

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Р. КУЛИЕВ, В. Д. СОКОЛОВСКИЙ, Т. В. АНДРУШКЕВИЧ,
академик Г. К. БОРЕСКОВ, О. А. КОЗЬМЕНКО

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА
НА МОЛИБДАТАХ КОБАЛЬТА, ЖЕЛЕЗА И СВИНЦА
ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ**

Для разработки теории предвидения каталитического действия окисных катализаторов в реакциях парциального окисления углеводородов необходимо знание хотя бы в общих чертах механизма этих реакций. В последние годы в ряде работ по исследованию механизма селективного окисления бутилена на окисных катализаторах было показано, что продукты парциального окисления образуются стадийным путем за счет кислорода катализатора (¹, ²). Значительно меньшее внимание уделяют при исследовании механизма окисления углеводородов на селективных катализаторах механизму реакций образования продуктов полного окисления. Очевидно, однако, что связь селективности со свойствами катализатора можно найти только тогда, когда известна зависимость от этих свойств скоростей как парциального, так и полного окисления, для чего необходимо исследование механизма обоих процессов.

Ранее было высказано предположение, что реакции полного и парциального окисления протекают по различным механизмам (³): парциальное окисление может протекать путем попеременного окисления-восстановления катализатора, полное окисление — по ассоциативному механизму с использованием газообразного или слабоадсорбированного кислорода.

В настоящей работе импульсным микрокаталитическим методом исследовался механизм окисления пропилена на молибдатах кобальта, железа и свинца с целью выявления путей вхождения кислорода в продукты реакций полного и парциального окисления.

В работе использовались стехиометрические молибдаты CoMoO_4 ; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$; PbMoO_4 . Молибдат кобальта получался осаждением из раствора нитрата кобальта и парамолибдата аммония в аммиачной среде по методике, описанной в (⁴), с последующей сушкой и прокаливанием при 430°C . Методика получения молибдата железа подробно описана в (⁵) *. Образцы молибдата свинца получали прокаливанием на воздухе при 430°C реактивного препарата марки ч. Для приготовления реакционных смесей использовался пропилен с содержанием основного вещества не менее 99,8%, прошедший систему тонкой очистки от кислорода и воды, и кислород, пропущенный через колонки с активированным углем, силикагелем и молекулярными ситами марки NaX.

Гелий, используемый для приготовления смесей и как газ-носитель импульса, очищался от возможных примесей последовательно в колонках с окисью меди, хромо-никелевым катализатором и молекулярными ситами NaX, охлаждаемыми жидким азотом. Эксперименты проводились в импульсной микрокаталитической установке с дифференциальным реактором с виброоживленным слоем катализатора (²). Объем импульса составлял 15 см^3 . Анализ продуктов реакции осуществлялся хромато-

* Авторы благодарны Б. И. Попову за предоставление образцов молибдата железа.

графическим методом. Продукты неполного окисления (альдегиды, кислоты) анализировались в газожидкостном хроматографе «Pascard» с пламенноионизационным детектором. Разделение проводилось на колонке, заполненной полисорбом 102, при программированном подъеме температуры. Пропилен, Co , Co_2 , кислород анализировались в двухступенчатом газовом хроматографе с колонками: в первой ступени — 1,2,3,4-тетракис-(2-цианоэтокси)-метилметан на полисорбе, во второй — молекулярные сита NaX.

Методика эксперимента заключалась в следующем. Навеску катализатора (0,2–0,3 г) фракции 0,25–0,5 мм загружали в реактор и продували при температуре опыта в токе гелия 1 час. Затем через катализатор пропускали импульсами реакционную смесь 1 (0,1% C_3H_6 ; 0,2% O_2 ; 99,7% He) до достижения стационарного состояния катализатора. После этого пропускался импульс реакционной смеси 2 без кислорода (0,1% C_3H_6 ; 99,9% He) и измеряли скорости полного и парциального окисления, затем снова пропускали импульс смеси 1. Эта процедура повторялась несколько раз. Если скорости реагирования смеси 1 до и после импульсов смеси 2 хорошо совпадали между собой, измерения заканчивали и переходили к следующей температуре. Измерение скорости окисления катализатора проводилось при пропускании над доведенным до стационарного состояния катализатором импульса реакционной смеси 3 без пропилена (0,2% O_2 ; 99,8% He). При этом контролировалось выделение двуокиси углерода, образующейся при взаимодействии части кислорода с углеводородными остатками на поверхности катализатора.

