

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

**О ВОЗМОЖНОЙ РОЛИ ОКИСИ ЭТИЛЕНА
В ОКИСЛЕНИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
НА ВАНАДИЕВЫХ КОНТАКТАХ**

В предыдущем исследовании ⁽¹⁾ было показано, что ацетальдегид не может быть главным промежуточным продуктом глубокого окисления этилена на V_2O_5 . Прочно захватываемый поверхностью катализатора CH_3CHO тормозит дальнейшее образование альдегидов из непредельных углеводородов и, не изменяя скорости образования углекислого газа, увеличивает скорость генерации окиси углерода из углеводорода по другому пути.

При окислении этилена и пропилена на V_2O_5 не удается обнаружить даже следов окиси этилена ⁽²⁾. Это значит, что концентрация окиси этилена ниже 0,01%, что однако не исключает возможности промежуточного ее образования при глубоком окислении углеводородов, так как при высокой реакционной способности промежуточных продуктов их абсолютные концентрации могут быть очень невелики. В нашем случае 0,01% для окиси этилена представляет предел чувствительности применяемой аналитической методики.

Настоящее исследование ставило своей целью выяснить возможную роль окиси этилена в качестве промежуточного продукта и причины ее отсутствия в продуктах окисления этилена на окислах. Для этого окисление окиси этилена и ее смесей с этиленом, меченным C^{14} , проводилось в статических условиях на V_2O_5 при давлениях около 0,5 мм рт. ст. и температуре 350°. По распределению радиоактивности между различными продуктами можно было проследить за превращением окиси этилена и олефинами в смеси и выяснить генетическое взаимоотношение разных продуктов реакции. В смеси с кислородом (1:1) на V_2O_5 при 300—350° окись этилена, как и ацетальдегид, в значительной степени распадается на CO и CH_4 (возможно, с промежуточной изомеризацией в CH_3CHO). В этих условиях только 10% окиси этилена превращаются в углекислый газ.

В табл. 1 приведены данные типового опыта по окислению смеси этилена, меченного C^{14} , окиси этилена и кислорода на V_2O_5 при 350°. Постоянство удельной радиоактивности этилена и C_2H_4O во время реакции показывает, что окись этилена, введенная в смесь, подавляет собственную генерацию и образование альдегида из этилена. Содержание C^{14} в углекислом газе, получающемся при выжигании органических веществ, захваченных поверхностью контакта, делает вероятным прекращение генерации C_2H_4O , вызванное прочной адсорбцией, возможно, с конденсацией окиси этилена на поверхности катализатора.

По изотопным данным можно вычислить относительные скорости образования окиси углерода w_{CO} и углекислого газа w_{CO_2} из смесей углеводорода и окиси этилена. Для чистого этилена $\frac{w_{CO}}{w_{CO_2}} = \frac{0,093}{0,040} = 2,3$.

Для этилена в присутствии окиси этилена $\frac{w_{CO}}{w_{CO_2}} = \frac{0,13}{0,016} = 8,2$. Следовательно, присутствие окиси этилена усиливает образование СО из этилена и тормозит его полное окисление в углекислый газ.

Таблица 1

Окисление смеси этилена, меченного C^{14} , окиси этилена и кислорода на V_2O_5 при 350° и смеси окиси этилена, меченного C^{14} ацетальдегида и кислорода (продолжительность реакции 45 мин.)

№№ опытов	Состав смеси	% пре- вращения		Удельн. ра- диоактивн. исходн. веш. в имп/мин.	Удельн. гадиоактивн. в имп/мин·мг			Удельн. радиоактивн. в имп мин. CO_2 полу- чаемым путем на ка- тализаторе	CO_2	СО, в %
		C_2H_4	окись этилена		CO_2	СО	C_2H_4O			
1	32% $CC^{14}H_4$, 15% окиси этилена, 53% O_2	16	70	$CC^{14}H_4$ 840	125	158	60	26	Из C_2H_4 15%, из оки- си этилена 85%	Из C_2H_4 20%, из оки- си этилена 80%
2	35% $CC^{14}H_4O$, 19% окиси этилена, 46% O_2	—	—	Ацеталь- дегид $CC^{14}H_4O$ 740	590	245	570	570	Из ацет- альдегида 80%, из окиси эти- лена 20%	Из ацеталь- дегида 45%, из окиси этилена 55%

Представлялось интересным проследить процесс окисления и распада ацетальдегида в присутствии окиси этилена на V_2O_5 . Пометив ацетальдегид радиоактивным изотопом C^{14} , можно по распределению радиоактивности выяснить происхождение различных продуктов реакции (см. табл. 1, оп. 2). Окись углерода образуется в равной степени как из альдегида, так и из окиси этилена. Углекислый газ получается на 80 % из альдегида и только на 20 % из окиси этилена. На поверхности контакта альдегид сорбируется сильнее, чем окись этилена — это показывает удельная радиоактивность углекислого газа, полученного после обработки кислородом катализатора при 430° . Отношение скоростей образования СО и CO_2 из чистого альдегида 3,4, а в присутствии окиси этилена 1,3.

Абсолютные скорости образования CO_2 из альдегида увеличились в 2,6 раза при неизменной скорости генерации СО. Окись этилена, не изменяя скорости распада альдегида, увеличивает его полное окисление. Мы встречаемся, таким образом, с интересным примером взаимной индукции двух окислительных реакций, причем их сопряжение, повидимому, связано с влиянием на состояние поверхности контакта, общей для обеих реакций. Абсолютная скорость превращения каждого из кислородных соединений в смеси остается практически неизменной, но изменяется доля превращения в СО и CO_2 , в основном за счет увеличения скорости генерации CO_2 . Эта реакция тесно связана с превращением альдегида и окиси этилена, прочно захваченных контактом при окислении смеси, что приводит к изменению всех остальных отношений. При окислении смесей ацетальдегида и окиси этилена первый превращается значительно быстрее, т. е. нет соответствия между реакционной способностью этих двух веществ в чистом виде и их содержанием в продуктах окисления смесей. В то же время даже в эквивалентных смесях с этиленом 15% углекислого газа и 20% окиси углерода образуются из этилена, минуя окись этилена. При окислении этилена отношение концен-

траций этилена и окиси этилена должно быть в несколько тысяч раз выше и, следовательно, генерация CO_2 и CO , минуя окись этилена, должна решительно преобладать. Из этого следует, что окись этилена не может быть существенным промежуточным продуктом глубокого окисления и, вероятно, не играет заметной роли при полном окислении этилена. Как и ацетальдегид, окись этилена захватывается прочно поверхностью катализатора, изменяя соотношение скоростей образования CO и CO_2 . Наши данные показывают, что ни альдегид, ни окись этилена не могут быть главными промежуточными продуктами окисления непредельных углеводородов, это может быть обусловлено либо отсутствием в процессе устойчивых промежуточных продуктов, либо первоначальным образованием не изученных нами соединений, например, перекиси ацетила или метилового спирта.

Поступило
30 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, ДАН, 96, № 2 (1954). ² R. H. Bretton, Shen-Wu-Wan, B. F. Dodge, Ind. Eng. Chem., 44, 598 (1952).