

УДК 542.971.3.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. П. СУЗДАЛЕВ, А. А. ФИРСОВА, А. У. АЛЕКСАНДРОВ,
Л. Я. МАРГОЛИС, Д. А. БАЛТРУНАС

**ИССЛЕДОВАНИЕ СУРЬМЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ
ГАММА-РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ПРИ ХЕМОСОРБЦИИ ПРОПИЛЕНА И АКРОЛЕИНА**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 20 XII 1971)

В последнее время наряду с молибденовыми катализаторами используются для окисления и окислительного аммонолиза пропилена, а также для окислительного дегидрирования бутилена сурьмянооловянные и железосурьмяные катализаторы ⁽¹⁾. Исследование механизма происходящих при этом процессов — валентных переходов компонентов твердого тела, образование поверхностных комплексов — представляет большой интерес для выявления элементарных актов каталитического процесса.

С помощью разработанной в ⁽²⁾ методики было предпринято исследование поверхностных комплексов, образующихся в процессе адсорбции исходных компонентов и продуктов реакции в условиях предкатализа и во время каталитического процесса ⁽³⁾. На поверхности оловомолибденового и железомолибденового катализаторов с помощью гамма-резонансной спектроскопии удалось обнаружить поверхностные соединения типа $\text{Me} - \text{O} - \text{C}$, причем изменение валентности ионов олова и железа наблюдается только в присутствии иона молибдена. Однако спектрами Мёссбауэра в этих образцах можно контролировать поведение только одного из компонентов катализатора — олова или железа. Поэтому для исследования были выбраны сурьмянооловянный и железосурьмяный катализаторы, в которых с использованием спектров Мёссбауэра для олова, железа и впервые для сурьмы можно изучить состояние обоих компонентов катализаторов.

Объектами исследования служили твердый раствор двуокиси олова в окиси сурьмы ($\text{Sb} : \text{Sn} = 2 : 1$) с удельной поверхностью $38 \text{ м}^2/\text{г}$ и антимонат железа FeSbO_4 ($\text{Sb} : \text{Fe} = 2,0 : 1$) с удельной поверхностью $40 \text{ м}^2/\text{г}$. Катализаторы тренировались в вакууме $10^{-5} - 10^{-6}$ тор при 400° в течение 10 час. Хемосорбция пропилена, акролеина и их смесей с кислородом проводилась при 200° в условиях предкатализа в течение 2, 3 и 8 час. в специальных плоских тонкостенных кюветах, присоединенных к вакуумной установке. После окончания хемосорбции кюветы отсоединяли от вакуумной установки и переносили на гамма-резонансный спектрометр.

Были получены гамма-резонансные спектры на атомах Sb , Sn и Fe с источниками гамма-излучения $\text{Sb}^{121}\text{O}_2$, $\text{Sn}^{119}\text{O}_2$ и Co^{57} в Cr при температуре 77 и 300°K .

На рис. 1 представлены гамма-резонансные спектры Sb^{121} в катализаторах $\text{Sn} - \text{Sb}$ и $\text{Fe} - \text{Sb}$ и спектры, полученные после обработки поверхности образца акролеином и обработки смесью акролеина с кислородом.

Анализ спектров свидетельствует о том, что исходные системы содержат ионы сурьмы как пяти-, так и трехвалентные. В чистой окиси Sb_2O_3 предполагается наличие ионов Sb^{5+} и Sb^{3+} в соотношении $1 : 1$ ⁽⁴⁾, причем появление Sb^{3+} связано с наличием дефектов среди кислородных атомов, окружающих сурьму. В системах $\text{Sn} - \text{Sb}$ и $\text{Fe} - \text{Sb}$ это соотношение сильно сдвинуто в сторону увеличения числа ионов Sb^{3+} . Поскольку при

$T = 77^\circ \text{K}$ вероятность эффекта Мёссбауэра для Sb_2O_5 и Sb_2O_3 примерно одинакова, можно оценить соотношение $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ во всех катализаторах. Оказалось, что в исходных системах $n = \text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ составляет для $\text{Sn} - \text{Sb}$ $2,3 \pm 0,3$; а для $\text{Fe} - \text{Sb}$ $n = 4,3 \pm 0,6$.