Изменение времени контакта смеси с катализатором в опытах по измерению доли параллельного механизма образования Co_2 проводилось вариацией навески катализатора в пределах 0,01–1 г.

Результаты и обсуждение. Скорости реакции окисления пропилена в смеси с кислородом и взаимодействия пропилена с поверхностью стационарного катализатора измерялись в интервале температур 360–410°. Количество кислорода, удаляемое с поверхности катализатора импульсом смеси 2, не превышало десятых долей процента от монослоя. Качественный состав продуктов реакции при катализате и при восстановлении был одинаковым. Основным продуктом полного окисления была двуокись углерода, на молибдате железа образовывалась также окись углерода. Продуктом парциального окисления на молибдатах кобальта и железа был преимущественно акролеин, кроме того наблюдались следы ацетальдегида и ацетона. На молибдате свинца основным продуктом селективного окисления был ацетальдегид.

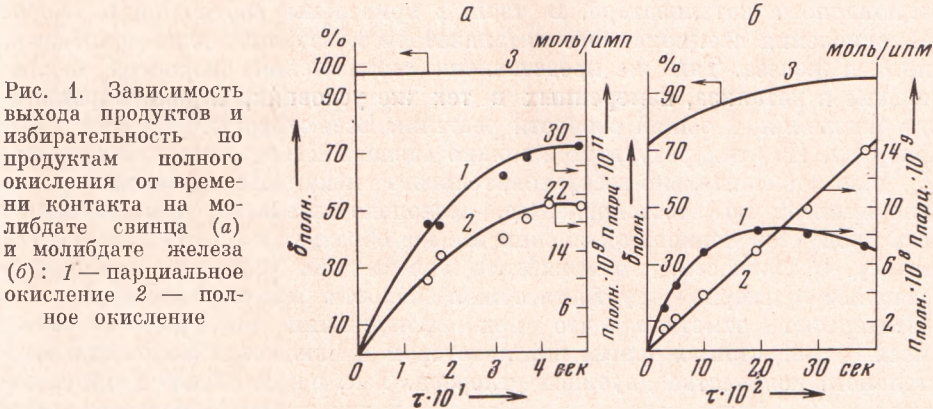
В табл. 1 сопоставлены скорости образования продуктов полного и парциального окисления в смеси 1 и при взаимодействии со стационарным катализатором смеси 2. Как видно из данных табл. 1, во всех случаях наблюдается достаточно хорошее совпадение скоростей парциального окисления в обеих смесях. Это позволяет сделать вывод, что парци-

Таблица 1

Образец	Т-ра, °C	Скорость реакции, молек. $\text{C}_3\text{H}_6/\text{см}^2\cdot\text{сек}$			
		полное окисление		парциальное окисление	
		$W_{\text{кат}} \cdot 10^{-10}$	$W_{\text{восст}} \cdot 10^{-10}$	$W_{\text{кат}} \cdot 10^{-10}$	$W_{\text{восст}} \cdot 10^{-10}$
CoMoO_4	360	1,6	1,0	0,53	0,48
	390	2,9	1,6	0,90	0,80
	410	3,5	2,0	0,95	0,90
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	360	5,3	3,7	0,70	0,84
	390	8,2	5,2	1,1	1,4
	360	1,4	0,73	0,03	0,03
PbMoO_4	390	4,5	1,3	0,04	0,03
	410	4,7	1,6	0,03	0,03

альное окисление на этих катализаторах протекает по стадийному механизму путем попеременного окисления-восстановления поверхности катализатора.

Полное окисление частично также осуществляется стадийно за счет кислорода поверхности катализатора. Вместе с тем, как видно из табл. 1, во всех случаях наблюдается значительное (1,5—3 раза) превышение скоростей полного окисления при катализе над скоростями при восстановлении. Представляло интерес выяснить, каким путем происходит образование продуктов полного окисления по ассоциативному механизму — при сгорании самого пропилена или за счет «нестадийного» доокисления промежуточного продукта. Для решения этого вопроса на молибдатах



