

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

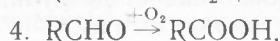
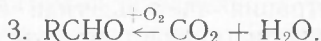
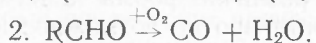
**О РОЛИ АЛЬДЕГИДОВ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ
НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Вопрос о роли альдегидов в каталитическом окислении углеводородов представляет двойкий интерес. С одной стороны, альдегиды принято считать первичными продуктами окисления, из которых образуется большинство других продуктов; с другой стороны, получение альдегидов может быть целью мягкого окисления.

В работе по окислению этилена на серебре (¹) удалось, применяя молекулы, меченные C¹⁴, однозначно показать наличие глубокого окисления до углекислого газа, протекающего, минуя окись этилена, и внести некоторую ясность во взаимоотношения мягкого и глубокого окисления.

Представлялось интересным применить этот метод к выяснению роли альдегидов при каталитическом окислении олефинов на ванадиевых окисных контактах, представляющих наиболее принятые в химии катализаторы мягкого окисления. Основные опыты, описанные в настоящей заметке, проводились в статических условиях на пятиокиси ванадия при давлениях около 0,5 мм рт. ст. Анализ состава продуктов окисления этилена и пропилена, включающих альдегиды, кислоты, окись и двуокись углерода, а также водород и метан, показывает, что в химическом отношении на окислах ванадия процесс сложнее, чем на серебре.

1. Опыты по окислению ацетальдегида. На окисных контактах альдегиды претерпевают следующие химические превращения:



Значительный процент окиси углерода в газообразных продуктах реакции показывает, что при окислении альдегида на ванадиевых контактах большую роль играют процессы 1 и 2.

На рис. 1 а приведены кинетические кривые окисления ацетальдегида смеси с кислородом на V₂O₅ при 400° Ц. Резкое падение концентрации альдегида в первые минуты и отсутствие соответствия между скоростями нарастания концентрации продуктов реакции и исчезновения альдегида указывает на быструю и прочную адсорбцию значительной части последнего контактом. Сорбированный альдегид не откачивается и для его удаления требуется длительная обработка кислородом при температуре 430—450°. Кроме первых нескольких минут, концентрация углекислого газа линейно нарастает со временем без какого-либо соответствия с концентрацией ацетальдегида в газовом объеме, продолжаясь и после падения последней до нуля. Повидимому, в этих условиях углекислый газ образуется в основном за счет медленного окисления альдегида, прочно сорбированного контактом. Нарастание же концентрации окиси углерода затухает со временем. Как показывают отдельно поставленные опыты,

в этих условиях окись углерода медленно окисляется в углекислый газ. При длительности контакта, типичной для наших опытов, и температуре 400°C процент окисления в CO_2 не может превышать 10%, что подтверждается и литературными данными (2).

2. Окисление этилена. На рис. 1 б приведены кинетические кривые, характеризующие изменение концентрации разных веществ при контакте V_2O_5 со смесью этилена с кислородом. Концентрация этилена плавно падает примерно по линейному закону, концентрации углекислого газа и окиси углерода растут со временем.

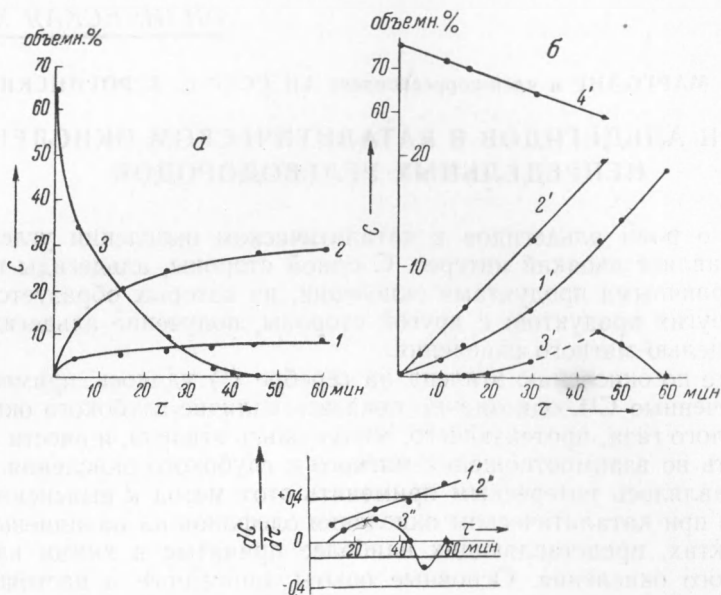


Рис. 1. а — окисление ацетальдегида (75%) с кислородом (30%) на V_2O_5 при 400° . 1 — $\text{CO}_2/2$; 2 — $\text{CO}/2$; 3 — CH_3CHO . б — окисление этилена (75%) с кислородом (25%) на V_2O_5 при 400° . 1' — CO_2 ; 2' — CO ; 3' — альдегид; 4' — C_2H_4 . в — скорость окисления этилена и образования CO_2 , CO и альдегида на V_2O_5 при 400° . 1'' — $\text{CO}_2/2$; 2'' — $\text{CO}/2$; 3'' — альдегид; 4'' — C_2H_4

