

Г. И. ГОЛОДЕЦ, Ю. И. ПЯТНИЦКИЙ, Н. И. ИЛЬЧЕНКО

**ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ  
И КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ВАНАДИЙ —  
МОЛИБДЕНОВЫХ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 24 IV 1970)

В настоящей работе исследуется зависимость между прочностью связи поверхностного кислорода и каталитическими свойствами ванадий — молибденовых окисных контактов. Эти вещества катализируют окисление окиси углерода молекулярным кислородом (<sup>1</sup>) и особенно широко применяются для ускорения реакций неполного окисления органических соединений в кислые продукты: бензола или фурфурола — в малеиновый ангидрид, о-ксилола — во фталевый ангидрид и др. (<sup>2, 3</sup>). Примененная нами методика приготовления катализаторов близка к использованной в (<sup>2</sup>). Состав катализаторов и удельная их поверхность  $S_{уд}$  приведены в табл. 1. Рентгенофазовый анализ показал, что образцы №№ 2—4 представляют собой твердый раствор  $MoO_3$  в  $V_2O_5$ ; образцу № 5 отвечает химическое соединение, а катализатор с избытком  $MoO_3$  является смесью этого соединения и  $MoO_3$ . Эти результаты согласуются с данными (<sup>1, 2</sup>).

В качестве термодинамической характеристики прочности связи поверхностного кислорода мы использовали равновесную упругость его десорбции ( $P_{O_2}$ ). Логарифм этой величины пропорционален стандартному изменению свободной энергии процесса



где (O) — поверхностный кислород, ( ) — кислородная вакансия. Измерения  $P_{O_2}$  проводили в вакуумной установке, описанной в (<sup>4</sup>). В реактор

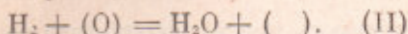
Таблица 1

Прочность связи кислорода в V — Mo-катализаторах

№№ п.п.	Состав катализатора, мол. %		$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$P_{O_2}$ , мм рт. ст.		$\theta_{O_2}$ , %	
	$V_2O_5$	$MoO_3$		при 500°	при 550°	при 500°	при 550°
1	100	—	3,27	0,203	0,294	2,4	3,5
2	90	10	6,53	0,388	0,704	4,6	8,4
3	80	20	4,14	0,430	1,875	5,1	22,3
4	70	30	3,50	0,674	3,60	8,0	42,8
5	50	50	3,00	0,735	2,99	8,8	35,6
6	25	75	3,25	0,455	1,14	5,4	13,6
7	—	100	2,45	0,041	0,060	0,14	0,7

всегда загружали количество катализатора (зернение 3 мм), отвечающее общей его поверхности 17,5 м<sup>2</sup>. Образцы после предварительной стандартной обработки (<sup>3</sup>) нагревали до температуры опыта и выдерживали при этой температуре до тех пор, пока  $P_{O_2}$  не изменялось во времени. Результаты, как правило, воспроизводились. Количество снятого с поверхности кислорода было намного меньше монослойного покрытия; при расчете доли удаленного кислорода ( $\theta_{O_2}$ , % от монослоя) принималось, что монослою отвечает  $1,3 \cdot 10^{19}$  атомов O на 1 м<sup>2</sup> (<sup>5</sup>).

Из данных табл. 1 видно, что при постепенном возрастании концентрации  $\text{MoO}_3$  в катализаторе величина энергии связи кислорода проходит через минимум, отвечающий содержанию  $\text{MoO}_3$  30—50%. Мы заметили также, что начальная скорость десорбции кислорода изменяется симбатно с величинами  $P_{\text{O}_2}$ , так что для реакции (I), по крайней мере качественно, выполняется соотношение Бренстеда — Темкина. Помимо величин  $P_{\text{O}_2}$ , мы измерили также начальные скорости  $W_{\text{H}_2}$  поверхностного восстановления, выполняя тех же образцов водородом при 450—500° и рассчитали для них значения  $r_{\text{H}_2} = 1/T_{\text{H}_2}$ , где  $T_{\text{H}_2}$  — абсолютная температура достижения одинаковой (малой) скорости реакции



Это дало возможность сравнить прочность связи кислорода в V — Mo-катализаторах и других окис-

