

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. А. ТРОЦЕНКО и М. В. ПОЛЯКОВ

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ НЕПОЛНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО
ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 17 II 1954)

Современная цепная теория в основном базируется на опытном материале, полученном при исследовании кинетики и механизма различных реакций в пустых сосудах, т. е. сосудах, не заполненных насадкой или катализатором. Принято считать, что в таких условиях реакции протекают гомогенно (1). Реакция окисления этилена в пустом сосуде также

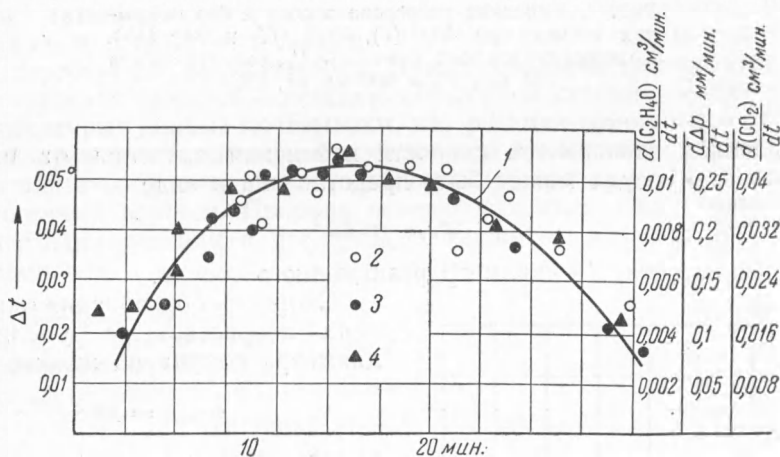


Рис. 1. Сопоставление кривой разогрева (1) со скоростью накопления окиси этилена (2), углекислого газа (3) и изменения давления (4). Содержание этилена в воздушной смеси 6%, диаметр сосуда 56 мм, температура 402°, $P_0 = 601$ мм рт. ст.

отнесена к числу гомогенных цепных процессов (2, 3). Как известно, покрытие стенок сосуда серебряным катализатором приводит к избирательному образованию только окиси этилена и углекислого газа вместо сложной смеси промежуточных продуктов (3). Этот важный экспериментальный факт не привел, однако, к изменению точки зрения на механизм окисления этилена.

Задача данного исследования заключалась в проверке правильности указанных точек зрения методом отдельного калориметрирования (4), а также в выяснении вопроса о возможности применения теории гетерогенно-гомогенного катализа к этому процессу (5). Исследование представляло также интерес в связи с точкой зрения (6), согласно которой так называемый «мягкий» катализ при помощи катализаторов типа серебра, пятиоксида ванадия и др. имеет чисто гетерогенный характер.

Опыты проводились в вакуумной установке в статических условиях. Реакционными сосудами служили трубки из молибденового стекла трех диаметров: 56, 65 и 71 мм.

Изучение влияния диаметра реакционного сосуда на кинетику окисления этилена показало, что последняя очень сильно зависит от размеров реакционного сосуда. С увеличением диаметра реактора закономерно возрастает скорость изменения давления, скорость образования окиси этилена, а также разогрев в центре сосуда, т. е. скорость гомогенной реакции.

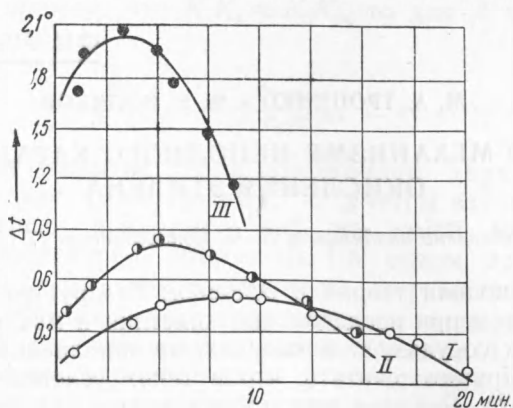


Рис. 2. Кинетика разогрева в сосуде без покрытия стенок при 400° (I), 420° (II) и 440° (III). Содержание этилена в смеси 18%, диаметр сосуда 65 мм, $P_0 = 600$ мм рт. ст.