железа и свинца была исследована зависимость избирательности по продуктам полного и парциального окисления от времени контакта. Результаты исследования приведены на рис. 1, из которого видно, что на молибдате свинца полное окисление протекает только параллельным путем. На молибдате железа кроме параллельного окисления имеет место также частичное доокисление акролеина. В табл. 2 приведены доли параллельного пути в общей скорости полного окисления при временах контакта, близких к использованным в табл. 1. Эти результаты показывают, что ассоциативный механизм образования продуктов полного окисления на молибдате свинца связан с окислением самого пропилена. На молибдате железа, где имеет место последовательное доокисление акролеина, полученные данные не позволяют сделать однозначный вывод, происходит ли ассоциативное окисление только за счет параллельного пути реакции, или частично и за счет «нестадийного» доокисления акролеина. Косвен-

Таблица 2

Образец	Продолж. контакта τ, сек.	$\frac{W_{\text{полн. парал.}}}{W_{\text{полн. общ.}}}$	$\frac{W_{\text{восст.}}}{W_{\text{кат.}}}$	$\frac{W_{\text{окисл.}}}{W_{\text{кат.}}}$	$\frac{W_{\text{парц.}}}{W_{\text{кат.}}}$
PbMoO ₄	0,30	100	0,21	0,05	0,006
Fe ₂ (MoO ₄) ₃	0,28	77,5	0,51	0,35	0,02

ным доводом в пользу возможности доокисления акролеина ассоциативным путем служат данные табл. 1, из которых видно, что, скорости образования акролеина при восстановлении несколько превышают те же скорости при катализе, причем это превышение наблюдалось во всех проводимых на молибдате железа экспериментах. Это превышение легко

понять, если допустить, что в процессе каталитической реакции часть акролеина окисляется ассоциативным путем.

Как отмечалось выше, данные табл. 1 показывают, что на всех исследованных катализаторах значительная часть продуктов полного окисления образуется за счет кислорода катализатора. Следует отметить, однако, что доля стадийного механизма в общей скорости окисления, получаемая из табл. 1, может быть завышенной, поскольку поверхностные формы, реагирующие при восстановлении с кислородом катализатора, в каталитической реакции могут частично или полностью использоваться другим, более быстрым процессом — по ассоциативному механизму. Возможное завышение доли окислительно-восстановительного механизма можно оценить, сравнивая скорости катализа со скоростями окисления стационарного катализатора. В табл. 2 приведены соотношения скоростей окисления стационарного катализатора и катализа для молибдатов свинца и железа. Там же представлены соотношения скоростей восстановления и катализа, измеренных в тех же условиях, и доли парциального окисления в общей скорости реакции. Все скорости рассчитаны по кислороду. Из этих результатов можно сделать вывод, что, действительно, доля окислительно-восстановительного механизма, получаемая из экспериментов по восстановлению, несколько завышена, тем не менее часть продуктов полного окисления все же образуется по стадийному механизму. В частности, для молибдата железа доля стадийного механизма составляет примерно одну треть общей скорости полного окисления.

Интересно отметить, что при пропускании кислородной смеси (смесь 3) над стационарным катализатором наблюдается выделение значительного количества двуокси углерода. Так, на молибдате свинца количество CO_2 , выделенное в процессе окисления стационарного катализатора, близко к образующемуся при пропускании над катализатором импульса реакционной смеси. В работе (6) было показано, что на закиси меди продукты полного окисления образуются из прочносвязанной формы адсорбции пропилена, которая легко разлагается под действием кислорода. Учитывая это, можно предположить, что при окислении пропилен на молибдате свинца взаимодействие газообразного или слабосорбированного кислорода с прочносвязанным пропиленом является стадией ассоциативного механизма образования продуктов полного окисления.

Таким образом, полученные данные показывают, что на исследованных катализаторах парциальное окисление протекает по стадийному механизму. Образование продуктов полного окисления также частично происходит по окислительно-восстановительному механизму, однако значительная часть продуктов полного окисления образуется ассоциативным путем с использованием газообразного или слабосорбированного кислорода.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
22 I 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Н. А. Batist, B. C. Lippens, G. C. A. Shuit, J. Catalysis, 5, 4, 55 (1966).
² Г. К. Боресков, В. А. Венъяминов, В. П. Шукин, ДАН, 192, 831 (1970).
³ В. Д. Соколовский, Кинетика и катализ, 14 (1973). ⁴ F. Corbert, G. Eurgand, Bull. Soc. Chim. France, 3, 571 (1961). ⁵ Г. М. Бартнев, Г. К. Боресков и др., Кинетика и катализ, 13, 240 (1972). ⁶ В. Г. Михальченко, В. Д. Соколовский и др., Сообщ. по кинетике и катализу, 1, № 1 (1973).