

Академик Г. К. БОРЕСКОВ, А. Р. КУЛИЕВ, В. Д. СОКОЛОВСКИЙ

**ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ И СПЕЦИФИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
УГЛЕВОДОРОДА С КАТАЛИЗАТОРОМ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ
ПРОПИЛЕНА В АКРОЛЕИН**

Известно, что некоторые селективные окисные катализаторы обладают высокой каталитической активностью в отношении реакций парциального окисления отдельных углеводородов. Так, например, молибдат железа является высокоактивным и селективным катализатором в реакции окисления метанола в формальдегид ⁽¹⁾, висмутмолибденовый катализатор очень избирательно и с высокой скоростью окисляет пропилен в акролеин ⁽²⁾, катализаторы на основе пятиокиси ванадия обладают значительной активностью и селективностью в процессах окисления ароматических углеводородов ⁽³⁾.

Однако тот же железомолибденовый катализатор, который с высокой скоростью и селективностью окисляет метиловый спирт, оказывается малоактивным в реакции окисления окиси углерода. Так, в работе ⁽¹⁾ указывается, что образующаяся при окислении метилового спирта окись углерода не догорает в CO_2 . Изложенные факты позволяют предположить, что указанная выше высокая активность и селективность некоторых окисных катализаторов связана с возможностью специфического взаимодействия определенного окисляемого вещества с данным катализатором.

В настоящей работе в идентичных условиях измерены и сопоставлены скорости окисления пропилена, окиси углерода и метана на молибдате висмута, который является, как упоминалось выше, катализатором парциального окисления пропилена. Для сравнения такие же измерения были выполнены на низкоселективном свинцовомолибденовом катализаторе.

В работе использовался стехиометрический молибдат висмута $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$, полученный из гидроокиси висмута и молибденовой кислоты с удельной поверхностью $1 \text{ м}^2/\text{г}$ *. Молибдат свинца получали прокаливанием на воздухе при 430° реактивного препарата марки ч. Удельная поверхность катализатора составляла $2,1 \text{ м}^2/\text{г}$. Используемый в работе пропилен проходил систему тонкой очистки от следов кислорода и воды. Содержание основного вещества составляло не менее 99,8%. Окись углерода получали разложением муравьиной кислоты марки х.ч. в присутствии серной кислоты с последующей осушкой в ловушках, охлаждаемых жидким азотом. Метан использовался хроматографически чистый с содержанием основного вещества не менее 99,5%. Кислород очищали в колонках с активированным углем и молекулярными ситами NaX. Гелий 99,99%, используемый для разбавления реакционных смесей и как газ-носитель, пропускался через колонки с окисью меди, хромо-никелевым катализатором и молекулярными ситами NaX, охлаждаемыми жидким азотом.

Реакционные смеси готовились в предварительно эвакуированных баллонах емкостью 5 л. Эксперименты выполнялись в импульсной микрокаталитической установке с виброожиженным слоем катализатора ⁽⁴⁾. Объем импульса составлял 15 см^3 . Анализ продуктов реакции проводился хроматографическим методом. Продукты неполного окисления анализировались в газожидкостном хроматографе «Packard». Пропилен, метан, окись и дву-

* Образцы молибдата висмута были предоставлены С. А. Веняминовым, за что авторы выражают ему искреннюю благодарность.

окись углерода анализировались в двухступенчатом газовом хроматографе (⁵).

Методика эксперимента заключалась в следующем. Навеска катализатора 0,4–0,6 г. Фракция 0,25–0,5 мм загружалась в реактор и тренировалась при 390° С в течение 1 часа в токе гелия с кислородом (0,2% O₂). Затем катализатор продувался в течение 30 мин. чистым гелием и пускались импульсы реакционной смеси I (0,1% пропилена, 0,2% кислорода, 99,8% гелия) до достижения постоянных скоростей образования продуктов реакции и сведения баланса по углероду.

