

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. М. ТОДЕС и Т. И. АНДРИАНОВА

**ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНА И ОКИСИ ЭТИЛЕНА НА РАЗЛИЧНЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 19 XI 1952)

Одним из авторов и Л. Я. Марголис (^{1,2}) было проведено изучение каталитического окисления ряда углеводородов на окисных катализаторах шпинельного типа.

Было показано, что на этих катализаторах углеводороды окисляются «глубоко» до углекислоты и воды; промежуточных продуктов неполного окисления в заметных количествах не получалось. В частности, такие же результаты были получены и при окислении этилена. С другой стороны, из литературы (³⁻⁵) и из наших исследований следует, что этилен на серебре окисляется «мягко» с образованием окиси этилена.

Представлялось поэтому интересным провести сопоставление окисления этилена и окиси этилена на окисных катализаторах и на серебре. Подобное исследование может пролить некоторый свет на природу специфического действия серебряного катализатора на эту реакцию.

В качестве окисных катализаторов нами были взяты магний-хромовый и медно-хромовый, нанесенные на асбест. Исследование проводилось в поточной установке при атмосферном давлении. Этилен получался дегидратацией этилового спирта на окиси алюминия и очищался от примесей 85% серной кислотой, 40% едким калием, активированным углем и охлаждением твердой углекислотой. Окись этилена очищалась путем двухкратной перегонки.

Смесь этилена с воздухом составлялась в газгольдере большой емкости и оставлялась на длительное время для перемешивания. Смесь окиси этилена с воздухом составлялась путем отдельной подачи того и другого компонента и смешения их в специальном смесителе. Анализ газа проводился объемным путем. Окись этилена поглощалась 85% серной кислотой и измерялась в бюретке с ртутным затвором*.

Содержание этилена и окиси этилена в смесях с воздухом было небольшим во избежание большого тепловыделения и возникновения тепловых осложнений. Время контакта варьировалось путем изменения скорости струи газа и измерялось по объемной скорости потока газа и объему, занятому катализатором.

На магний-хромовом катализаторе этилен окисляется глубоко с образованием углекислоты и воды. В продуктах реакции обнаруживались

* Градуированная часть бюретки имела цену деления 0,02 см³.

лишь следы альдегидов. При различных температурах от 287 до 350° при постоянном составе смеси 2,6% этилена с воздухом определялись кинетические кривые реакции, показанные на рис. 1. По оси ординат отложено процентное содержание компонентов реакции, по оси абсцисс — время контакта. Аналогичные опыты были проведены при этих же температурах, но при другом составе смеси — 0,8% этилена с воздухом.

Из этих опытов следует, что с увеличением начальной концентрации этилена уменьшается относительный процент его превращения (дробный порядок по этилену). При увеличении температуры скорости реакции возрастает по закону Аррениуса. Был оценен порядок величины энергии активации реакции по начальным скоростям, оказавшейся около 22400 кал.

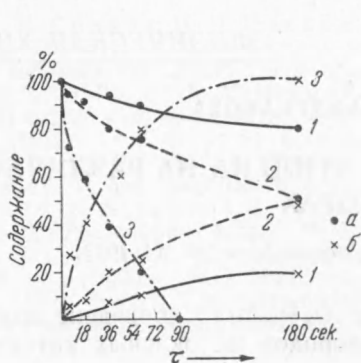


Рис. 1. Окисление этилена на магний-хромовом катализаторе при различных температурах. Смесь 2,6% C_2H_4 + воздух. 1 — температура 287°; 2 — 300°; 3 — 350°. а — C_2H_4 ; б — $\frac{1}{2} CO_2$

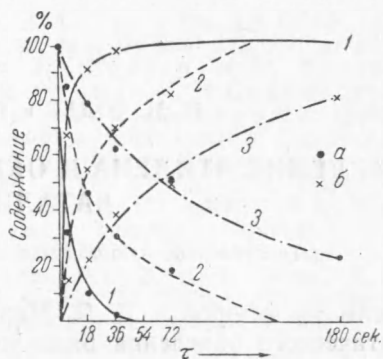


Рис. 2. Окисление окиси этилена на магний-хромовом катализаторе при различных температурах. Смесь 1% C_2H_4O + воздух. 1 — температура 287°; 2 — 300°; 3 — 350°. а — C_2H_4O ; б — $\frac{1}{2} CO_2$

На этом же катализаторе проводились опыты по сравнительному окислению окиси этилена, которая превращается в CO_2 и H_2O . При различных температурах от 287 до 350°, при постоянном составе смеси 1% окиси этилена с воздухом получались полные кинетические кривые, изображенные на рис. 2. Аналогичные кривые были получены при другом составе смеси — 3% окиси этилена с воздухом.

Как видно из рис. 2, с увеличением температуры увеличивается скорость окисления окиси этилена. При увеличении начальной концентрации ее в исходной смеси процент превращения уменьшается. При окислении этилена и окиси этилена на медно-хромовом катализаторе были получены аналогичные результаты.

Для сопоставления скоростей окисления этилена и окиси этилена на магний-хромовом и серебряном катализаторах построим для каждой из температур в тех же координатах график расхода по времени исходных веществ. На рис. 3 даны такие графики для одной температуры. Начальные концентрации этилена и окиси этилена одинаковые — 1% в смеси с воздухом в случае магний-хромового катализатора и 2% в случае серебряного катализатора.

