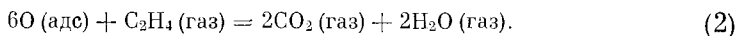
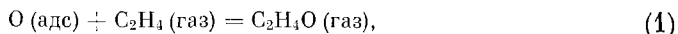


В. Ш. ГРУВЕР, А. В. ХАСИН, академик Г. К. БОРЕСКОВ,
О. Е. КОТОВЕЦ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭТИЛЕНА С КИСЛОРОДОМ, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО АДсорБИРОВАННЫМ НА СЕРЕБРЕ

Серебро в настоящее время является единственным катализатором, при помощи которого в промышленности получают окись этилена при окислении этилена молекулярным кислородом. На чистой поверхности серебра химическая адсорбция этилена, по-видимому, не происходит, но кислород хемосорбируется легко (¹, ²). Поэтому естественно предположить, что каталитическая реакция окисления этилена на серебре происходит путем последовательного протекания процессов адсорбции кислорода и взаимодействия этилена с адсорбированным кислородом. Возможность такого пути реакции была показана Твиггом (³). Известно также, что образование окиси этилена и продуктов полного окисления при не слишком высоких температурах происходит по параллельному механизму. Вместе с тем существенные черты механизма данного процесса в настоящее время неясны и, прежде всего, неясна роль отдельных форм адсорбированного на серебре кислорода (⁴⁻⁶).

Целью настоящей работы было исследование реакционной способности адсорбированного на серебре кислорода в отношении этилена. Мы исследовали скорости реакций



Чтобы иметь возможность более подробно изучить кинетику указанных реакций, исследование проводили при довольно низких температурах 60 и 100° С. Опыты проводили в статической вакуумной установке, в которой можно было осуществить циркуляцию газа. Продукты реакции вымораживали из потока циркулирующего этилена в ловушке пробоотборника, охлаждаемой до -155°. Давление этилена в опытах не превышало 3 мм рт. ст. и его конденсация при указанной температуре не происходила. Анализ продуктов проводили при помощи хроматографа ХЛ-69 с колонкой, заполненной полисорбом-1. В качестве газа-носителя использовали водород. На время анализа пробоотборник отсоединяли от реакционного цикла, продукты реакции размораживали и пробоотборник соединяли с хроматографом. Такая методика позволяла количественно определять окись этилена и двуокись углерода, начиная с количеств $1 \cdot 10^{-7}$ и $5 \cdot 10^{-7}$ мол. соответственно. Вода мешала разделению продуктов, поэтому ее не определяли и поглощали в трубочке, наполненной хлористым кальцием.

Исследование проводили на образцах пористого серебра. Образец № 1 готовили восстановлением водородом окиси серебра, полученной осаждением из растворов нитрата серебра и гидроокиси калия. Образец № 2 готовили термическим разложением карбоната серебра, полученного осаждением из растворов нитрата серебра и карбоната натрия. Образцы имели вес 26,5 и 28 г и величину удельной поверхности 0,27 и 0,08 м²/г соответственно. Оба образца отмывали от примесей хлора и серы водным раствором аммиака. Каждый опыт состоял из следующих трех этапов.

1. Подготовка чистой поверхности серебра. С этой целью серебро последовательно обрабатывалось кислородом и водородом при давлении 10 мм

рт. ст. и температуре 200° в серии опытов на образце № 1 и 270° на образце № 2. В процессе кислородной обработки осуществляется хроматографический контроль за выделяющейся двуокисью углерода. Было установлено, что обработки в кислороде при 200° в течение 1,5 час. достаточно для удаления с поверхности серебра основного количества углеродсодержащих соединений. Указанная предварительная обработка, по всей видимости,

