

УДК 541.128

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. Ю. АДЖАМОВ, Т. Г. АЛХАЗОВ, В. Я. ДОЛГОВ, О. В. КРЫЛОВ,
Л. Я. МАРГОЛИС

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МОЛИБДАТОВ В ОКИСЛЕНИИ ОЛЕФИНОВ И ЕЕ СВЯЗЬ С РАЗЛИЧНЫМИ СВОЙСТВАМИ МОЛИБДАТОВ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 7 VIII 1972)

В литературе по катализу ⁽¹⁾ неоднократно проводились сопоставления каталитической активности окислов металлов в окислительных превращениях олефинов с различными характеристиками твердого тела. Это привело к установлению удовлетворительных корреляций каталитической активности с отдельными свойствами твердого тела — окисла: с энергией связи металл—кислород ⁽²⁾, положением уровня Ферми ⁽³⁾, шириной запрещенной зоны и числом *d*-электронов в каттоне окисла ⁽⁴⁾.

Молибдаты различных металлов (висмута, кобальта, олова) являются высокоэффективными катализаторами мягкого окисления олефинов. Представляло интерес систематически исследовать каталитическую активность молибдатов различных металлов в окислении олефинов и сопоставить ее с активностью соответствующих окислов. В настоящей работе исследована каталитическая активность молибдатов металлов 2-й группы и первого переходного периода в окислении пропилена и бутилена. Реакция изучена как в проточной системе, так и в импульсном реакторе с хроматографическим анализом продуктов. Каталитическая активность оценивалась по константам скорости отдельных реакций, протекающих в области первого порядка относительно углеводорода и нулевого по кислороду.

Молибдаты нормального состава готовились осаждением из пара-молибдата аммония и азотнокислых солей соответствующих металлов и не содержат примесей окислов. И.-к. спектры молибдатов снимались на при-

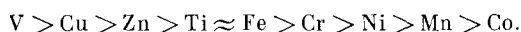
Таблица 1
Характеристики различных молибдатов

	Тип структуры	Координат. число Мо (VI)	Число электронов катиона	Максимумы полосы поглощения и.-к. спектра, см ⁻¹	Энергия переноса заряда, 10 ³ см ⁻¹	Край полосы поглощения в у.-ф., 10 ³ см ⁻¹
CaMoO ₄	Шеелит	4	0	820	31п.*, 40	26,5
MgMoO ₄	α-MnMoO ₄	4	0	776—956	33п., 38	24
ZnMoO ₄	α-MnMoO ₄	4	10	750—940	33п., 37	24—25
SrMoO ₄	Шеелит	4	0	840	33п., 39	25—26
CdMoO ₄	Шеелит	4	10	800	32., 37	28
BaMoO ₄	Шеелит	4	0	825	32п., 38	23—24
Cr ₂ (MoO ₄) ₃	—	4	3	875	29—30, 36	25
MnMoO ₄	α-MnMoO ₄	4	5	720—940	31	24
Fe ₂ (MoO ₄) ₃	—	4	5	850	28,5	23
CoMoO ₄	CoMoO ₄	6	7	945	27	21
NiMoO ₄	CoMoO ₄	6	8	965	31	24—25
CuMoO ₄	CaWO ₄	6	9	720—965	29п., 37	18, 31

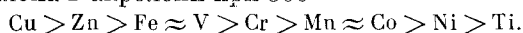
* Плечо.

боре UR-20 и ИКС-14А, у.-ф. спектры на СФ-4, рентгенограммы на УРС-50И. В табл. 1 приведены структура, тип координации, частоты Мо — О-колебаний и энергия переноса заряда в различных молибдатах.

Изучение каталитической активности молибдатов в реакциях окисления пропилена и бутилена привели к следующим рядам каталитической активности (по удельным константам скорости). Окисление пропилена при 300° в CO₂



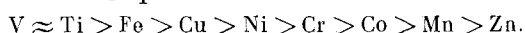
Окисление пропилена в акролеин при 300°



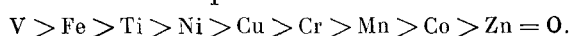
Окисление пропилена в кислоты при 300°



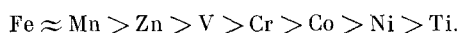
Окисление бутена-1 в CO₂ при 300°



Окисление бутена-1 в кислоты при 300°



Изомеризация бутена-1 при 350°



Изменение температуры опыта приводит к небольшим изменениям в рядах активности. На молибдатах 2-й группы протекало только глубокое окисление.

