

Академик Г. К. БОРЕСКОВ, С. А. ВЕНЬЯМИНОВ, В. П. ЩУКИН

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ  
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ БУТЕНА-1  
В ДИВИНИЛ НА ЖЕЛЕЗОСУРЬМЯНОМ ОКИСНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

Окислительный катализ в ряде случаев протекает через попеременное восстановление — окисление катализатора. Эта точка зрения используется для объяснения корреляции между прочностью связи поверхностного кислорода и активностью и избирательностью (<sup>1</sup>) и обычно подтверждается формой кинетических уравнений (<sup>2, 3</sup>). Прямая проверка путем сопоставления скоростей стадий с общей скоростью каталитической реакции проведена лишь для некоторых реакций (<sup>4-6</sup>). В частности, при окислении бутиленов в дивинил на висмут-молибденовом окисном катализаторе справедливость стадийного механизма подтверждается совпадением начальной скорости восстановления катализатора со скоростью каталитической реакции (<sup>7, 8</sup>).

Измерение скоростей восстановления и окисления и их сопоставление с независимо определенной скоростью каталитической реакции необходимо проводить в условиях, соответствующих стационарному состоянию катализатора. Поэтому представляет интерес проверить зависимость скорости стадийных реакций восстановления и окисления катализатора от степени восстановления его поверхности. Кроме того, важно установить, как влияет содержание кислорода на поверхности катализатора на скорость и направление реакции.

Для решения этих задач в качестве объекта была выбрана реакция окислительного дегидрирования бутиленов на железосурьмяном окисном катализаторе.

Исследования проводили при 425° в импульсной установке в реакторе с виброоживленным слоем катализатора объемом 1,5 мл. Навеска катализатора 0,5 г (~0,3 мл),  $S_{уд} = 34 \text{ м}^2/\text{г}$ , отношение  $\text{Sb}:\text{Fe} = 2,4$ , гранулы 0,25—0,5 мм. Перед каждым опытом катализатор подвергали стандартной тренировке в токе кислорода при 500°. Применяемые смеси имели состав: № 1  $\text{C}_4\text{H}_8$  0,96%,  $\text{He}$  99,04%; № 2  $\text{O}_2$  0,85%,  $\text{He}$  99,15%; № 3  $\text{C}_4\text{H}_8$  0,95%,  $\text{O}_2$  0,6%,  $\text{He}$  98,45%.

Бутилены содержали 95,9% бутена-1 и 4,1% бутена-2 (цис- и транс-изомеры). Анализ продуктов реакции хроматографический. Подачу импульсов (20 мл) проводили с помощью петли металлического шестиходового крана. Форма импульса близка к прямоугольной. Время прохождения его через реактор около 30 сек. Количество кислорода, удаляемого с поверхности катализатора, рассчитывали исходя из соответствующих стехиометрических уравнений. При расчете степени восстановления поверхности принимали, что площадка, занимаемая ионом кислорода, равна  $7,84 \text{ \AA}^2$  и монослойному покрытию одного квадратного метра поверхности катализатора соответствует 0,238 мл молекулярного кислорода. Скорость реакции, выраженную через количество кислорода, реагирующего в единицу времени на единицу поверхности катализатора, рассчитывали непосредственно из эксперимента, так как в реакторе выполнялись условия полного внутреннего перемешивания как реакционной смеси, так и катализатора.

Предварительные специальные опыты показали отсутствие заметного изменения состояния поверхности катализатора в промежутках между импульсами за счет диффузии кислорода из объема катализатора к поверхности, а также за счет десорбции его с поверхности в поток газа-носителя (гелий). Эксперименты проведены в условиях, исключающих влияние внутридиффузионного и внешнелиффузионного торможения и не осложнены гомогенным протеканием процесса.

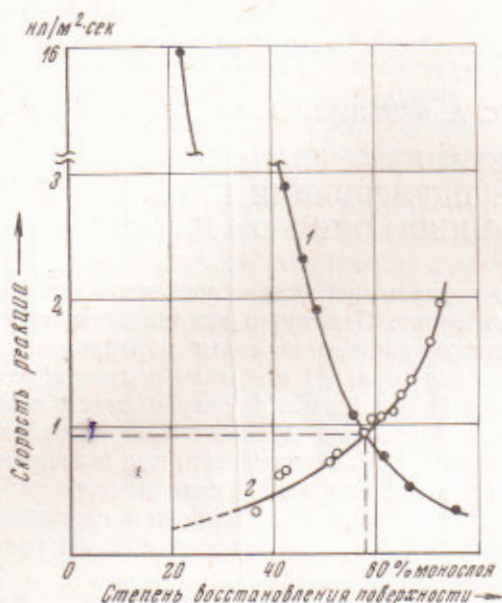


Рис. 1. Зависимость скорости восстановления (1) и окисления (2) от степени восстановления поверхности катализатора, 425° С

