

Академик Г. К. БОРЕСКОВ, С. А. ВЕНЬЯМИНОВ, Ю. Д. ПАНКРАТЬЕВ

ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ КИСЛОРОДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ОКИСНОГО ЖЕЛЕЗО-СУРЬМЯНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Существенной характеристикой, определяющей каталитические свойства окисных катализаторов в реакциях окислительно-восстановительного типа, является энергия связи кислорода с поверхностью катализатора. Было установлено, что в реакциях глубокого окисления каталитическая активность окислов тем выше, чем меньше энергия связи поверхностного кислорода (¹⁻³).

Для реакций избирательного окисления проблема связи реакционной способности кислорода с активностью и избирательностью представляется значительно более сложной. Захтлер и де Бур (⁴) показали, что при окислении пропилена на ряде молибдатов их каталитическая активность падает с ростом энергии связи кислорода при одновременном увеличении избирательности. Аналогичные закономерности наблюдались и для других реакций избирательного окисления (^{5, 5-8}). Так, при окислении метанола в формальдегид на окислах металлов четвертого периода (^{9, 9-7}) было найдено, что катализаторы с более подвижным кислородом (Co_2O_4 , Mn_2O_3 , CuO) обладают высокой активностью, но очень низкой избирательностью. Катализаторы, поверхностный кислород которых обладает повышенной энергией связи (TiO_2 , V_2O_5), более избирательны. В некоторых случаях, например при окислении пропилена на окислах металлов четвертого периода (^{9, 10}), не удается найти какой-либо четкой взаимосвязи между избирательностью и прочностью связи кислорода с поверхностью катализатора.

Прочность связи кислорода с поверхностью катализатора при таких сопоставлениях характеризуется энергией активации гомомолекулярного обмена кислорода (³), энергией связи, определяемой из температурной зависимости давления кислорода над окислом (¹¹), энтальпией образования окислов (^{12, 13}), способностью катализаторов к восстановлению водородом (^{4, 7}).

Калориметрическим методом (¹⁴), применяя восстановление поверхности катализатора окисью углерода или водородом, можно определить энергию связи кислорода при любых степенях восстановления поверхности. Привлечение этих данных к объяснению ряда закономерностей, наблюдаемых при восстановлении катализаторов мягкого окисления углеродом, может дать очень полезные сведения о механизме действия этих катализаторов. В связи с этим калориметрическим методом было предпринято исследование зависимости энергии связи с поверхностью окисного железо-сурьмяного катализатора (¹⁵) от степени его восстановления.

Определение энергии связи кислорода проводилось при помощи высокотемпературной калориметрической установки (¹⁶). За исходное было выбрано такое состояние поверхности катализатора, которое получается после прокалики катализатора в кислороде при 500° (6 час.), вакуумной тренировки при 400° (15 час.), выдержки в кислороде ($P = 20$ тор, 15 час.) и последующей откачки при 400° и $P = 10^{-6}$ тор (10 час.). Как показал пробный выпуск кислорода, сколько-нибудь заметной адсорбции его при 400° после описанной обработки не наблюдается.

Энергию связи кислорода с поверхностью катализатора при 400 и 425° рассчитывали из данных по восстановлению катализатора окисью углерода

или водородом, а также определяли по тепловому эффекту поглощения кислорода восстановленной поверхностью.

Результаты определения представлены на рис. 1. Следует более подробно остановиться на способах определения величины энергии связи при разных степенях восстановления. При расчете степени восстановления поверхности принимали, что площадка, занимаемая

