

# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Ю. Н. Степанов, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский,  
Модифицирование серебряного катализатора гало-  
идорганическими соединениями,  
*Докл. АН СССР*, 1960, том 135, номер 2, 369–372

<https://www.mathnet.ru/dan24270>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.173

15 мая 2025 г., 03:33:18

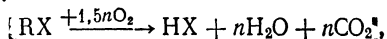


ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

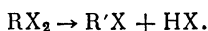
Ю. Н. СТЕПАНОВ, Л. Я. МАРГОЛИС  
и член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ СЕРЕБРЯНОГО КАТАЛИЗАТОРА  
ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

Ранее нами было показано, что металлоидные добавки, введенные в серебро и повышающие селективность процесса окисления этилена в окись этилена, частично удаляются из катализатора вследствие взаимодействия их с этиленом (1). Поэтому более рациональным методом управления селективностью является модифицирование катализатора летучими органическими металлоидными добавками, введенными в газовую реакционную смесь. В литературе (2-6) опубликованы данные по действию различных органических галоидных соединений на селективность реакции окисления этилена в окись этилена, но механизм действия добавок не исследовался. Цель работы — выяснение поведения этих добавок на поверхности серебра. В условиях каталитического процесса органические металлоидные добавки могут окисляться:



где R — радикал  $C_nH_{2n+1}$ , X — галоид: Cl, Br, J, S и др. Возможно также расщепление галоидсодержащих молекул:



Существенную роль в этих реакциях может играть характер адсорбции их на серебре.

Окисление добавок изучалось следующим образом. Воздух, очищенный от углекислого газа, насыщался летучими органическими добавками в различных концентрациях и пропускался через слой серебряного катализатора в интервале температур 150—350° в динамических условиях. В результате окисления добавки выделяется углекислый газ, который поглощается раствором Ва (ОН)<sub>2</sub> с последующим титрованием. После каждого опыта в серебре определялась нефелометрически или весовым методом концентрация хлор-иона. Если протекает только реакция окисления галоидорганического вещества, то количество углекислого газа должно быть эквивалентно содержанию хлора в серебре. Поэтому установление баланса по СО<sub>2</sub> и хлору в серебре позволяет определить соотношение реакций окисления и разложения добавок. В табл. 1 приведены данные по окислению ряда галоидорганических соединений на серебре. При температуре 180—200° четыреххлористый углерод и пентахлорэтан окисляются более чем на 50%. Значительно меньше окисляется дихлорэтан, хлорбензол и др. Серебро после окисления на нем этих добавок исследовалось рентгенографическим методом (на отражение от таблетки площадью 0,78 см<sup>2</sup>). На поверхности таблетки была обнаружена значительная концентрация хлористого серебра. После удаления поверхностного слоя толщиной 0,2 мм хлористого серебра в образце не найдено. Следует отметить, что при таком методе модифицирования наблюдается не только перепад концентрации AgCl по толщине таблетки, но также и по длине слоя катализатора. Так, исследование серебряного контакта на содержание в нем хлор-иона после обработки его дихлорэтаном (10<sup>-5</sup> %) показало, что, наряду со значительным ростом селективности процесса окисле-

Таблица 1

Окисление органических добавок на серебре при 180 — 200°

Добавка	Конц. добавки в воздухе в об. %	Т-ра катализ. в °С	Содержание CO <sub>2</sub> в газе в об. %	Конц. Cl' в серебре в вес. %	Степень окисления добавки в %	
					по CO <sub>2</sub>	по галонду
CCl <sub>4</sub>	5,5·10 <sup>-2</sup>	200	0,34	0,2 — 0,7	~62,0	~68,0
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3,2·10 <sup>-2</sup>	180	Следы	3·10 <sup>-3</sup> — 6·10 <sup>-3</sup>	—	~3,0
ClCH <sub>2</sub> — CH <sub>2</sub> Cl	1,7·10 <sup>-2</sup>	180	Следы	3·10 <sup>-3</sup> — 5·10 <sup>-3</sup>	—	~4,0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	2,3·10 <sup>-2</sup>	200	0,0033	1,3·10 <sup>2</sup>	~7,0	~5,0
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	3,3·10 <sup>-2</sup>	180	Следы	4·10 <sup>-3</sup> — 1·10 <sup>-2</sup>	—	~9,0
HCCl <sub>2</sub> — CCl <sub>3</sub>	1,8·10 <sup>-2</sup>	200	0,0109	1,4·10 <sup>-1</sup>	~59,0	~52,0
Cl <sub>2</sub> CF — CFCI <sub>2</sub>	4,0·10 <sup>-2</sup>	180	Следы	1·10 <sup>-2</sup> — 3·10 <sup>-2</sup>	—	~4,0*
FCCl <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> Cl	3,3·10 <sup>-2</sup>	180	Следы	4·10 <sup>-3</sup> — 2·10 <sup>-2</sup>	—	~3,0*
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	3,3·10 <sup>-2</sup>	180	0,0224	4·10 <sup>-3</sup> — 1·10 <sup>-2</sup>	~11,0	~7,0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	3,3·10 <sup>-2</sup>	180	0,0079	7·10 <sup>-3</sup> — 1·10 <sup>-2</sup>	~4,0	~4,0**