Изменение каталитической активности в ряду молибдатов первого переходного периода показано на рис. 1, б. Известно ⁽³⁾, что в каталитических реакциях глубокого окисления на простых окислах часто наблюдается двухпиковая картина с максимумами на d^3 (Cr³⁺) и d^7 (Co²⁺). На рис. 2 видно, что при образовании молибдатов такой зависимости не наблюдается. Максимумы активности (и селективности в реакциях мягкого окисле-

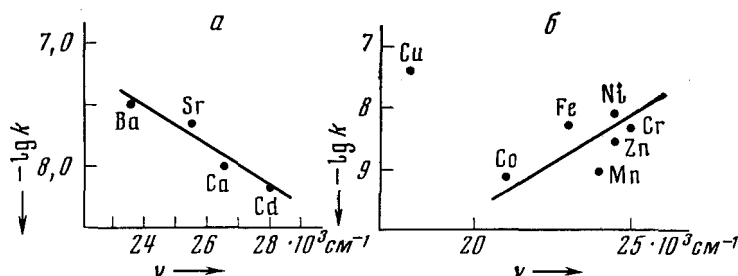


Рис. 1. Зависимость константы скорости окисления бутилена в CO₂ от энергии переноса заряда в молибдатах 2-й группы (а) и молибдатах переходных металлов (б). Энергия переноса заряда определялась по краю полосы поглощения

ния) сдвигаются к концам периода (молибдаты V, Ti, Cu). Очевидно, для протекания реакции окисления углеводородов на молибдатах необходимо образование поверхностных комплексов углеводорода (например, π-аллильных и кислородных ⁽⁶⁾), которое облегчается благодаря сочетанию катиона и анионов в определенной структуре.

По и.-к. спектрам изученные молибдаты можно разделить на несколько групп: молибдаты Ca, Sr, Ba и Cd со структурой шеелита имеют сильную полосу поглощения в районе 800—840 см⁻¹, по положению и интенсивности соответствующую колебаниям молибдат-аниона. Асимметрия одной полосы поглощения в молибдатах типа шеелита указывает на по-

нижение симметрии молибдат-аниона. В ряду Sr, Ba, Ca, Cd наблюдается сдвиг частоты колебания в область низких частот одновременно с изменением разности электроотрицательностей ΔX , что указывает на увеличение ковалентности. В этот же ряд зависимости от ΔX попадают изоструктурные моноклинные молибдаты Mg, Zn, Mn, если принять за $\nu_3(f)$, интенсивную в их и.-к. спектрах с наиболее низкой частотой в области $720\text{--}770\text{ см}^{-1}$. Молибдаты Mg, Zn, Mn имеют также интенсивную группу полос в области $840\text{--}990\text{ см}^{-1}$, которую можно отнести к колебаниям $\nu_1(a)$ с наложением на него низкочастотными колебаниями кислород — двухвалентный катион.

В молибдатах трехвалентных катионов Cr и Fe наблюдается широкая полоса в области $840\text{--}860\text{ см}^{-1}$ с сателлитами в районе $930\text{--}980\text{ см}^{-1}$. Она относится, по-видимому, к мостиковой связи Me—O—Mo . Более крупный катион Fe создает более благоприятные возможности для перекрывания орбиталей катиона переходного металла и молибдат-аниона, что приводит к уменьшению частоты колебания.

Сложнее анализ и.-к. спектров молибдатов Ni, Co, Cu, где молибден находится в октаэдре. В молибдате Cu наблюдается 9 полос, указывающих на сильное искажение октаэдра. Спектры молибдатов Co, Ni более простые. Узкие полосы поглощения в области $920\text{--}970\text{ см}^{-1}$ можно, вероятно, отнести к колебаниям молибден — независимый кислород (⁷).