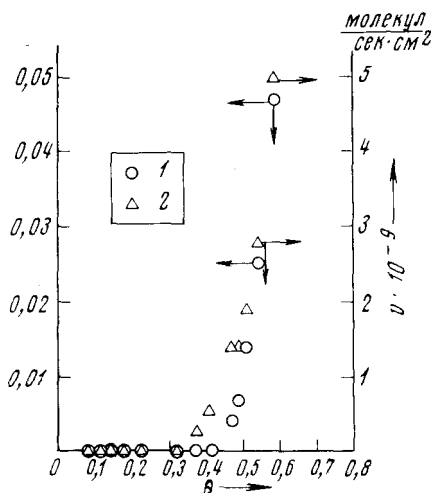


Рис. 1

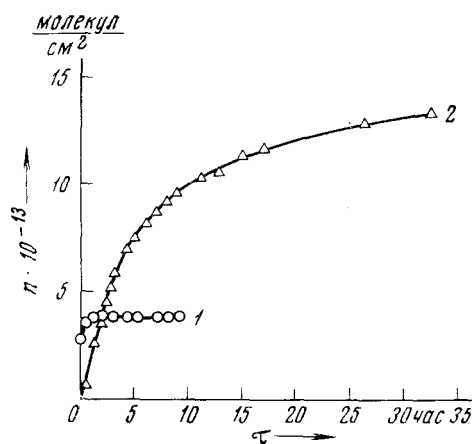


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени превращения адсорбированного кислорода в окись этилена (1) и начальной скорости образования двуокиси углерода (2) от величины предварительной адсорбции кислорода при 60°C

Рис. 2. Кинетические зависимости образования окиси этилена (1) и двуокиси углерода (2) при 60°C в опыте с начальной степенью заполнения поверхности кислородом $\theta = 0,58$

давала достаточно чистую поверхность серебра, так как кинетика адсорбции кислорода на ней хорошо воспроизводилась.

2. Предварительная адсорбция кислорода при 60 или 100° в серии опытов на образце № 1 при 100° на образце № 2.

3. Взаимодействие этилена с предварительно адсорбированным кислородом при начальном давлении этилена 3 мм рт. ст. и температуре 60° в серии опытов с образцом № 1 и 100° в случае образца № 2. Уменьшение давления этилена в ходе опытов не превышало 30% от первоначального значения.

Как показали опыты, реакция (1) начинает протекать в заметной степени лишь при достаточно большом количестве предварительно адсорбированного кислорода (рис. 1). Если вычислять степень покрытия поверхности кислородом θ как отношение числа адсорбированных на 1 см^2 поверхности серебра атомов кислорода к числу атомов серебра на 1 см^2 грани 111 ($1,4 \cdot 10^{15}$), то заметное образование окиси этилена происходит при $\theta > 0,4$. В этой же области заполнений происходит и резкое возрастание скорости образования двуокиси углерода, которая очень медленно образуется и при меньших концентрациях кислорода на поверхности. В области больших заполнений кинетическая картина процесса в опытах с разными количествами предварительно адсорбированного кислорода в основных своих чертах повторяется. Поэтому достаточно рассмотреть одну из них, которую мы приводим на рис. 2. Этот опыт был проведен на образце № 1 при 60° , величина предварительной адсорбции кислорода была наибольшей в нашей работе и соответствовала $\theta = 0,58$; она была достигнута за 20 час. при 100° и давлении кислорода 1,6–0,8 мм рт. ст. Из рис. 2 видно, что кинетические зависимости для окиси этилена и двуокиси углерода существенно различа-

ются. Скорость образования окиси этилена очень резко уменьшается со степенью превращения адсорбированного кислорода, и процесс этот быстро завершается. Степень превращения адсорбированного кислорода в окись этилена сильно зависит от начальной степени покрытия, но не превышает в наших опытах 5% (рис. 1). Скорость образования двуокиси углерода уменьшается со степенью превращения адсорбированного кислорода по зависимости, близкой к линейной, пока количество непрореагировавшего кислорода не приблизится к 0,4 монослоя, затем следует значительное уменьшение скорости. При 100° скорости образования двуокиси углерода при сравнимых θ более чем на порядок выше. Как видно из рис. 2, в начальный момент времени скорость образования окиси этилена значительно превосходит скорость образования двуокиси углерода. Первое аналитическое определение продуктов реакции делали через три минуты после начала опыта, следовательно, начальная скорость образования окиси этилена больше чем $1,5 \cdot 10^{11}$ молек/сек·см², начальная же скорость образования двуокиси углерода равна $5 \cdot 10^9$ молек/сек·см².

Результаты настоящей работы показывают, что реакционная способность адсорбированного на серебре кислорода в отношении этилена существенно зависит от его (кислорода) концентрации на поверхности. В области малых поверхностных концентраций ($\theta < 0,4$) адсорбированный на серебре кислород только очень медленно окисляет этилен до воды и двуокиси углерода, образование окиси этилена с его участием невозможно. Состояния кислорода, способные легко окислять этилен в окись этилена и одновременно обладающие довольно высокой реакционной способностью в отношении реакции (2), образуются в результате медленного взаимодействия молекулярного кислорода с поверхностью серебра, уже покрытой более чем на $\frac{1}{3}$ кислородом. По-видимому, эта медленная адсорбция кислорода связана с глубоким изменением первоначальной структуры адсорбционного слоя (5). Изменение реакционной способности адсорбированного на серебре кислорода с заполнением поверхности может быть объяснено изменением его энергии связи с металлом (7, 8). На серебре кислород адсорбируется с большой начальной теплотой, которая с ростом степени покрытия быстро уменьшается вследствие сильного взаимодействия адсорбированных частиц. При больших заполнениях, как показывают результаты исследования изотопного кислородного обмена на серебре (9), теплота адсорбции кислорода становится малой, около 30 ккал/моль.

