

УДК 541.128.34:542.943.7:547.652.1

ХИМИЯ

Ю. Н. БАРЫШНИКОВ, Г. А. АЛЕКСАНДРОВ, Г. И. ВЕСНОВСКАЯ,  
Т. Н. КОНОВАЛОВА

### КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ НАФТАЛИНА, ПРОМОТИРОВАННОГО ДОБАВКАМИ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 31 III 1971)

Серусодержащие соединения — эффективные газофазные промоторы гетерогенно-каталитического окисления нафталина<sup>(1, 2)</sup> и *о*-ксилола<sup>(3)</sup> во фталевый ангидрид на сложных ванадиевых контактах. Кинетика и механизм этих реакций не изучены. Есть основания полагать, что в случае сернистого ангидрида влияние добавки должно быть связано с изменением при его действии соотношения  $V^{5+}/V^{4+}$  в катализаторе, а также с взаимодействием катализатора с образующейся по ходу реакции серной кислотой.

Целью нашей работы было изучение некоторых феноменологических характеристик процесса каталитического окисления нафталина на сложном ванадий-калий-сульфат-силикагелевом катализаторе (I) при импульсном введении промотора в нафталино-воздушную смесь (НВС). Окисление нафталина проводили в колонке из стекла «Пирекс» на стационарном слое катализатора К-26 с размером зерен  $5 \times 5$  мм. Концентрацию нафталина в НВС изменяли в пределах от  $3,7 \cdot 10^{-4}$  до  $5,8 \cdot 10^{-4}$  мол/л; скорость продувания НВС 54 л/час; время контакта 1,5 сек. За скоростью процесса следили путем отбора проб конденсата реакционной смеси на выходе из реактора. Для получения воспроизводимых результатов катализатор подвергали «тренировке» — продувание воздуха через слой катализатора при  $370^\circ$  в течение 7 час. и последующее окисление нафталина при  $370-380^\circ$  в течение того же времени. Сернистый ангидрид вводили в НВС шприцем; продолжительность введения 1 мин.

Продуктами окисления нафталина на катализаторе К-26 в наших условиях были фталевый ангидрид (94%), малеиновый ангидрид (0,4%), нафтохинон (0,5%) и фталевая кислота (5%). Промотирующее действие двуокиси серы сопровождается повышением активности и селективности катализатора в сторону образования фталевого ангидрида. Нами установлено, что изучаемый процесс имеет первый кинетический порядок по нафталину — при изменении концентрации нафталина в НВС в указанных выше пределах степень превращения нафталина  $\alpha$  оставалась постоянной.

Характер действия сернистого ангидрида на активность катализатора существенно зависит от его предистории. В случае относительно «свежего» (мало работавшего) катализатора промотирующее действие  $SO_2$  проявляется в появлении двух макростадий повышенной активности катализатора (рис. 1а). В аналогичных условиях кинетические кривые промотированного окисления на «старом» катализаторе имеют лишь один максимум активности (рис. 1б).

Из рис. 1 видно, что продолжительность промотирующего действия сернистого ангидрида много больше времени введения его в НВС. Количественно эффективность влияния промотирующей добавки оценена нами по величине площади  $S$  пика повышенной активности. На рис. 2 представлены зависимости  $S$  и приведенного времени действия  $\tau$  промотора от количества  $SO_2$ , введенного в НВС, для свежего катализатора. Здесь  $S =$

$= \tau \Delta\alpha / \alpha$ , где  $\tau$  равно отношению времени действия промотора к продолжительности введения его в НВС. Вследствие того, что для этого катализатора площадь участков пониженной активности и второго пика близки по величине, для оценки промотирующего действия использовали только первый пик. Как видно из рис. 2,  $\tau$  линейно возрастает с увеличением количества промотора, эффективность же действия добавки при концентрации ее в НВС более 2% увеличивается мало. Следует при этом отметить, что при введении в НВС сернистого ангидрида в количестве более 3% имеет место проскок его через слой катализатора.