Скорость восстановления ( $\theta$ ) быстро снижается. Мы полагаем, что снижение активности катализатора обусловлено в основном снятием части поверхностного кислорода. Блокировка поверхности катализатора прочно адсорбированными

Измерение скоростей восстановления, окисления и каталитической реакции проводили с помощью различных приемов. Первый прием основан на изучении процессов восстановления и окисления катализатора. Были найдены зависимости скоростей восстановления и окисления от степени восстановления поверхности катализатора. Результаты представлены на рис. 1.

При последовательном пуске на катализатор импульсов смеси № 1 реакция протекает за счет кислорода катализатора, восстанавливая его поверхность. Скорость восстановления, высокая в первых импульсах для окисленного катализатора (рис. 1, 1), с увеличением степени восста-

Таблица 1

Сравнение скоростей восстановления, окисления и каталитической реакции в стационарных условиях работы железо-сурьмяного окисного катализатора. Температура 425° С. Навеска катализатора 0,5 г

№ опыта	Применяемый метод	Частичные давления · 10 <sup>3</sup> , атм.			Скорость реакции · 10 <sup>3</sup> , л/м <sup>2</sup> ·сек		
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	катализ	восстановление	окисление
1	Импульсный	0,59	—	0,44	—	0,95*	—
2	Импульсный	—	0,62	—	—	—	0,95*
3	Импульсный	—	0,63	—	—	—	1,03
4	Импульсный	0,54	0,37	0,42	1,19	—	—
5	Импульсный	0,59	—	0,40	—	1,11	—
6	Проточный с виброоживлением	0,56	0,32	0,32	0,94	—	—
7	Импульсный	—	0,58	—	—	—	1,17
8	Импульсный	0,57	—	0,31	—	0,92	—

\* Скорости восстановления и окисления, соответствующие стационарному протеканию процесса (рис. 1).

углеводородами (<sup>9-11</sup>) в нашем случае вряд ли может оказывать существенное влияние, так как количество необратимо адсорбированного бутилена, определенное в конце опыта прогревом катализатора в токе кислорода, было невелико (не более 1,0% моносл.). При  $\theta = 76\%$  моносл. катализатор был подвергнут реокислению с помощью пуска импульсов смеси № 2

и рассчитана скорость окисления (кривая 2). Точка пересечения кривых скоростей восстановления и окисления соответствует стационарному протеканию процесса (6), что подтверждается прямым измерением скорости каталитической реакции.

Во втором случае стационарное состояние катализатора достигалось при пуске смеси № 3 в виде импульсов (рис. 2). При достижении стационарного состояния были определены скорости каталитической реакции, восстановления и окисления пуском соответственно импульсов смесей

№ 3, № 1, № 2, причем взаимодействие одного импульса этих смесей с катализатором весьма мало изменяет его стационарное состояние (в пределах 1,5—2,0% монослоя). Интересно отметить, что по мере снятия кислорода, наряду с изменением скорости реакции изменяется и избирательность. В первых импульсах идет в основном реакция глубокого окисления бутиленов (рис. 2, 3). После пуска 10—15 импульсов ( $\theta = 40-45\%$  монослоя) избирательность по дивинилу возрастает до максимального значения (кривая 1) с одновременным снижением избирательности по  $\text{CO}_2$ . Дальнейшее увеличение числа импульсов не влияет на направление протекания реакции. В стационарных условиях состав продуктов реакции, образующихся в процессах восстановления и каталитической реакции, одинаков.

В третьем случае стационарное состояние катализатора достигалось непрерывной его обработкой смесью № 3 с последующим определением скоростей восстановления и окисления пуском импульсов смесей № 1 и № 2.

Сопоставление скоростей, найденных различными приемами, представлено в табл. 1. Приведенные результаты показывают, что скорости окисления и восстановления поверхности катализатора (опыты №№ 1, 2), соответствующие точке пересечения кривых (рис. 1), а также определенные с помощью второго (№№ 3, 5) и третьего (№№ 7, 8) приемов, удовлетворительно совпадают между собой и с независимо определенной в сходных условиях скорости каталитической реакции (№№ 4, 6). Следует отметить, что стационарному протеканию процесса соответствует поверхность катализатора, восстановленная на 54—58% монослоя (рис. 1). Сопоставление скоростей восстановления и окисления при нестационарном состоянии поверхности (слева или справа от точки пересечения кривых, рис. 1) дает неудовлетворительные результаты. При степени восстановления менее стационарной скорости восстановления превышает скорость окисления.