Анализ у.-ф. спектров также приводит к выводу об образовании общих молекулярных орбиталей молибдат-аниона и катиона. Как известно (⁸), искажение тетраэдрических комплексов Mo в у.-ф. спектрах проявляется в смещении полос с переносом заряда. Однако даже сильное искажение тетраэдра дают изменения энергии такого переноса в пределах примерно 1000 см^{-1} . Поэтому интенсивное поглощение молибдатов с тетраэдрически координированным Mo в области $27\,000\text{--}33\,000\text{ см}^{-1}$ можно объяснить взаимодействием двух- или трехвалентного катиона с несвязывающей орбиталью молибдат-аниона, снижающим энергию переноса заряда.

Полосы переноса заряда молибдатов Co, Ni с октаэдрическим Mo относятся, вероятно, к переносу электрона с кислорода на молибден. В молибдате Cu, имеющем более сложный и.-к. спектр, наблюдались 2 полосы переноса заряда, одна из которых может быть приписана переносу на молекулярную орбиталь Cu—O—Mo .

Молибдаты переходных металлов характеризуются также переходами в видимой области спектра, обусловленными $d-d$ -переходами. Уширение и расщепление этих полос указывает на отклонение симметрии от правильного октаэдра или тетраэдра.

Каталитическую активность окисных соединений можно связать с комплексом переноса заряда (⁹). Для изученных выше молибдатов можно предположить, что возникновение таких комплексов облегчается при делокализации электрона, т. е. при увеличении ковалентности связи. Полученные результаты в общем подтверждают сделанное предположение о связи каталитической активности молибдатов с ковалентностью связи (энергией

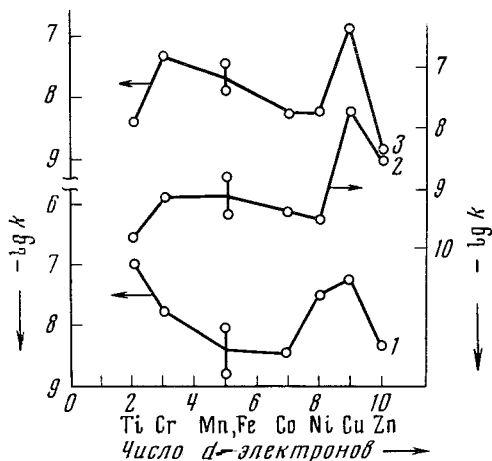


Рис. 2. Изменение константы скорости окисления пропилена в CO_2 при 400° (1), в акролеин при 300° (2), окисления бутилена в CO_2 при 400° (3) в зависимости от числа d-электронов катионов переходных металлов в молибдатах

переноса заряда). Наиболее четко эта связь проявляется для пзоструктурных молибдатов, например для молибдатов типа пееелита (рис. 1). Каталитическая активность в глубоком окислении тем выше, чем ниже энергия переноса заряда и частота колебаний Mo—O-связи. Молибдаты Co и Ni относительно мало активны, что можно объяснить высокой степенью ионности связи (высокое значение $\nu_{\text{Mo—O}}$, низкая энергия переноса заряда). Заметим, что действительная зависимость более сложная, молибдаты металлов переменной валентности создают много уровней, на которые возможен перенос электрона. Поэтому простой корреляции с краем полосы поглощения в у.-ф. спектрах в этом случае ожидать нельзя.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. В. Крылов, Катализ неметаллами. Закономерности подбора катализаторов, Л., 1967. ² Г. К. Боресков, В. В. Поповский, В. А. Сазонов, Сборн. Основы предвидения каталитического действия. Тр. IV Международн. конгр. по катализу, 1, «Наука», 1970, стр. 343. ³ Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, М., 1960. ⁴ О. В. Крылов, С. З. Рогинский, ДАН, 118, 526 (1958). ⁵ D. A. Dowden, D. Wells, Actes de 2-me Congres Intern. de Catalyse, 2, Paris, 1961, p. 1489. ⁶ О. В. Крылов, Л. Я. Марголис, Кинетика и катализ, 11, 432 (1970). ⁷ Ф. Трифиро, П. Чентола, И. Паскуон, Сборн. Основы предвидения каталитического действия. Тр. IV Международн. конгр. по катализу, 1, «Наука», 1970, стр. 218. ⁸ К. Бальхаузен, Введение в теорию поля лигандов, М., 1964. ⁹ О. В. Крылов, Проблемы кинетики и катализа, 13, 141 (1968).