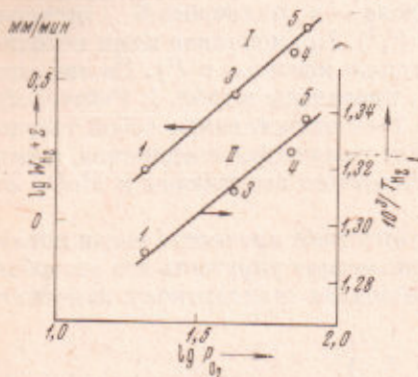


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость между упругостью десорбции кислорода и величинами начальной скорости восстановления (I) и величинами  $r_{\text{H}_2}$  (II). Номера у прямых соответствуют номерам образцов в табл. 1

Рис. 2. Сопоставление упругости десорбции кислорода при 550° (I) и 500° (2) с каталитической активностью систем  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3$ :  $\alpha_{\text{C}_6\text{H}_6}$  — превращение бензола в малиновый ангидрид при 400° (3) (3),  $\alpha_{\text{CO}}$  — превращения CO в  $\text{CO}_2$  при 465° (4) (4). Величины  $\alpha_{\text{C}_6\text{H}_6}$  и  $\alpha_{\text{CO}}$  пропорциональны удельным скоростям катализа

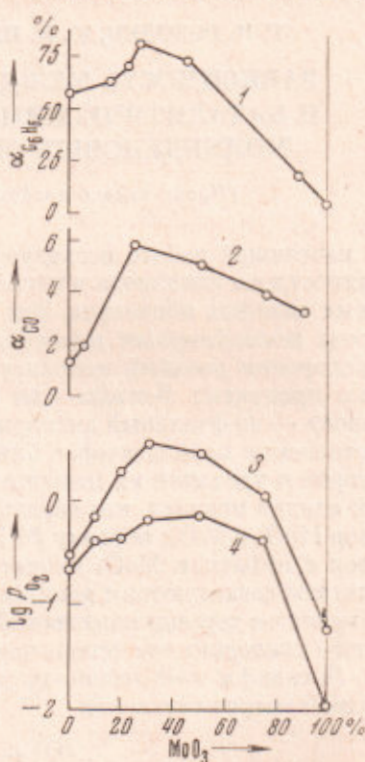


Рис. 2

лах, так как величины  $r_{\text{H}_2}$  известны для ряда веществ. Кинетические опыты проводились в той же установке с образцами, подвергнутыми стандартной обработке (4); о скорости процесса судили по уменьшению со временем ( $\tau$ ) давления водорода  $P_{\text{H}_2}$  (вода вымораживалась в ловушке).

При добавлении  $\text{MoO}_3$  к  $\text{V}_2\text{O}_5$  (до 50%  $\text{MoO}_3$ ) скорость восстановления увеличивается; при этом отклонение зависимости  $P_{\text{H}_2} - \tau$  от прямолинейности наступает при все меньших значениях  $\theta_0$ . Первый эффект свидетельствует об ослаблении связи кислорода с поверхностью, второй — об увеличении степени энергетической неоднородности поверхностного кислорода. Дальнейшее добавление  $\text{MoO}_3$  (> 50%) приводит к уменьшению  $W_{\text{H}_2}$ . Так, образец № 6 (который детально не исследовался) восстанавливается медленнее, чем образец № 5; с наименьшей скоростью восстанавливается чистая  $\text{MoO}_3$ . Сравнение расхода водорода, рассчитанного по изменению  $P_{\text{H}_2}$ , с количеством образовавшейся воды, найденным непосредственно, показывает, что часть водорода ( $\sim 1/3$ ) необратимо адсорбируется, скорее всего,

в виде ОН-групп; адсорбированный водород удаляется с поверхности при обработке катализатора кислородом при  $500^\circ$ . Такое же явление мы наблюдали при исследовании адсорбционно-химического равновесия (II) на  $V_2O_5$  (4).