Концентрация ацетальдегида сперва растет, достигает максимума, после чего плавно падает до нуля. Резкое различие формы кинетических кривых CO и ацетальдегида (2' и 3') говорит против возможности образования основной части окиси углерода в опытах по окислению этилена из промежуточно образующегося ацетальдегида. Постоянство скорости образования окиси углерода может служить указанием на генетическую связь CO с C_2H_4 , минуя альдегиды.

3. Окисление смесей, содержащих меченые молекулы. Вводя в систему альдегид с отличным от этилена изотопным составом, можно по распределению радиоактивности выяснить генетическую связь отдельных продуктов.

Этилен, содержащий C^{14} , был синтезирован восстановлением радиоактивного ацетилена в солянокислом растворе хлористого хрома (3). Ацетальдегид, меченный C^{14} , был получен из ацетилена по методу Г. В. Исагулянца и О. А. Головиной (4).

На рис. 2 а приведены кинетические кривые окисления смеси этилена, ацетальдегида и кислорода в объемных отношениях 0,35; 0,30; 0,35 при 400°C . На рис. 2 б те же данные представлены в дифференциальной форме.

Добавление эквивалентных концентраций ацетальдегида почти не повлияло на скорость расходования этилена (для чистого этилена

$W = 0,15$, а для этилена в смеси $W = 0,21$), выраженную в долях начальных концентраций, деленных на время. Скорость образования окиси углерода в тех же единицах для смеси этилена с ацетальдегидом постоянна во времени и в 1,3 больше скорости генерации ее из чистого этилена. Скорость образования углекислого газа для смеси в противоположность окислению чистого этилена постоянна во времени и равна средней скорости получения CO_2 из чистого этилена и альдегида. Эти наблюдения указывают на некоторое влияние компонентов реакции на соотношение скоростей образования CO и CO_2 .

Пометив в смеси ацетальдегид или этилен C^{14} , можно получить количественную характеристику этого взаимного влияния и точно проследить происхождение отдельных продуктов реакции.

В табл. 1 приведены результаты радиометрии продуктов окисления смеси ацетальдегида с этиленом. В опыте 1 C^{14} вводился в ацетальдегид, в опытах 2 и 3 — в этилен. По величине удельной радиоактивности продуктов, зная исходную удельную радиоактивность меченого компонента, легко подсчитать долю участия этилена и ацетальдегида в генерации CO и CO_2 . Как углекислый газ, так и окись углерода в смесях образуются примерно на $\frac{3}{4}$ из ацетальдегида и на $\frac{1}{4}$ из этилена. Удельные радиоактивности ацетальдегида и этилена во время окисления смеси, кроме самого начала, остаются постоянными. Это показывает, что присутствие значительной концентрации альдегида прекращает образование последнего из олефина как явным образом, так и путем каких-либо скрытых обратимых реакций. Этот фактор, препятствующий повышению выходов альдегидов, до сих пор не учитывался. Отпадает также возможность обратимых процессов с участием альдегида или этилена с окисью или двуокисью углерода. Исключаются также любые циклические процессы с регенерацией этилена или ацетальдегида. По молекулярному механизму превращения ацетальдегида и этилена при окислении в смесях протекают независимо друг от друга. В то же время изотопные данные показывают отсутствие полной кинетической независимости, проявляющееся в основном в некотором изменении отношения $\text{CO}_2 : \text{CO}$ в продуктах реакции углеводорода.

Вычисление отношения скоростей образования окиси углерода и углекислого газа Δ в смесях, по изотопным данным, дает: для альдегида $\Delta_a = 3,3$, для этилена $\Delta_b = 3,8$.

При окислении одного альдегида в одинаковых условиях $\Delta_a = 3,4$, а для этилена $\Delta_b = 2,3$. Углеводород не влияет на отношение скоростей образования CO и CO_2 из альдегида и не изменяет их абсолютных скоростей, отнесенных к единице начальных концентраций $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (для альдегида в смеси $W = 0,39$, для чистого альдегида $W = 0,40$).