Примечание. Степень окисления по галонду рассчитана по средней концентрации хлора в серебре.

\* Расчет степени окисления добавки производился только по Cl-иону; F-ион в расчет не включен.

\*\* Расчет производился по Br-иону.

Таблица 2

Распределение модифицирующей добавки по слою катализатора

Т-ра на катализ. в °С	Выход C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O в %		Концентр. Cl в вес. %		
	на пропущен. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	на превращен. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	I слой, 20 мм	II слой, 30 мм	III слой, 30 мм
220	33,0	45,5	} 8,6·10 <sup>-3</sup>	6,5·10 <sup>-3</sup>	4,1·10 <sup>-3</sup>
255	35,0	70,5			
265	37,0	68,5			

ния этилена в окись этилена, наблюдается неравномерное распределение галоида по слою (см. табл. 2). Результаты анализа слоев серебряного катализатора, приведенные в табл. 2, показывают, что в лобовом слое концентрация хлор-иона значительно больше, чем в последующих.

Таблица 3

Разложение органических галоидных добавок на серебре в отсутствие кислорода при 250°

Вид добавки	Концентр. добавки в азоте в об. %	Разлож. добавки, вычислен. из данных по Cl' в %	Содерж. Cl в серебре в %
Без добавки	—	—	0,0012
CCl <sub>4</sub>	9,7·10 <sup>-2</sup>	27,0	0,3
CH <sub>3</sub> } CHCl	5,4·10 <sup>-1</sup>	15,0	0,18
CH <sub>3</sub> }			
C <sub>2</sub> HCl <sub>5</sub>	2,8·10 <sup>-2</sup>	42,0	0,14
ClCH <sub>2</sub> — CH <sub>2</sub> Cl	1,4·10 <sup>-1</sup>	16,5	0,12
FCCl <sub>2</sub> — CFCI <sub>2</sub> *	1·10 <sup>-1</sup>	32,0	0,366
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl *	3,4·10 <sup>-2</sup>	8,0	0,0055

\* Расчет только по Cl'.

В отсутствие кислорода в реакционной смеси добавки разлагаются на серебре (см. табл. 3). При  $250^\circ$  наибольшая глубина разложения наблюдается для пентахлорэтана ( $\sim 42\%$ ) и наименьшая — для хлорбензола ( $\sim 8\%$ ).

На рис. 1 приведены кривые окисления 1,2-дихлорэтана и хлорбензола. При изменении начальной концентрации органических добавок почти в 2 раза степень окисления не изменяется и скорость этого процесса практически не зависит от исходной концентрации добавки.

Следует отметить, что во время этого процесса наблюдается резкое уменьшение скорости окисления. Так, через 30 мин. после начала опыта

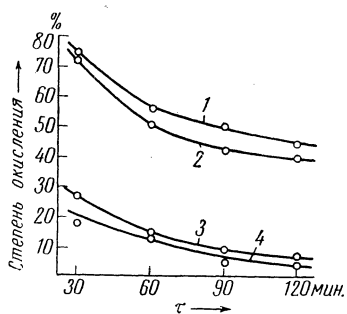


Рис. 1. Изменение степени окисления во время опыта. Объемная скорость  $4000 \text{ час}^{-1}$ ,  $t = 250^\circ$ . 1 — начальная концентрация хлорбензола  $1,7 \cdot 10^{-2}$  об.%, 2 — то же,  $9,2 \cdot 10^{-3}$  об.%, 3 — начальная концентрация дихлорэтана  $3,8 \cdot 10^{-2}$  об.%, 4 — то же,  $5,9 \cdot 10^{-2}$  об.%