Мы не склонны думать, что на поверхности серебра образуется специфическая форма адсорбции кислорода, ответственная только за протекание реакции (1), хотя на эту мысль и могут наводить резкое различие скоростей реакции (1) и (2), а также малая степень превращения адсорбированного кислорода в окись этилена. Более верным нам кажется другое объяснение этих результатов. Кислород на серебре при больших заполнениях поверхности энергетически однороден. На это указывают опыты по изотопному обмену кислорода (9). Из результатов настоящей работы следует, что этот адсорбированный кислород легко окисляет этилен до окиси этилена и значительно труднее до воды и двуокиси углерода. Очень крутая кинетическая зависимость образования окиси этилена в наших опытах практически не изменялась при понижении температуры опыта от 100 до 60°, скорость же образования двуокиси углерода при этом снижалась более чем на порядок. Это говорит о весьма малой энергии активации реакции (1) по сравнению с реакцией (2). Резкое уменьшение скорости образования окиси этилена в ходе реакции и связанную с этим малую степень превращения в нее адсорбированного кислорода мы объясняем быстрым увеличением энергии связи остающегося на серебре кислорода, концентрация которого на поверхности непрерывно уменьшается. Когда этот рост энергии связи достигает некоторой достаточно большой величины, реакция (1) может приблизиться к своему равновесию и практически остановиться. Действительно, реакция (1) в широкой области теплот адсорбции

кислорода обратима. Если принять, что энтропии адсорбированного кислорода и поверхностных атомов серебра невелики и близки между собою, то для области средних заполнений поверхности можно приближенно находить равновесные значения отношения давлений окиси этилена и этилена по уравнению

$$\frac{P_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}}{P_{\text{C}_2\text{H}_4}} = \exp\left(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H + 0,5Q}{RT}\right),$$

где ΔS — разность стандартных значений энтропий окиси этилена и этилена, равная 5,8 кал/мол·град; ΔH — изменение энтальпии при протекании в стандартных условиях реакции $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, равное $-24\,700$ кал/моль; Q — дифференциальная теплота адсорбции кислорода. В наших опытах величина $P_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}/P_{\text{C}_2\text{H}_4}$ определялась температурой вымораживания продуктов реакции и составляла $\sim 10^{-5}$. Поэтому в наших условиях заметное образование окиси этилена становилось возможным при заполнениях поверхности кислородом, которым соответствовали Q , меньшие 70 ккал/моль.

Константа скорости реакции (1) при больших степенях покрытия серебра кислородом по меньшей мере на порядок превышает при 60° константы скорости адсорбции кислорода и реакции (2).

При низких температурах каталитический процесс образования окиси этилена протекает с малой скоростью вследствие медленной адсорбции кислорода в слабо связанном состоянии.

Увеличение скорости каталитического процесса образования окиси этилена с температурой происходит главным образом в результате возрастания скорости медленной адсорбции кислорода.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
7 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. С. Александер, Р. Р. Форд, Дж. Причард, Основы предвидения каталитического действия, Тр. IV Международн. конгресса по катализу, 2, «Наука», 1970, стр. 106.
- ² А. В. Хасин, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 10, № 3, 613 (1969).
- ³ G. H. Twigg, Proc. Roy. Soc. A, 188, 92, 104, 123 (1946).
- ⁴ H. H. Voge, R. Adams, Advances in Catalysis, 17, 151 (1967).
- ⁵ В. М. Захтлер, Механизм и кинетика сложных каталитических реакций, «Наука», 1970, стр. 73.
- ⁶ W. M. H. Sachtler, Catalysis Rev., 4, № 1, 27 (1970).
- ⁷ Л. И. Шаховская, Л. А. Рудницкий и др., Кинетика и катализ, 11, № 2, 467 (1970).
- ⁸ В. Е. Островский, Кинетика и катализ, 8, № 2, 371 (1967).
- ⁹ Г. К. Боресков, А. В. Хасин, Т. С. Старостина, ДАН, 164, № 3, 606 (1965).