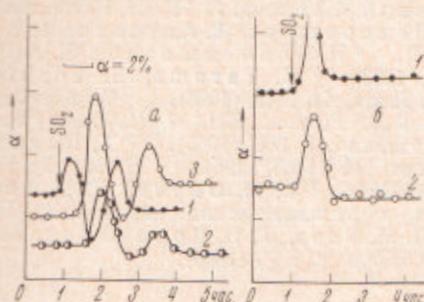


Рис. 1

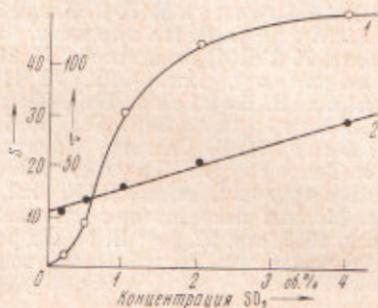


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые промотированного окисления нафталина; 330° а: «свежий» катализатор, 1 — 0,5%; 2 — 1%; 3 — 2%; б: катализатор, потерявший активность в результате длительной работы в лабораторных условиях (1); после 8 лет работы в промышленном реакторе (2)

Рис. 2. Зависимость эффективности промотирования (1) и приведенного времени действия промотора (2) от количества  $\text{SO}_2$  в НВС

Промотирующее действие сернистого ангидрида (первый максимум на кривых рис. 1а и соответствующий ему по времени появления максимум на кривых рис. 1б) связано с тем, что в активной фазе катализатора увеличивается отношение  $(V=O)^{2+} / V^{3+}$ . Это является результатом двух процессов — адсорбции электронодонорного  $\text{SO}_2$  на  $V^{3+}$ -центрах (4) и окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  (5). Повышение содержания  $(V=O)^{2+}$  в катализаторе-1 повышает его активность и избирательность по фталевому ангидриду (6).

Обратимое отравление свежего катализатора по ходу процесса (минимум на кривых рис. 1а) обусловлено, по нашему мнению, блокированием активных центров образующейся серной кислотой. В основном этот процесс осуществляется, очевидно, в микропорах гранул катализатора, так как в них десорбция и вынос кислоты происходит довольно медленно. Особенно наглядно отравление катализатора серной кислотой проявляется при непрерывном введении  $\text{SO}_2$  в НВС в течение длительного времени. В этом случае на поверхности контакта может появиться жидкая пленка кислоты, что приводит к резкому падению его активности. В условиях импульсного введения  $\text{SO}_2$  образовавшаяся кислота со временем десорбируется и выносятся из реактора. Активность катализатора при этом восстанавливается.

С другой стороны, серная кислота может взаимодействовать с сульфатной составляющей катализатора-1 с образованием более активной сульфатной фазы (7), что также сопровождается повышением подвижности активных центров в поверхностном слое контакта. Мы считаем, что второй максимум на кривых рис. 1а, время появления которого значительно больше времени появления первого максимума, связан с этим обратимым процессом.

При окислении нафталина на поверхности катализатора образуются весьма устойчивые солеобразные продукты типа малеатов (8-10). Отличительной особенностью старого катализатора по сравнению со свежим яв-

ляется то, что микропоры его гранул заполнены такими продуктами. Это обстоятельство обуславливает быстрое испарение и вынос из зоны реакции серной кислоты и, следовательно, отсутствие минимума и второго максимума на кинетической кривой промотированного окисления.

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском государственном университете  
им. Н. И. Лобачевского

Поступило  
22 III 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> О. А. Мороцкий, Г. Д. Харлампович, Авт. свид. № 215951, Бюлл. изобр., № 15 (1968). <sup>2</sup> О. Я. Полотнюк, П. И. Нехорошева, Г. А. Александров, Авт. свид. № 246504, Бюлл. изобр. № 21 (1969). <sup>3</sup> H. Nonnenmacher, M. Appl., K. Andrussow, Пат. ФРГ, № 1144709, 1963. <sup>4</sup> K. Taraha, S. Yoshida, S. Ishida, H. Kakioka, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 2840 (1968). <sup>5</sup> W. Kuczynski, K. Niwinska, Bull. Soc. amissi et lett., Poznan. B21, 87 (1970). <sup>6</sup> В. Я. Вольфсон, Л. Н. Ганюк, Кинетика и катализ, 6, 306 (1965). <sup>7</sup> Х. Какимото, Э. Такаси, И. Окума, Японск. пат. № 18103, 1964. <sup>8</sup> В. М. Одрин, И. Я. Качурова, и др., ДАН, 163, 410 (1965). <sup>9</sup> В. М. Одрин, Л. М. Роев, Сборн. Методы исследования катализаторов и каталитических реакций, 1, Новосибирск, 1965, стр. 52. <sup>10</sup> В. М. Одрин, Л. М. Роев, Г. П. Корнейчук, Катализ и катализаторы, Республ. междуведомств. сборн., в. 4, 79 (1968).