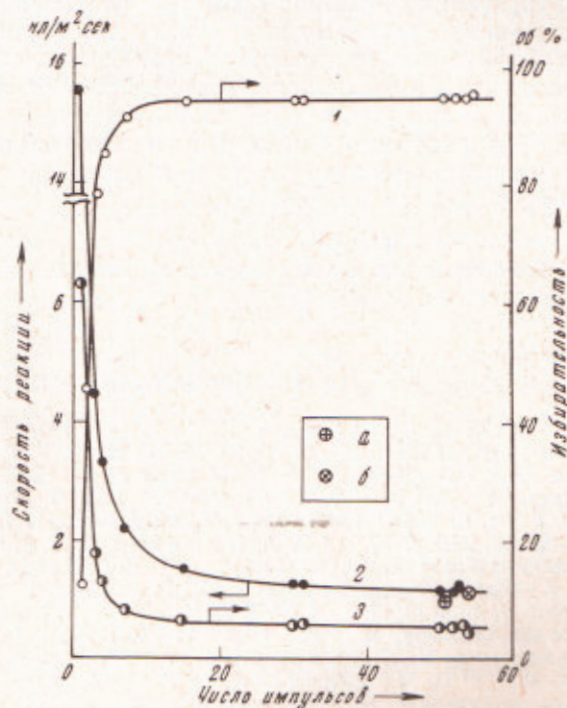


Рис. 2. Зависимость избирательности по дивинилу (1) и двуокиси углерода (3), а также скорости каталитической реакции (2) от числа импульсов смеси  $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{O}_2 + \text{He}$ .  $425^\circ\text{C}$ : а — скорость окисления и б — скорость восстановления, определенные при стационарном состоянии поверхности катализатора с помощью импульсов соответственно смесей  $\text{O}_2 + \text{He}$  и  $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{He}$

При степени восстановления более стационарной, скорость восстановления поверхности катализатора меньше скорости его окисления. По мере удаления от стационарного состояния в любую сторону это расхождение значительно возрастает. Таким образом, при сравнении скоростей восстановления и окисления необходимо учитывать состояние поверхности катализатора, в противном случае из сопоставления можно сделать неправильные выводы.

Полученные результаты показывают, что реакция окислительного дегидрирования бутиленов протекает по стадийному окислительно-восстановительному механизму на частично восстановленной поверхности железосурьмяного окисного катализатора. Стационарная степень восстановления поверхности катализатора, рассчитанная от исходного состояния, определяемого стандартной обработкой, зависит от состава реакционной смеси<sup>(12, 13)</sup> и снижается с увеличением содержания кислорода. Снижение степени восстановления поверхности катализатора приводит к уменьшению избирательности по дивинилу.

Институт катализа  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
Новосибирск

Поступило  
28 I 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. M. H. Sachtler, N. H. de Voer, Proc. III Intern. Congress on Catalysis, Amsterdam, 1, 1965, p. 252. <sup>2</sup> Ю. М. Башки, Р. Н. Гурьянова и др., Нефтехимия, 7, 4, 537 (1967). <sup>3</sup> А. Н. Мальян, Ю. М. Башки, А. И. Гельбштейн, Кинетика и катализ, 9, 3, 585 (1968). <sup>4</sup> В. П. Брунс, ЖФХ, 21, 9, 1011 (1947). <sup>5</sup> P. Jiru, B. Wichterlova, J. Tichy, Proc. III Intern. Congress on Catalysis, Amsterdam, 1, 1965, p. 99. <sup>6</sup> Э. А. Мамедов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 10, 852 (1969). <sup>7</sup> P. H. A. Batist, B. C. Lippen, G. C. A. Schuit, J. Catalysis, 5, 1, 55 (1966). <sup>8</sup> P. H. A. Batist, C. J. Kartenijs et al., J. Catalysis, 7, 1, 33 (1967). <sup>9</sup> Ю. Кубокава, Т. Адачи и др., IV Международн. Конгресс по катализу, М., 1968, препринт докл. 39. <sup>10</sup> А. В. Гершингорина, В. М. Белоусов, М. Я. Рубаник, Сборн. Катализ и катализаторы, Киев, 1966, № 2, стр. 41. <sup>11</sup> В. М. Белоусов, А. В. Гершингорина, IV Международн. Конгресс по катализу, М., 1968, препринт докл. 23. <sup>12</sup> Г. К. Боресков, ЖФХ, 32, 12, 2739 (1958). <sup>13</sup> Г. К. Боресков, ЖФХ, 33, 9, 1969 (1959).