Найденная зависимость скорости изменения давления от диаметра реакционного сосуда может быть представлена в виде

$$w_{\max} = ka^2,$$

где k — константа, d — диаметр реакционного сосуда.

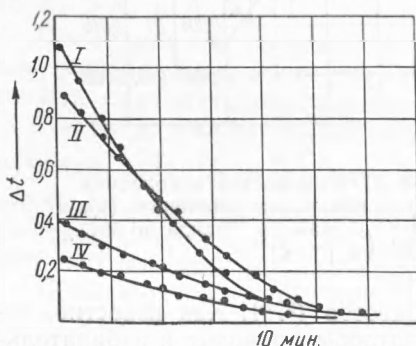


Рис. 3. Кинетика разогрева в сосуде с серебряным покрытием стенок при 440° (I), 420° (II), 410° (III) и 400° (IV). Содержание этилена в смеси 18%, диаметр сосуда 65 мм, $P_0 = 600$ мм рт. ст.

Скорость образования окиси этилена возрастает с увеличением диаметра сосуда по закону

$$w_{\max} = ke^{\gamma d},$$

где k и γ — константы.

Влияние диаметра реакционного сосуда на разогрев газа в объеме, т. е. скорость гомогенной реакции, описывается выражением

$$\Delta t_{\max} = kd^6.$$

Увеличение диаметра реакционного сосуда способствует снижению температуры оптимального выхода формальдегида (с 440° в сосуде диаметром 65 мм до 400° в сосуде диаметром 71 мм) и окиси этилена

(с 460° в сосуде диаметром 56 мм до 420° в сосуде диаметром 71 мм). Кроме того увеличение диаметра реактора приводит к уменьшению времени, необходимого для достижения максимального выхода указанных продуктов.

Перечисленные закономерности позволили сделать вывод о том, что окисление этилена в пустых сосудах представляет собой цепной разветвленный гомогенный процесс. Окись этилена, формальдегид и в начале реакции углекислый газ — продукты этого процесса. Этот вывод подтвер-

ждается совпадением трансформированных кривых скоростей образования окиси этилена, углекислого газа, а также кривой скорости изменения давления с кривой разогрева (см. рис. 1).

В связи с изложенным значительный интерес представляют рис. 2 и 3, на которых приведены кривые разогрева газа в центре сосуда с чистыми стенками (рис. 2) и в сосудах со стенками, покрытыми серебряным катализатором (рис. 3). Из сопоставления данных рис. 2 и 3 видно, что серебряный катализатор значительно ускоряет достижение максимального разогрева, а следовательно, и максимального развития гомогенной реакции.

В то же время покрытие стенок сосуда хлористым натрием, как это видно из табл. 1, резко тормозит развитие гомогенной реакции, если судить по значительному уменьшению степени разогрева.

Рассчитанные на основе кинетических данных значения эффективной энергии активации для гомогенной реакции оказались равными 42 000 кал. в сосуде без покрытия и 27 000 кал. в сосуде с покрытием стенок серебряным катализатором. Таким образом, катализатор значительно снижает энергию активации гомогенной стадии реакции.

Приведенные данные показывают, что реакция гомогенного окисления этилена зарождается на твердой поверхности независимо от того, покрыта она катализатором или нет; эта реакция представляет собой гетерогенно-гомогенный процесс. Природа поверхности влияет на скорость гомогенной стадии реакции и продукты, а также на эффективную энергию активации.

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

Поступило
16 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Н. Семенов, Цепные реакции, М.—Л., 1934. ² Н. Thompson, C. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., A 125, 277 (1929). ³ П. В. Зимаков, Окись этилена, 1946. ⁴ М. А. Богоявленская, А. А. Ковальский, ЖФХ, 20, 1325 (1946). ⁵ М. В. Поляков, Усп. хим., 17, 351 (1948). ⁶ П. Ю. Бутягин, С. Ю. Елович, ДАН, 54, № 7 (1946).

Таблица 1

Влияние покрытия NaCl на максимальный разогрев $\Delta t_{\text{макс}}$

	420°	440°	450°
	$\Delta t_{\text{макс}}$ в °C		
Чистый сосуд . . .	0,52	1,26	3,8
Сосуд, покрытый NaCl	0,36	0,67	1,05