Сопоставление кинетических кривых показывает, что скорость окисления окиси этилена больше, чем этилена, на магний-хромовом катализаторе. На серебряном катализаторе соотношение скоростей окисления окиси этилена и этилена обратное.

Величина скорости окисления характеризуется наклоном кривых расхода этих веществ. Из вида кривых вытекает, что при одинаковых условиях на серебряном катализаторе этилен окисляется быстрее, чем окись этилена, в противоположность окисным катализаторам, рассмотренным выше. Поэтому на серебре при сосуществовании обеих реакций процесс

образования окиси этилена из этилена будет обгонять процесс ее исчезновения до тех пор, пока в смеси имеется достаточное количество этилена. По мере израсходования этилена второй процесс будет догонять и обгонять первый, при этом содержание окиси этилена, достигнув максимума, будет уменьшаться. Такая картина наблюдается в действительности. Полученные нами кинетические кривые окисления этилена на серебряном катализаторе имеют вид, показанный на рис. 4. Аналогичный вид кинетических кривых окисления этилена получен Твиггом⁽³⁻⁵⁾.

Полученные экспериментальные данные убеждают нас во вторичном характере образования углекислоты при окислении этилена на серебре. В ходе окисления этилена сначала образуется окись этилена, а затем

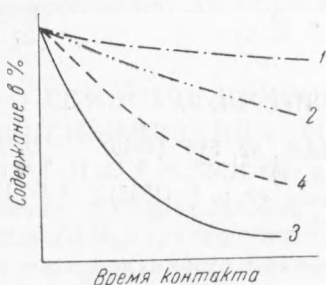


Рис. 3. Сравнительное окисление этилена и окиси этилена на магний-хромовом и серебряном катализаторах. Температура 287°. 1 — 1% C_2H_4 + воздух (на Mg-Cr); 2 — 1% C_2H_4O + воздух (на Mg-Cr); 3 — 2% C_2H_4 + воздух (на Ag); 4 — 2% C_2H_4O + воздух (на Ag)

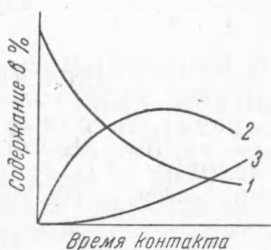


Рис. 4. Кинетические кривые окисления этилена на серебряном катализаторе. 1 — C_2H_4 ; 2 — C_2H_4O ; 3 — $1/2CO_2$

она окисляется в углекислоту и воду, которые, если не полностью, то в значительной степени получают из нее.

Для количественной проверки этого утверждения нами было проведено сравнение констант скорости окисления окиси этилена, полученных из прямых опытов и путем расчета по полным кинетическим кривым окисления этилена. Удовлетворительное совпадение величин этих констант при различных температурах подтверждает правильность нашей гипотезы о последовательности реакций образования окиси этилена и углекислоты*.

Сопоставление скоростей окисления этилена и окиси этилена на окисном магний-хромовом и серебряном катализаторах позволяет высказать предположение о возможном одинаковом направлении окисления этилена через стадию образования окиси этилена. На серебряном катализаторе окись этилена окисляется значительно медленнее, чем этилен, и к моменту израсходования этилена в смеси остается еще значительное количество неокислившейся окиси этилена. В противоположность этому, на магний-хромовом катализаторе окись этилена окисляется значительно быстрее, чем этилен, и поэтому концентрация ее в продуктах реакции в любой момент времени должна быть ничтожно мала по сравнению с концентрациями конечных продуктов реакции.

С этой точки зрения специфичность серебряного катализатора объяснялась бы чисто кинетически. Серебряный катализатор отличался бы от других не направлением процесса, а лишь соотношением скоростей

* Твигг придерживается противоположного мнения, считая, что этилен окисляется на серебре по двум параллельным направлениям, одно из которых — через образование окиси этилена, а другое — непосредственное окисление этилена в углекислоту и воду, минуя стадию образования окиси этилена. Последнее направление он считает преобладающим.

отдельных стадий. В то время, как на других катализаторах лимитирующим является окисление этилена до промежуточной стадии, образующийся же продукт — окись этилена — окисляется далее очень быстро, на серебряном катализаторе абсолютная скорость окисления промежуточного продукта — окиси этилена — мала, и поэтому она может быть получена в значительном количестве. Такое объяснение является одним из возможных, но не может считаться доказанным на основе наших данных, поскольку нам не удалось обнаружить окиси этилена в продуктах окисления этилена на окисном магний-хромовом катализаторе.

Авторы выражают благодарность чл.-корр. АН СССР С. З. Рогинскому за интерес к работе и ценные советы.

Поступило
27 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. М. Тодес, Л. Я. Марголис, ДАН, **52**, 519 (1946). ² О. М. Тодес, Л. Я. Марголис, Изв. АН СССР, ОХН, **4**, 443 (1947). ³ G. H. Twigg, Trans. Farad. Soc., **42**, (1946). ⁴ G. H. Twigg, *ibid.*, **42**, p. II (1946). ⁵ G. H. Twigg, Proc. Roy. Soc., London, A, **188**, No. 1012 (1946).