

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ и Л. Я. МАРГОЛИС

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕЧЕНОГО УГЛЕРОДА К ИЗУЧЕНИЮ
МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА
НА СЕРЕБРЕ**

Одной из простейших контактных реакций мягкого окисления углеводородов является присоединение кислорода к этилену.

Побочными реакциями в этом процессе являются изомеризация окиси этилена в ацетальдегид и глубокое окисление до углекислоты и воды. Как недавно было подробно показано в обзоре В. А. Покровского (1), в теории образования окиси этилена одним из наиболее спорных вопросов является взаимоотношение этих побочных процессов с основным процессом — присоединение кислорода по двойной связи. Некоторые счита-

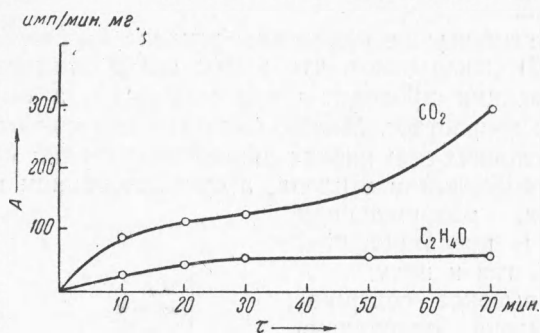
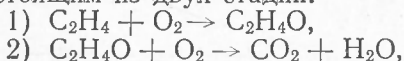


Рис. 1. Изменение удельных активностей окиси этилена и углекислого газа со временем при окислении смеси этилена, окиси этилена и кислорода на серебряном контакте при 265°

ют (3) основным источником углекислоты окись этилена и весь процесс состоящим из двух стадий:



из которых каждая, в свою очередь, должна включать ряд более простых этапов.

Твигг (2) рассматривает окисление этилена до окиси этилена и углекислого газа как два несвязанных параллельных процесса. В частности, реакция 2 может протекать путем изомеризации окиси этилена в ацетальдегид с последующим окислением его в углекислый газ и воду.

Однозначный выбор между разными схемами на основании кинетических данных затруднен. Представлялось интересным попытаться преодолеть эту трудность, применяя метод меченых атомов. Вводя в часть молекул исходного этилена или предлагаемых промежуточных продуктов окисления (окись этилена, ацетальдегид) радиоактивный углерод C^{14} , можно было надеяться по распределению радиоактивности между раз-

личными продуктами реакции оценить соотношение между двумя указанными выше направлениями процесса.

В настоящей заметке сообщаются результаты опытов по окислению смеси этилена, содержащего C^{14} , окиси этилена и кислорода, проведенных

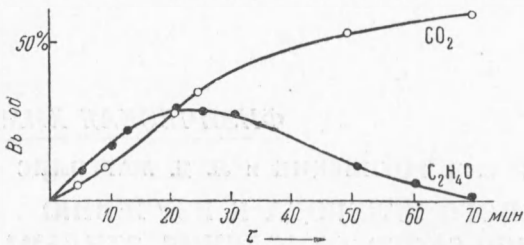


Рис. 2. Изменение выхода окиси этилена и углекислого газа со временем при окислении стехиометрической смеси этилена с кислородом на серебряном контакте при 265° и давлении $0,5$ мм рт. ст.

в статических условиях при давлениях ниже $0,5$ мм рт. ст. над активным серебряным катализатором. Через разные промежутки времени из газовой смеси выделялись углекислый газ, этилен и окись этилена и в каждом из них определялось содержание C^{14} по радиоактивности приготовленного препарата углекислого бария на торцевых счетчиках со слюдяным окошком.

На рис. 1 показано изменение со временем радиоактивности CO_2 и C_2H_4O при совместном окислении этилена, содержащего радиоуглерод, и неактивной окиси этилена. Удельная радиоактивность CO_2 оказывается в несколько раз больше активности окиси этилена. Эти данные плохо совместимы с представлением об образовании углекислого газа только из окиси этилена.

Кинетические данные по окислению этилена на серебряном катализаторе (см. рис. 2) показывают, что выход окиси этилена при изменении длительности реакции проходит через максимум, а выход углекислого газа непрерывно возрастает. Можно показать, что при окислении этилена в статических условиях при низких давлениях наличие максимума объясняется не израсходованием этилена, а существованием каких-то вторичных процессов, разрушающих окись этилена и превращающих ее в углекислый газ и воду.

Аномально высокое содержание окиси этилена, специально введенной в реакционную смесь, подавляет образование как окиси этилена, так и углекислого газа из последней, вероятно, вследствие избирательного отравления серебряного катализатора. Можно подсчитать суммарную активность окиси этилена и углекислого газа по кинетическим данным и величинам удельных активностей этих продуктов. По изменению суммарной радиоактивности углекислого газа и окиси этилена во времени можно установить характер кинетических кривых образования

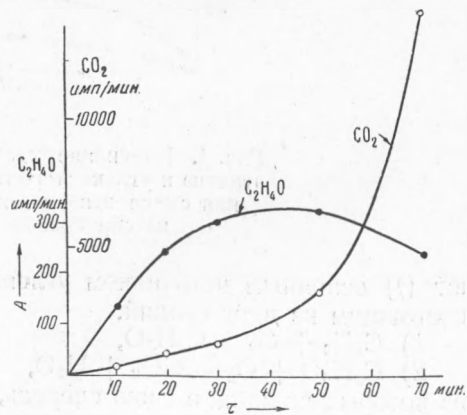


Рис. 3. Изменение со временем суммарных активностей окиси этилена и углекислого газа

этих продуктов при окислении кислородом смесей этилена с окисью этилена. Общая активность окиси этилена при увеличении длительности реакции проходит через максимум (рис. 3), что, по видимому, указывает на разрушение окиси этилена при побочных реакциях.

Радиоактивность углекислого газа быстро увеличивается со временем. Кривая имеет ярко выраженный автокаталитический характер (рис. 3).

Анализ опытных данных показывает, что за небольшим изменением удельных активностей продуктов реакции со временем скрывается резкое различие в характере кинетических кривых для двух направлений окислительного процесса.

На основании полученных данных можно предполагать, что образование углекислого газа протекает параллельно и независимо через окись этилена и через какие-то другие промежуточные продукты, возможно, типа перекисей.

Повидимому, реакция по второму направлению имеет гетерогенно-гомогенный характер. Соотношение этих направлений окислительного процесса может изменяться под влиянием различных макроскопических факторов и при изменении активности контакта. При частичном отравлении серебряного катализатора избыточной окисью этилена подавляется реакция образования окиси этилена и усиливается доля побочной реакции образования углекислого газа, минуя окись этилена.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
12 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. А. Покровский, Усп. хим., 21, 785 (1952). ² G. H. Twigg, Proc. Roy. Soc., A, 188, 92 (1946). ³ О. М. Тодес, Т. И. Андрианова, ДАН, 8, № 3 (1953).