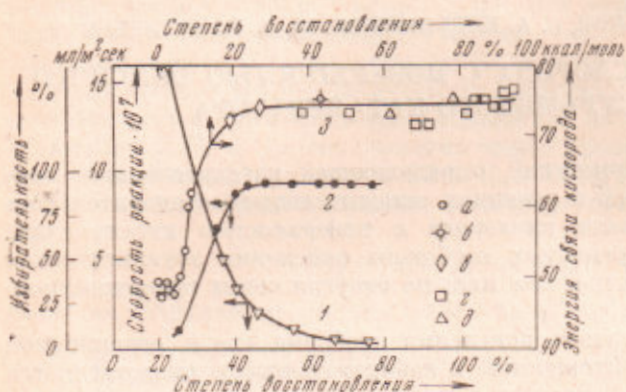


Рис. 1. Изменение активности (1), избирательности (2) при восстановлении железо-сурьмяного окисного катализатора бутеном-1 и энергии связи поверхностного кислорода (3) в зависимости от степени восстановления поверхности (в % от монослоя). а — энергия связи кислорода при 400°, рассчитанная по (1), б — то же при 425°, в — энергия связи кислорода при 400°, рассчитанная по (2), г — теплота адсорбции кислорода при 400°, д — то же при 425°

в ловушке при -196° . Более глубокое восстановление поверхности проводили водородом. В отличие от углекислого газа, вода десорбируется медленно и не полностью.

Энергию связи кислорода с поверхностью катализатора ($q_{св O_2}$, ккал/моль O_2) рассчитывали по следующим соотношениям:

$$q_{св O_2} = -[2(\Delta H_{CO_2(г)} - \Delta H_{CO(г)}) - 2q_{CO}], \quad (1)$$

$$q_{св O_2} = -[2\Delta H_{H_2O(г)} - 2(q_{H_2} + \alpha q_{дес H_2O})], \quad (2)$$

где $\Delta H_{CO_2(г)}$, $\Delta H_{CO(г)}$, $\Delta H_{H_2O(г)}$ — энтальпии образования соответствующих веществ, ккал/моль; q_{CO} и q_{H_2} — тепловые эффекты взаимодействия CO и H_2 с кислородом окисла, ккал/моль; $q_{дес H_2O}$ — теплота десорбции воды, ккал/моль; α — доля воды, оставшаяся на поверхности катализатора к моменту прекращения тепловыделения в калориметрической ампуле.

После восстановления поверхности катализатора проводили адсорбцию кислорода для определения теплового эффекта адсорбции. Оказалось, что при малых степенях восстановления поверхности катализатора, не превышающих 30%, адсорбция кислорода протекает очень медленно, так что тепловой эффект адсорбции не удается определить. При степенях восстановления выше 40% скорость адсорбции кислорода становится заметной. Таким образом, реакционная способность поверхностного кислорода и способность восстановленной поверхности поглощать кислород обуславливают выбор метода определения энергии связи кислорода. При малых степенях восстановления энергию связи кислорода определяли из теплового эффекта взаимодействия катализатора с окисью углерода, в интервале степеней восстановления 8—40% — из теплового эффекта взаимодействия с водородом, при более высоких степенях восстановления ($> 40\%$) — из теплового эффекта взаимодействия кислорода с восстановленной поверхностью.

Как видно из рис. 1, на кривой зависимости энергии связи кислорода от степени восстановления поверхности можно выделить три области. Примерно около 5—6% поверхности покрыто слабосвязанным кислородом с энергией связи около 48 ккал/моль. Следует отметить, что состояние поверхности катализатора в области малых степеней восстановления наиболее близко к состоянию при исследовании изотопного обмена кислорода на этом катализаторе⁽¹⁷⁾, а найденное значение энергии связи хорошо согласуется с энергией активации изотопного обмена (45 ккал/моль). Далее, по мере роста степени восстановления (8—25% монослоя) имеется область, в которой резко меняется прочность связи поверхностного кислорода от 48 до 74 ккал/моль. Затем прочность поверхностного кислорода почти не меняется до полного восстановления поверхности.

Интересные выводы можно сделать при сопоставлении полученных данных с результатами исследования стадийного механизма окислительно-дегидрирования бутена-1 на этом же катализаторе⁽¹⁵⁾.