Заметим, что Sb^{3+} в изученных системах имеет величину химического сдвига $\delta E_I = -14,2 \pm 0,4$ мм/сек. в отличие от величины $\delta E_I = -11,3 \pm 0,4$ мм/сек, характерной для чистой окиси Sb_2O_3 . Это также, вероятно, связано с наличием дефектов и с изменением геометрии окружения Sb^{3+} кислородными атомами (⁴).

Остановимся теперь более подробно на характеристике Sb^{5+} в исходных соединениях. В обеих системах $\text{Sn} - \text{Sb}$ и $\text{Fe} - \text{Sb}$ значительная часть атомов сурьмы находится в пятивалентном состоянии в виде Sb_2O_5 . Однако прочность связи $\text{Sb} - \text{O}$ в этих двух соединениях несколько различается. Действительно, температурная зависимость вероятности эффекта Мёссбауэра для Sb^{5+} , которая характеризуется отношением нормированных площадей под спектром при $T = 77$ и 300° , разная для $\text{Sn} - \text{Sb}$ и $\text{Fe} - \text{Sb}$. Так, величина $m = S_{77^\circ}/S_{300^\circ}$ составляет $3,4 \pm 0,4$ для $\text{Sn} - \text{Sb}$ и $1,8 \pm 0,2$

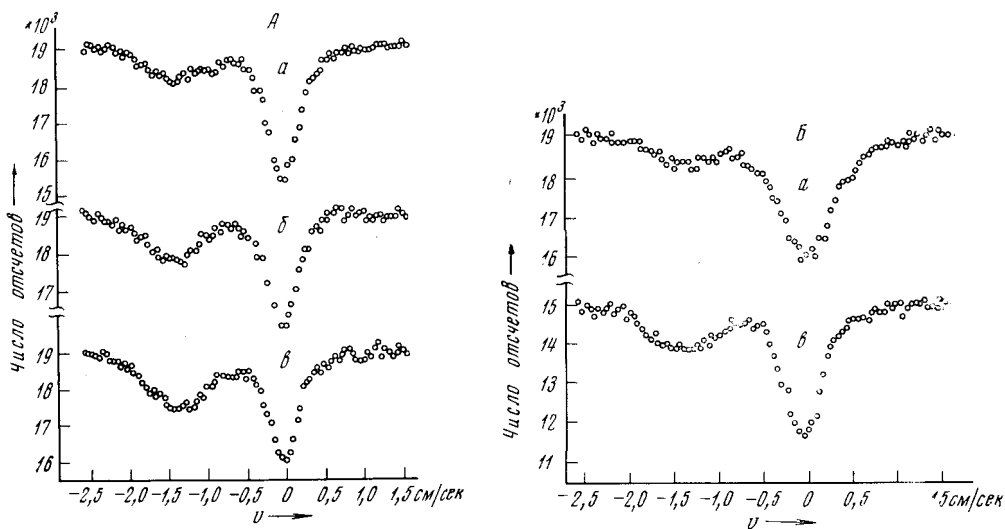


Рис. 1. Гамма-резонансные спектры Sb^{121} в $\text{Sn} - \text{Sb}$ (А) и $\text{Fe} - \text{Sb}$ (Б) катализаторах при 77°K . а — исходный спектр; б — после 3-часовой обработки поверхности образца акролеином; в — после 8-часовой адсорбции смеси акролеина с кислородом или пропилена с кислородом

для $\text{Fe} - \text{Sb}$. Величина $m = 3,4$ близка к подобному отношению для чистой Sb_2O_5 . Более слабая температурная зависимость для $\text{Fe} - \text{Sb}$ свидетельствует о большей жесткости связи Sb в данной решетке. В связи с тем, что для $\text{Fe} - \text{Sb}$ величина n больше по сравнению со $\text{Sn} - \text{Sb}$ (по-видимому, также из-за более плотной упаковки), то можно сделать вывод, что исходные системы отличаются друг от друга, хотя качественно валентные состояния сурьмы в них одинаковы.

