

А. Г. АНШИЦ, В. Д. СОКОЛОВСКИЙ, академик Г. К. БОРЕСКОВ

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ МЕТИЛЬНОГО ВОДОРОДА НА СКОРОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА

В настоящее время большинство исследователей считает, что каталитическое окисление пропилена в акролеин протекает через диссоциативную хемосорбцию олефина с отщеплением метильного атома водорода ⁽¹⁾. Сопоставление скоростей окисления различных олефинов, а также наличие кинетического изотопного эффекта при замене водорода на дейтерий позволяют предполагать, что в процессах окисления пропилена на селективных окисных катализаторах отрыв метильного водорода является лимитирующей стадией реакции образования акролеина ⁽²⁾. Относительно природы лимитирующей стадии реакции образования двуокиси углерода в этих процессах определенных сведений в литературе нет. В недавно выполненном исследовании окисления пропилена на металлическом родии ⁽³⁾ предполагается на основании изотопных данных, что в реакции образования CO_2 лимитирующей стадией также является отрыв атома водорода.

Следует отметить, что в цитируемых работах наблюдаемые кинетические изотопные эффекты невелики и, как правило, не превышают минимальную величину ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}=1,4$). Гораздо больший эффект можно получить, если произвести не изотопное, а химическое замещение атома водорода, поскольку при этом должна существенно изменяться энергия предполагаемой разрывающейся связи и, следовательно, скорость стадии, в которой эта связь разрывается.

В данной работе сделана попытка использовать метод химического замещения, для того чтобы выяснить, является ли разрыв С—Н-связи в метильной группе лимитирующей стадией в реакциях образования акролеина и двуокиси углерода при окислении пропилена на закиси меди.

В качестве катализатора использовалась реактивная закись меди марки ч.д.а. с удельной поверхностью 0,47 м²/г. Кислород получали термическим разложением перманганата калия марки х.ч. Пропилен использовался хроматографически чистый с содержанием основного вещества не менее 99,7%. Галогензамещенные пропилены — хлористый, бромистый и иодистый аллилы — марки ч., перед дозированной обезгаживались многократным перемораживанием под вакуумом. Эксперименты проводились в вакуумной статической установке с непрерывным масс-спектрометрическим анализом состава реакционной смеси ⁽⁴⁾. Скорости вычислялись дифференцированием кинетических кривых в нулевой момент времени.

Методика экспериментов заключалась в следующем: навеску катализатора загружали в реактор и тренировали в вакууме при 250°С в течение 4 час. ($P_{\text{ост}} \leq 10^{-5}$ тор). Затем образец доводили до стационарного состояния при 200° многократными впусками реакционной смеси $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 = 1 : 4,5$ с общим давлением 0,45 тор. Для ускорения достижения стационарного состояния образец предварительно обрабатывали при 250° реакционной смесью $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 = 1 : 3,5$ с $P_{\text{общ}} = 0,64$ тор. Катализатор считался стационарным, если в нескольких последовательных впусках скорости не менялись, и сводился баланс по углероду и кислороду. После достижения стационарного состояния производилось измерение скоростей полного и парциального окисления пропилена и одного из аллилов при одинаковых начальных давлениях реагентов. Для исключения эффектов модифицирования поверх-

ности при сопоставлении реакционной способности окисление каждого аллила проводили на новой навеске катализатора.

Результаты и обсуждение. Исследование реакций окисления пропилена и его галогензамещенных проводилось при 200°. Давление кислорода составляло 0,11 тор, давление окисляемого реагента 0,35 тор.

Таблица 1

Относительные скорости образования акролеина и CO₂ на окиси меди (P_{R-X}=0,11 тор, P_{O₂}=0,35 тор, T=200° C)

| Реагент R—X | W _{CO₂} ^{отн} | W _{C₃H₄O} ^{отн} | E _{R-X} , ккал/моль |
|---|--|---|---------------------------------|
| CH ₂ =CH—CH ₂ —H | 1 | 1 | 77 |
| CH ₂ =CH—CH ₂ —Cl | 1,2 | 42 | 60,4±3 |
| CH ₂ =CH—CH ₂ —Br | 1,3 | 52 | 47,5±2 |
| CH ₂ =CH—CH ₂ —J | 1,2 | 79 | 34,1±1,5 |

Как известно, в реакции окисления пропилена на закиси меди образуются только акролеин и CO₂. В этих условиях полное окисление пропилена протекает в основном параллельным путем (4, 6). При окислении аллилов продуктом полного окисления была также двуокись углерода, основным продуктом парциального окисления был акролеин. Относительные скорости реакций образования акролеина и двуокиси углерода и энергии разрыва C—X-связи в метильной группе (X=H, Cl, Br, J) (5) представлены в табл. 1.

Полученные данные показывают, что с уменьшением энергии разрываемой связи происходит закономерное повышение скорости образования акролеина, причем общее увеличение скорости при переходе от пропилена к иодистому аллилу достигает двух порядков. Необходимо отметить, что наблюдаемые закономерности не связаны с промотированием поверхности катализатора, поскольку скорости окисления аллилов измерялись при напуске реагентов на свежий катализатор, доведенный до стационарного состояния пропилен-кислородной смесью, но не подвергавшийся действию галогензамещенных пропиленов. Для того чтобы проверить, не связано ли наблюдающееся увеличение скорости и образования акролеина с промотированием поверхности при напуске реагента непосредственно в процессе измерения скорости реакции, на катализаторе после окисления аллила была снова измерена скорость окисления пропилена.

| Впуск | 1 | 2 | 3 | 4 |
|----------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------------------|--|
| Реагент | CH ₂ =CH—CH ₃ | CH ₂ =CH—CH ₂ Cl | CH ₂ =CH—CH ₃ | CH ₂ =CH—CH ₂ Cl |
| W _{акр} ^{отн.} | 1 | 42 | 0,7 | 40 |

Приведенные данные действительно подтверждают, что увеличение скорости образования акролеина не связано с эффектом промотирования.

Таким образом, полученные результаты показывают, что в процессе окисления пропилена на закиси меди лимитирующей стадией реакции образования акролеина является отрыв атома водорода в метильной группе. В то же время скорость реакции полного окисления, как видно из табл. 1, при переходе от пропилена к его галогензамещенным практически не изменяется. Следовательно, отрыв метильного водорода не является лимитирующей стадией в реакции образования двуокиси углерода.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
1 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. M. H. Sachler, Rec. trav. chim., Pays-Bas, v. 82, 243 (1963); H. H. Voge, C. D. Wagner, P. P. Stevenson, J. Catalysis, v. 2, 58 (1963). ² C. R. Adams, T. J. Jennings, J. Catalysis, v. 2, 63 (1963); C. R. Adams, Proc. III Intern. Congress on Catalysis, Amsterdam, 1965, p. 240. ³ N. W. Cant, W. K. Hall, J. Catalysis, v. 22, 310 (1971). ⁴ А. Г. Аншиц, В. Д. Соколовский и др., ДАН, т. 205, 606 (1972). ⁵ В. И. Веденев, Л. В. Гурвич и др., Энергии разрыва химических связей, Изд. АН СССР, 1962. ⁶ В. М. Белоусов, Я. В. Гороховатский и др., ДАН, т. 132, 1125 (1960).