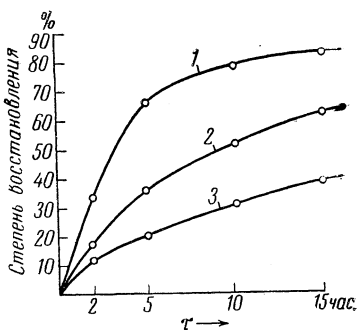


Рис. 2. Степень восстановления  $\text{AgCl}$  на поверхности серебра 3% этилено-воздушной смесью при  $t = 200^\circ$ . Концентрация хлора в серебре: 1 — 0,005, 2 — 0,01, 3 — 0,02 вес. %

скорость окисления 1,2-дихлорэтана в три раза больше, чем через 2 часа. Снижение скорости окисления галоидорганических веществ на серебре, вероятно, объясняется образованием на поверхности таблетки пленки хлористого серебра. Проведенные нами опыты на чистом  $\text{AgCl}$  в тех же условиях показали, что галоидорганические вещества не окисляются. Энергии активации окисления на  $\text{Ag}$ , определенные по начальным скоростям, составляют: для пентахлорэтана 3 ккал/моль, для хлорбензола 4 ккал/моль, дихлорэтана 6 ккал/моль.

Скорость восстановления хлор-иона, введенного в серебро во время его приготовления, значительно меньше скоростей окисления. Определение скорости восстановления хлористого серебра, образующегося при окислении органических добавок 3% этилен-воздушной смесью, показало, что в этом случае скорости процесса значительно больше, чем при восстановлении хлор-иона, введенного в серебро из растворов неорганических солей при его приготовлении, и близки по величине к скоростям окисления органических добавок. На рис. 2 приведены кинетические кривые восстановления 3% этилен-воздушной смесью трех образцов серебра, содержащих  $\text{AgCl}$  только на поверхности (концентрация хлор-иона в расчете на объем составляет 0,005; 0,01 и 0,02 вес. %). Скорость восстановления  $\text{AgCl}$  с поверхности серебра пропорциональна концентрации хлор-иона. Так, при содержании 0,005%  $\text{Cl}^-$  начальная скорость в условных единицах равна 17,5, а для образцов с 0,02%  $\text{Cl}^-$  скорость уменьшилась в 3 раза. На рис. 3 приведены зависимости логарифмов начальных скоростей окисления органических галоидных добавок ( $\text{C}_2\text{HCl}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ) и восстановления  $\text{AgCl}$  (концентрация хлора  $\sim 0,01$  вес %) от обратной температуры.

Различие в энергиях активации окисления органических галоидных добавок ( $E = 4 - 6$  ккал/моль) и восстановления  $\text{AgCl}$  ( $E = 15$  ккал/моль) показывает, что в области температур  $200 - 230^\circ$  (при которых протекает каталитический процесс) скорость окисления для хлорбензола больше скорости восстановления, и в этом случае возможно накопление хлор-иона на поверхности и отравление катализатора.

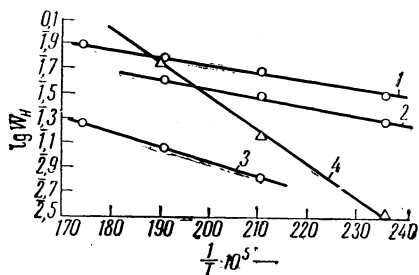


Рис. 3. Зависимость логарифма начальной скорости от обратной температуры. 1 — окисление  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , 2 — окисление  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , 3 — окисление  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , 4 — восстановление  $\frac{1}{2}\text{AgCl}$  на поверхности серебра (0,01 вес. % Cl от веса серебра) в 3% этилено-воздушной смеси

различного содержания в них хлор-иона на поверхности. Для каждой летучей органической добавки соотношение скоростей ее окисления и восстановления  $\text{AgCl}$  определит режим модифицирования (концентрация, температура), обеспечивающий наибольшую селективность процесса окисления этилена в окись этилена.

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
22 VII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ю. Н. Степанов, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, ДАН, 133, № 6 (1960). <sup>2</sup> В. А. Покровский, Усп. хим., 25, 1446 (1956). <sup>3</sup> Ф. Т. МсВее, Н. В. Насс, Р. А. Уисман, Ind. and Eng. Chem., 37, № 5, 432 (1945). <sup>4</sup> L. I. Векман, U. S. pat., 2734906, 1956. <sup>5</sup> А. И. Куриленко, Н. В. Кулькова, В. Е. Островский, М. И. Темкин, ДАН, 123, 878 (1958).