Рассмотрим теперь спектры олово- и железосурьмяного катализаторов, полученные после хемосорбции пропилена и акролеина и их смесей с кислородом. Характер исходного спектра сурьмы в $\text{Sn} - \text{Sb}$ катализаторе после хемосорбции изменяется (рис. 1А, б). Увеличивается число атомов Sb^{3+} и уменьшается количество Sb^{5+} , величина n становится равной $1,3 \pm 0,2$. Однако хемосорбция приводит, по-видимому, не только к простому восстановлению Sb^{5+} до Sb^{3+} , но и к образованию поверхностного соединения адсорбированного пропилена или акролеина с трехвалентной сурьмой Sb^{3+} , так как характер спектра Sb^{3+} другой по сравнению с исход-

ным, аналогичным Sb_2O_3 . Происходит увеличение квадрупольного расщепления ΔE_Q спектра, при этом величина химического сдвига δE_i остается неизменной. Это обстоятельство свидетельствует о том, что кроме исходного кислорода, в окружение Sb^{3+} входят органические группировки, образуя, по-видимому, связь типа $\text{Sb}^{3+} - \text{O} - \text{R}$, где R — органический радикал. Характер спектра Sb^{5+} при этом не изменяется, уменьшается только площадь под спектром, что указывает на переход Sb^{5+} в Sb^{3+} ; суммарная площадь под спектром, характеризующая общее число Sb^{5+} и Sb^{3+} , остается неизменной.

Хемосорбция пропилена на поверхности Sn — Sb в течение 2 час. также приводит к изменениям в спектре, подобным рис. 1А, б, однако величина $n = 1,64 \pm 0,2$ здесь больше, чем в случае акролеина. Анализ полученного спектра позволяет сделать вывод, что хемосорбция пропилена приводит к тем же поверхностным соединениям, что и хемосорбция акролеина. Аналогичные результаты получаются и при адсорбции смесей пропилена

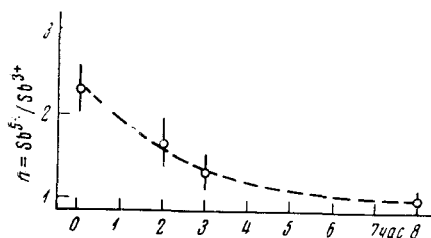


Рис. 2. Кинетика превращения иона Sb^{5+} в Sb^{3+} при адсорбции акролеина и пропилена на поверхности катализатора Sn — Sb

с кислородом и акролеина с кислородом. При увеличении времени хемосорбции акролеина до 8 час. (кривые в) количество Sb^{3+} становится максимальным ($n = 1 \pm 0,1$). Однако, если проследить кинетику превращения Sb^{5+} в Sb^{3+} (рис. 2), то выявляется тенденция к образованию системы $\text{Sb}^{5+} - \text{Sb}^{3+}$ в соотношении 1 : 1, которое характерно для чистого соединения Sb_2O_4 .

Образующиеся поверхностные соединения весьма стойки и не десорбируются с поверхности при откачке, но

после обработки поверхности образца кислородом происходит частичный обратный переход Sb^{3+} в Sb^{5+} , хотя и с меньшей скоростью, что наблюдалось также в работе (5).

На рис. 1Б, в приведен спектр железосурьмяного катализатора после 8-часовой обработки поверхности акролеином. Как и на Sn — Sb катализаторе, здесь происходит переход Sb^{5+} в Sb^{3+} и образование подобного поверхностного соединения. Величина n уменьшается от 4,3 до $1,9 \pm 0,2$. Абсолютная величина n для Sn — Sb и Fe — Sb различна, но при обработке обоих образцов акролеином она уменьшается примерно в 2 раза как для Sn — Sb, так и для Fe — Sb, что указывает на одинаковый характер изменения валентности иона сурьмы Sb^{5+} при хемосорбции акролеина.

