала происходит поверхностное окисление, но не до углекислоты и воды, а до промежуточного кислородсодержащего продукта, десорбирующегося в объем, где идет его дальнейшее окисление.

Рис. 2. Расход кислорода на окисление поверхностного соединения. 1 — оп. 671,5, $p_0 = 0,192$ мм рт. ст., $t = 180^\circ$, $M = 0,35$ г; 2 — оп. 598, $p_0 = 0,22$ мм рт. ст., $t = 181^\circ$, $M = 1$ г; 3 — оп. 599, $p_0 = 0,12$ мм рт. ст., $t = 181^\circ$, $M = 1$ г; 4 — оп. 573, $p_0 = 187$ мм рт. ст., $t = 117^\circ$, $M = 0,5$ г; 5 — оп. 685, $p_0 = 0,2$ мм рт. ст., $t = 77^\circ$, $M = 0,5$ г

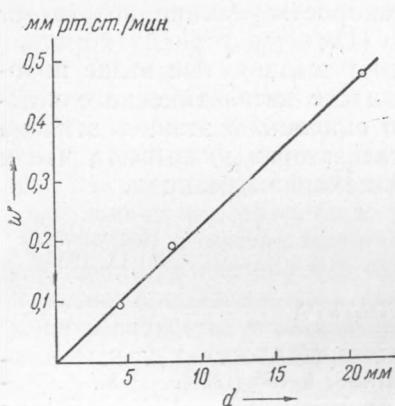


Рис. 3. Зависимость скорости расхода кислорода на окисление поверхностного соединения от диаметра реакционного сосуда

ляется скоростью самой медленной, „лимитирующей“ стадии. Изменение условий проведения опытов приводит к изменению соотношения скоростей различных стадий и к различным кинетическим характеристикам изучаемого процесса.

Если перед опытами провести высокотемпературный прогрев катализатора до $400-500^\circ$ и удалить с его поверхности значительную часть кислорода, то уравнение реакции повторяет уравнение активированной адсорбции кислорода. Скорость реакции возрастает с повы-

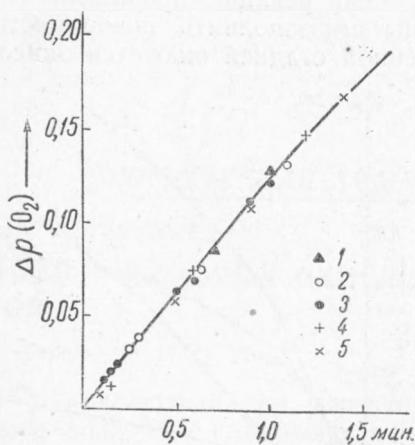


Рис. 2. Расход кислорода на окисление поверхностного соединения. 1 — оп. 671,5, $p_0 = 0,192$ мм рт. ст., $t = 180^\circ$, $M = 0,35$ г; 2 — оп. 598, $p_0 = 0,22$ мм рт. ст., $t = 181^\circ$, $M = 1$ г; 3 — оп. 599, $p_0 = 0,12$ мм рт. ст., $t = 181^\circ$, $M = 1$ г; 4 — оп. 573, $p_0 = 187$ мм рт. ст., $t = 117^\circ$, $M = 0,5$ г; 5 — оп. 685, $p_0 = 0,2$ мм рт. ст., $t = 77^\circ$, $M = 0,5$ г

Реакция окисления может быть представлена следующей последовательностью элементарных процессов: 1) активированная адсорбция кислорода; 2) образование поверхностного соединения пропилена с кислородом; 3) образование более окисленного промежуточного продукта. Далее процесс может идти либо 4) поверхностное окисление до углекислоты и воды, либо 5) десорбция и объемное окисление.

Изучение кинетических закономерностей реакции катализитического окисления пропилена в случае, когда в газовой фазе присутствуют и кислород и пропилен, показало, что установленная последовательность элементарных процессов действительно имеет место.

Скорость протекания реакции определяется скоростью самой медленной, „лимитирующей“ стадии. Изменение условий проведения опытов приводит к изменению соотношения скоростей различных стадий и к различным кинетическим характеристикам изучаемого процесса.

шением температуры и с повышением начального давления кислорода. В этом случае первая стадия — активированная адсорбция — является самой медленной и определяет скорость всего процесса.

Если реакцию проводить на большой навеске катализатора и перед опытами заполнить поверхность платины кислородом, то самой медленной стадией окажется окисление поверхностного соединения пропилена кислородом из газовой фазы, протекающее по поверхностно-объемному механизму. В этих условиях скорость реакции не зависит от температуры и от величины навески катализатора и имеет нулевой порядок по кислороду. На рис. 4 представлены кривые расхода исходных веществ (кислород и пропилен) и образования углекислоты.

Из сопоставления рис. 2 и 4 видно, что скорость расхода кислорода в обоих опытах почти одинакова. Как уже указывалось, увеличение диаметра реакционного сосуда приводит к увеличению скорости окисления поверхностного соединения пропилена с кислородом. Если проводить окисление смеси пропилена с кислородом в реакционном сосуде большого диаметра, то самой медленной стадией реакции оказывается поглощение пропилена поверхностью платины, заполненной активированно-адсорбированным кислородом.

На рис. 4 изображены кривые расхода исходных веществ (кислород и пропилен) и образования углекислоты. Из сопоставления рис. 2 и 4 видно, что скорость расхода кислорода в обоих опытах почти одинакова. Как уже указывалось, увеличение диаметра реакционного сосуда приводит к увеличению скорости окисления поверхностного соединения пропилена с кислородом. Если проводить окисление смеси пропилена с кислородом в реакционном сосуде большого диаметра, то самой медленной стадией реакции оказывается поглоще-

Рис. 4. Окисление стехиометрической смеси пропилена с кислородом на "окисленной" навеске катализатора. $t = 180^\circ$, $p_0 = 0,23$ мм рт. ст., $M = 0,5$ г. 1 — расход кислорода, 2 — суммарное изменение давления, 3 — образование CO_2 , 4 — расход пропилена

щение пропилена поверхностью платины, заполненной активированно-адсорбированным кислородом. При этом скорость реакции возрастает с температурой и подчиняется уравнению (1).

Приведенные нами данные подтверждают выдвинутые выше положения о последовательности стадий в процессе катализитического окисления пропилена. Имеющиеся данные по окислению этана и этилена на платиновом и магний-хромовом ⁽⁴⁾ катализаторах указывают, что и в этих случаях имеет место аналогичный механизм реакции.

Поступило
30 IX 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Ю. Бутягин и С. Ю. Елович, ДАН, 54, 60 (1946). ² Я. Б. Зельдович и С. З. Рогинский, Acta physicochim. URSS, 1, 545 (1934). ³ М. Л. Богоявленская и А. А. Ковальский, ЖФХ, 20, 1325 (1946). ⁴ П. Ю. Бутягин и Л. Я. Марголис, ДАН, 56, 405 (1949).