На рис. 1 представлена зависимость между упругостью десорбции при  $500^\circ$  и скоростью восстановления при той же температуре и  $\theta_0 \leq 8\%$ . Величины  $W_{H_2}$  (мм/мин) относятся к  $P_{H_2} = 7,4$  мм и к начальным прямолинейным участкам кривых  $P_{H_2}(\tau)$  (для расчета абсолютной скорости, выраженной в молекулах  $H_2$  на  $1\text{ м}^2$  в секунду, значения  $W_{H_2}$  нужно умножить на  $2,36 \cdot 10^{16}$ ). Наблюдаемая прямая зависимость между  $\lg W_{H_2}$  и  $\lg P_{O_2}$  указывает на то, что для реакции (II) выполняется соотношение Бренстеда — Темкина; это служит обоснованием использования величин  $W_{H_2}$  для характеристики прочности связи поверхностного кислорода. При сопоставлении величин  $\lg P_{O_2}$  с  $r_{H_2} = 1/T_{H_2}$  ( $T_{H_2}$  — температура достижения скорости поверхностного восстановления, равной 0,022 мм/мин. при  $P_{H_2} = 7,4$  мм) также получается прямолинейная зависимость (рис. 1). Поэтому для оценки прочности связи кислорода можно применять и величины  $r_{H_2}$ , если им отвечают температуры достижения одинаковой (малой) скорости поверхностного восстановления. Из табл. 2, в которой окислы расположены в порядке уменьшения величин  $r_{H_2}$ , видно, что V — Мо-катализаторы обладают умеренной прочностью связи поверхностного кислорода.

Каталитическая активность их в отношении реакций полного окисления ( $CO$  в  $CO_2$ ) и неполного окисления (бензола в малеиновый ангидрид) изменяется симпатно с величинами  $P_{O_2}$  (рис. 2), т. е. в обоих случаях активность тем выше, чем ниже энергия связи кислорода с поверхностью. Отсюда следует, что в лимитирующей стадии катализа происходит разрыв (ослабление) связи катализатора с кислородом. При окислении  $CO$  такой стадией является, по-видимому, переход электронов от адсорбирующейся окиси углерода к катализатору с образованием комплекса  $CO$  с адсорбированным кислородом. Это согласуется с тем, что при окислении  $CO$  на  $V_2O_5$  (в избытке  $O_2$ ) наблюдается первый порядок по  $CO$  и нулевой по кислороду (7); анализ экспериментальной энтропии активации (8) также подтверждает указанное предположение. Медленным этапом реакции окисления бензола в малеиновый ангидрид на рассматриваемых контактах является, вероятно, переход электронов от бензола к окислу; при этом бензол, взаимодействуя с адсорбированным кислородом, образует солеобразный комплекс типа поверхностного малеата (9, 10). Эти представления согласуются с тем, что при окислении бензола в избытке  $O_2$  на V — Мо-катализаторах наблюдается первый (11), или близкий к первому (12) порядок по бензолу. Таким образом, аналогичный характер зависимости между прочностью связи кислорода в указанных катализаторах и активностью их в отношении процессов полного и неполного окисления обусловлен, по-видимому, некоторыми чертами сходства в характере лимитирующей стадии реакций этих двух типов.

Вместе с тем между этими реакциями есть и существенные различия. При катализе процессов полного окисления важна высокая общая активность катализатора, обеспечиваемая наличием на поверхности активного кислорода с оптимальной энергией связи  $q_{opt}$ , причем величина  $q_{opt}$  должна быть небольшой (5, 10, 13). Действительно, при окислении  $CO$  наиболее активны  $MnO_2$  и  $Co_3O_4$ , т. е. вещества, прочность связи кислорода в которых велика; прочность связи кислорода в окислованадиевых контактах выше оптимальной и, в соответствии с этим, они проявляют умеренную активность в данной реакции (табл. 2).

Для процессов неполного окисления с образованием кислот или их ангидридов оптимальному катализатору отвечают умеренные значения  $q$  и амфотерный характер катализатора в частично восстановленной его форме; контакты на основе  $V_2O_5$  удовлетворяют обоим этим критериям (5, 10) и, в согласии с этим, являются лучшими катализаторами неполного окисления бензола в малеиновый ангидрид (табл. 2). Окислы с малой энергией связи

кислорода ( $MnO_2$ ,  $Co_3O_4$ ) активно катализируют полное окисление и потому неселективны; окислы с очень прочно связанным кислородом ( $MoO_3$ ,  $WO_3$ ) весьма малоактивны — взаимодействие бензола с адсорбированным кислородом на них очень затруднено.