Как было сказано ранее, проводилось также исследование состояния олова в Sn — Sb и железа в Fe — Sb катализаторах. В отличие от олово-молибденового катализатора (3), обработка поверхности сурьмянооловянного катализатора акролеином в течение 8 час. не привела к изменению исходного спектра SnO_2 . Таким образом, при хемосорбции пропилена и акролеина на Sn — Sb легко происходит образование поверхностных соединений со Sb^{3+} , как и образование π -аллильных комплексов с Mo (6), но не наблюдается восстановления Sn^{4+} до Sn^{2+} , как это было отмечено для Sn — Mo (3).

Исходное состояние железа в Fe — Sb отличается большей величиной ΔE_Q , т. е. большим искажением кристаллической решетки вблизи иона железа (7). После хемосорбции акролеина или его смеси с кислородом в течение 8 час. в спектре появляются линии, характерные для двухвалентного железа, которое появляется при хемосорбции тех же веществ на молибдате железа (по нашим данным). Крайняя правая линия имеет химический сдвиг относительно центра дублета нитропрусида натрия около 2,5 мм/сек. Тем не менее, количество ионов Fe^{2+} , проявляющееся в антимолате железа, значительно меньше, чем на молибдате железа, что свиде-

тельствует о более медленной скорости образования поверхностных комплексов на ионе железа.

В результате проведенных исследований можно сделать вывод, что хемосорбция пропилена и акролеина на олово- и железосурьмяном катализаторах идет в первую очередь на атомах сурьмы, причем образуется система, содержащая ионы Sb^{5+} и Sb^{3+} в равных количествах. При этом роль ионов олова Sn^{4+} и железа Fe^{3+} сводится, по-видимому, к сдвигу равновесия в исходных системах в сторону увеличения числа ионов Sb^{5+} и к стабилизации отношения $\text{Sn}^{5+}/\text{Sn}^{3+}$ во время катализа. Подобная закономерность наблюдалась в работе ⁽⁸⁾ для Fe — As катализатора, в котором As является аналогом Sb.

Полученные данные согласуются с механизмом, предложенным в ⁽⁹⁾ для окисления пропилена на Sn — Sb, где предполагалось, что активным центром для реакции окисления является ион Sb^{5+} в октаэдрической координации, который при взаимодействии с олефином образует π -аллильный комплекс и восстанавливается до Sb^{3+} .

По данным ⁽¹⁰⁾ окислительное дегидрирование бутилена на железосурьмяном катализаторе протекает по окислительно-восстановительному механизму на частично восстановленной поверхности, что также согласуется с результатами по изучению гамма-резонансных спектров сурьмы и железа в железосурьмяном катализаторе.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
23 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Далин, И. К. Колчин, Б. Р. Серебряков, Нитрил акриловой кислоты, Баку, 1968; Г. К. Боресков, С. А. Веньяминов и др., Кинетика и катализ, № 6, 1350 (1969); Ю. М. Бакши, Р. Н. Гурянова и др., Нефтехимия, 7, 537 (1967).
² И. П. Суздаlev, Г. М. Жаброва, А. В. Шкарин, Кинетика и катализ, № 10, 218 (1969).
³ А. А. Фирсова, Н. Н. Хованская и др., Кинетика и катализ, № 3, 796 (1971).
⁴ L. A. Bowen, P. E. Garron, G. G. Long, J. Inorg. Chem., 33, 953 (1971).
⁵ В. М. Белоусов, А. В. Гершингорина, Кинетика и катализ, № 4, 942 (1970).
⁶ О. В. Крылов, Л. Я. Марголис, Кинетика и катализ, № 11, 432 (1970).
⁷ Л. В. Скалкина, И. П. Суздаlev и др., Кинетика и катализ, № 10, 465 (1969).
⁸ Jusokawa Tosuo, Chachewa Tokasu, Ind. Chem., 67, 1391 (1964).
⁹ Дж. В. Годин, С. С. Мак Кэйн, Э. А. Портер, Основы предвидения каталитического действия, 1, «Наука», 1970, стр. 246.
¹⁰ В. П. Щукин, Кандидатская диссертация, Инст. катализа СО АН СССР, 1970.