На рис. 1 кривые 1 и 2 соответствуют изменению скорости восстановления поверхности катализатора бутеном-1 и избирательности образования дивинила в результате этого процесса в зависимости от степени восстановления. Как видно, наблюдается хорошая корреляция между избирательностью и энергией связи поверхностного кислорода. Можно сказать, что в результате взаимодействия бутена-1 со слабосвязанным кислородом, происходит преимущественное образование продуктов глубокого окисления. По мере расходования слабосвязанного кислорода в реакцию начинает вступать менее реакционноспособный кислород, при этом образуется главным образом дивинил.

Следует отметить, что степени восстановления поверхности в местах перегиба на кривых избирательности (2) и энергии связи поверхностного кислорода (3) отличаются примерно на 20%. Это, по-видимому, связано с тем, что при калориметрических опытах катализатор подвергался более жесткой тренировке (400°, 10⁻⁶ тор, 10 час.), тогда как перед восстановлением бутиленом⁽¹⁵⁾ катализатор после прокалки в кислороде при 500° продувался гелием в течение 2 час. при 400°. Содержание кислорода в гелии составляло 17 м.д., что соответствует 1,2·10⁻² тор. В результате этого в калориметрических опытах часть слабосвязанного кислорода была удалена до начала восстановления.

Обращает на себя внимание факт чрезвычайно медленной адсорбции кислорода при 400 и 425° при низких степенях восстановления (30—40% монослоя). Становится более понятным то обстоятельство, что степень восстановления стационарно работающего катализатора довольно высока (50—60%)⁽¹⁵⁾. Иными словами, поверхность катализатора в стационарном состоянии не содержит слабосвязанного кислорода, т. е. в реакции при этих условиях участвует преимущественно кислород, обладающий повышенной энергией связи.

Таким образом, при стационарном проведении процесса окислительного дегидрирования реокисление восстановленной бутеном-1 поверхности железо-сурьмяного катализатора протекает с преимущественным образованием слоя кислорода с повышенной энергией связи. Чрезвычайно малая скорость образования поверхностных участков с малой энергией связи кислорода обуславливает избирательное действие катализатора.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
13 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. К. Боресков, Проблемы кинетики и катализа, II, Научные основы подбора катализаторов гетерогенно-каталитических реакций, «Наука», 1966, стр. 45.
² Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 8, 1020 (1967). ³ G. K. Borekov, Disc. Farad. Soc., 41, 263 (1966). ⁴ W. M. H. Sachtler, N. H. de Boer, Proc. III Intern.

Congr. on Catalysis, Amsterdam, 1964, p. 252. ⁵ Г. К. Боресков, Б. И. Попов и др., Кинетика и катализ, 9, 796 (1968). ⁶ Д. Клиссурски, IV Международн. конгресс по катализу, М., 1968, препринт 36. ⁷ Д. Клиссурски, Кинетика и катализ, 11, 263 (1970). ⁸ А. И. Гельбштейн, С. С. Строева и др., IV Международн. конгресс по катализу, М., 1968, препринт № 22. ⁹ М. Я. Рубаник, К. М. Холявенко и др., Кинетика и катализ, 5, 666 (1964). ¹⁰ А. В. Гершингорина, В. М. Белоусов и др., Катализ и катализаторы, 3, Киев, 1967, стр. 36. ¹¹ В. А. Сазонов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 9, 307 (1968). ¹² Г. И. Голодец, В. А. Ройтер, Укр. хим. журн., 29, 667 (1963). ¹³ Y. Mogooka, A. Ozaki, J. Catalysis, 5, 116 (1966). ¹⁴ Ю. Д. Панкратьев, Г. К. Боресков и др., ДАН, 184, 611 (1969). ¹⁵ Г. К. Боресков, С. А. Веняминцов, В. П. Щукин, ДАН, 192, № 4, 831 (1970). ¹⁶ А. П. Карнаухов, М. И. Кривоусов и др., Кинетика и катализ, 9, 1369 (1968). ¹⁷ В. С. Музыкантов, Г. И. Панов, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 10, 1270 (1969).