Поскольку для данных процессов неполного окисления каталитическая активность зависит не только от прочности связи кислорода с окислом, но и от его кислотно-основных свойств, то корреляцию между прочностью связи кислорода и каталитической активностью можно наблюдать при усло-

Таблица 2

Сопоставление прочности связи кислорода в окислах с их каталитическими свойствами

Катализатор	$MnO_2$	$Co_3O_4$	70% $V_2O_5$ — 30% $MoO_3$	$V_2O_5$	$WO_3$	$MoO_3$	Источник
$r_{H_2} \cdot 10^3$ (при $P_{H_2} = 1$ атм)	2,18	2,08	1,70	1,49	1,42	1,28	(6), наст. работа
$lg k_{CO}^*$	2,49	2,30	1,69	1,05	0,44	—	(17), (1)
% превращения бензола в малеиновый ангидрид при 400°	~0	~0	77	58	Очень мал	4	(2), (3)

\*  $k_{CO}$  — удельная константа скорости окисления CO в  $CO_2$ .

вии, что кислотно-основные характеристики сравниваемых систем достаточно близки. Исследованные нами катализаторы удовлетворяют этому условию, так как электроотрицательности ионов  $V^{4+}$  и  $Mo^{5+}$  (а также  $V^{3+}$  и  $Mo^{6+}$ ) близки (10). Поэтому мы смогли обнаружить достаточно четкую зависимость между величинами  $P_{O_2}$  и каталитической активностью V — Mo-катализаторов в реакции окисления бензола (рис. 1).

Выше отмечалось, что при добавлении  $MoO_3$  к  $V_2O_5$  (до 50%  $MoO_3$ ) увеличивается степень энергетической неоднородности поверхностного кислорода. Таким образом, в согласии с гипотезой (14), повышенная неоднородность поверхности способствует увеличению скорости неполного окисления (уменьшается вероятность многократного взаимодействия адсорбированной органической молекулы и соседних атомов кислорода с образованием продуктов полного окисления). Однако этот фактор имеет подчиненное значение, так как на первый план выступает сама величина энергии связи кислорода и кислотно-основные свойства катализатора.

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского  
Академии наук УССР  
Киев

Поступило  
20 IV 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> K. Tagama, et al., Proc. III Intern. Congress on Catalysis, Amsterdam, 1965, p. 282. <sup>2</sup> И. И. Иоффе и др. Кинетика и катализ, 3, 194 (1962). <sup>3</sup> В. А. Ройтер и др., Каталитические свойства веществ, Киев, 1968. <sup>4</sup> Н. И. Ильченко, Ю. И. Пятицкий и др., Катализ и катализаторы, № 6 (1970). <sup>5</sup> Г. К. Боресков, В. В. Поповский, В. А. Сазонов, IV Международн. конгресс по катализу, М., 1968, препринт докл. 33. <sup>6</sup> Г. И. Голодец, Теоретич. и эксп. хим. 1, 755 (1965). <sup>7</sup> Н. А. Стукановская и др., там же, № 7 (1970). <sup>8</sup> В. В. Гончарук, Г. И. Голодец, В. А. Ройтер, Теоретич. и эксп. хим., 4, 628 (1968). <sup>9</sup> Г. И. Голодец, ДАН, 184, 1334 (1969). <sup>10</sup> Г. И. Голодец, Докторская диссертация, ИФХ АН УССР, 1969. <sup>11</sup> J. D. Butler, V. G. Weston, J. Catalysis, 2, 8 (1963). <sup>12</sup> И. И. Иоффе, А. Г. Любарский, Кинетика и катализ, 3, 261 (1962). <sup>13</sup> В. А. Ройтер, Г. И. Голодец, Ю. И. Пятицкий, IV Международн. конгресс по катализу, М., 1968, препринт докл. 35. <sup>14</sup> В. М. Х. Захтлер и др. там же, препринт докл. 34. <sup>15</sup> О. В. Крылов, Кинетика и катализ, 3, 502 (1962).