Аналогичные данные для скорости образования углекислого газа: для альдегида в смеси $W_{\text{CO}_2} = 0,114$, для чистого альдегида $W_{\text{CO}_2} = 0,118$.

Для этилена абсолютная скорость образования окиси углерода в присутствии ацетальдегида увеличивается 1,7 раз (для этилена в смеси $W_{\text{CO}_2} = 0,160$, для чистого этилена $W_{\text{CO}_2} = 0,093$).

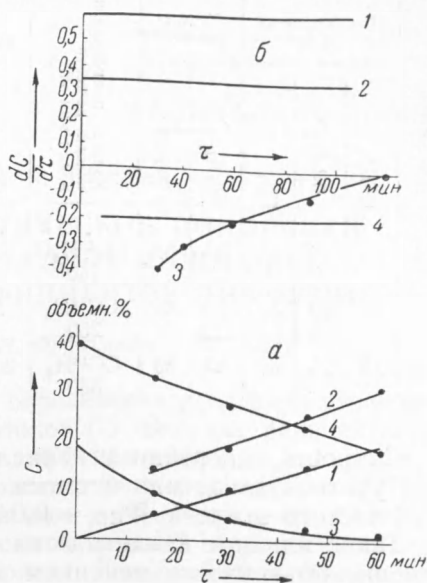


Рис. 2. а — окисление смеси этилена, меченого радиоуглеродом C^{14} , ацетальдегида и кислорода на V_2O_5 при 400° . 1 — CO_2 ; 2 — CO ; 3 — альдегид; 4 — C_2H_4 . б — скорость окисления этилена и образование CO_2 , CO , и альдегида при окислении той же смеси

Окисление смеси ацетальдегида и этилена, меченных C^{14} , и кислорода на V_2O_5 при 400° (продолжительность реакции 30 мин.)

№№ опытов	Состав смеси в %			% пре-вращения		Удельн. радиоактивн. исходн. веществ в имп/мин·мг	Удельн. радиоактивн. α имп/мин·мг $VaCO_3$			Удельн. радиоактивн. CO_2 , получен. выжи-ганием налета на катализаторе	CO_2 в %		СО в %	
	C_2H_4	CH_3CHO	O_2	C_2H_4	CH_3CHO		CO_2	СО	CH_3CHO		C_2H_4	CH_3CHO	C_2H_4	CH_3CHO
1	30	25	45	20	88	$CC^{14}H_4O$ 740	556	515	700	580	30	70	23	770
2	40	20	40	25	80	$CC^{14}H_4$ 250	55	66	30	—	25	75	22	78
3	28	25	47	23	80	$CC^{14}H_4$ 840	200	208	—	95	25	75	24	76

Скорость генерации углекислого газа из этилена не изменяется от присутствия альдегида в смеси (для этилена в смеси $W_{CO_2} = 0,042$, для чистого этилена $W_{CO_2} = 0,040$).

Такое влияние альдегида на скорость и характер окисления естественно объяснить изменением каталитических свойств поверхности V_2O_5 при прочной адсорбции на ней альдегида.

Это предположение подтверждается измерением удельной и абсолютной радиоактивности углекислого газа, полученного окислением при повышенной температуре органических веществ, прочно удерживающихся поверхностью контакта. При окислении смесей с мечеными компонентами свыше 80% этих органических веществ образуется из альдегида.

Проведенное исследование показывает, что, вопреки широко распространенному мнению, ацетальдегид (вероятно, также и формальдегид) не может быть главным промежуточным продуктом глубокого окисления этилена. В то же время введенный в систему ацетальдегид легко захватывается поверхностью катализатора, изменяя характер окисления углеводородов. При этом незначительно изменяется скорость расходования этилена, но усиливается скорость образования СО из углеводорода. Это может служить указанием на отсутствие влияния на какие-то первые стадии окисления углеводорода с сильным изменением последующих стадий. Эффекты такого рода характерны для реакций радикального типа. В то же время углеводород почти не влияет на окисление и сорбцию альдегида.

Изотопные данные показывают, что окись углерода и углекислый газ образуются из углеводорода независимо. Сходные наблюдения в последнее время сделаны для гомогенного окисления бутана (5).

Поступило
9 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. З. Рогинский, Л. Я. Марголис, ДАН, 89, 515 (1953). ² R. H. Bretton, Shen-Wu-Wan, B. F. Dodge, Ind. Eng. Chem., 44, 598 (1952). ³ Л. Я. Марголис, Б. В. Клименок, О. А. Головина, ДАН, 86, 313 (1952). ⁴ Г. В. Исагулянц, О. А. Головина, ДАН, 93, № 4 (1954). ⁵ Г. И. Феклисов, Диссертация, М., 1953.