После достижения стационарного состояния катализатора и изменения скорости каталитической реакции подавался импульс бескислородной смеси II (0,1% пропилена, 99,9% гелия) и определялась скорость восста-

Т а б л и ц а 1

Скорости реакции окисления.
0,1% R; 0,2% O₂; 99,7% He; T = 390°

Катализатор	Молек. R см ² ·сек ·10 ⁻¹¹			Молек. O ₂ см ² ·сек ·10 ⁻¹¹		
	C ₃ H ₆	CH ₄	CO	C ₃ H ₆	CH ₄	CO
Bi ₂ (MoO ₄) ₃	12,9	2,82	3,1	16,1	5,64	1,55
PbMoO ₄	0,30	0,86	0,81	1,32	1,72	0,41

новления стационарного катализатора. Затем вновь пускались импульсы реакционной смеси и проверялась скорость каталитической реакции. Далее в реакционной и восстановительной смесях пропилен заменялся окисью углерода или метаном, и аналогичным образом измерялись скорости каталитического окисления и скорости стадии восстановления стационарного катализатора для этих реагентов.

Результаты и обсуждение. Эксперименты проводились при температуре 390° С и времени контакта 0,3–0,4 сек. Скорости каталитической реакции и восстановления стационарного катализатора на обоих молибдатах измерялись со смесями следующего состава: 0,1% R, 0,2% O₂, 99,7% He и 0,1% R, 99,9% He соответственно (R = C₃H₆, CO, CH₄).

При окислении пропилена на висмутмолибденовом катализаторе продуктами реакции были акролеин и CO₂, причем избирательность по акролеину достигала 90%. На молибдате свинца продуктами селективного окисления были ацетальдегид и, частично, акролеин, продуктом полного окисления — двуокись углерода. Общая избирательность по продуктам парциального окисления на этом катализаторе составляла ~1%. Продуктами окисления метана на обоих катализаторах были только CO₂ и вода. Общие скорости окисления пропилена, метана и окиси углерода на обоих катализаторах, рассчитанные по окисляемому веществу, приведены в табл. 1.

Из этих данных видно, что скорость превращения пропилена на молибдате висмута значительно (~в 4 раза) превышает скорости превращения метана и окиси углерода, измеренные в идентичных условиях. В то же время на неселективном катализаторе — молибдате свинца — соотношение скоростей обратное, относительные скорости окисления пропилена ($W_{C_3H_6} / W_R$, где R = CH₄, CO) на молибдате висмута на порядок выше, чем на молибдате свинца.

Очевидно, высокие относительные скорости превращения пропилена на селективном катализаторе связаны со специфичностью взаимодействия пропилена с поверхностью катализатора. На молибдате свинца такое специфическое взаимодействие, вероятно, не имеет места, вследствие чего он обладает низкой относительной активностью в реакции окисления пропилена. Интересно отметить, что при окислении пропилена на молибдате висмута скорость реакции по кислороду также существенно превышает соответствующие величины для метана и окиси углерода, тогда как для молиб-

дата свинца это различие значительно меньше (см. табл. 1). Ранее (⁵) при исследовании механизма окисления пропилена на ряде молибдатов металлов IV периода нами было показано, что парциальное окисление пропилена протекает стадийно путем попеременного окисления — восстановления поверхности катализатора, а полное окисление — в значительной степени «нестадийно» с использованием газообразного или слабосорбированного кислорода. Представлялось существенным проверить, соблюдаются ли эти закономерности в данном случае, и выяснить, проявляется ли специфическое взаимодействие в обеих реакциях или только в реакции селективного окисления.

В табл. 2 сопоставлены скорости катализа и восстановления стационарного катализатора для реакций окисления пропилена, метана и окиси углерода на обоих катализаторах при $T = 390^\circ$.

Т а б л и ц а 2

Скорость реакции катализа и восстановления катализатора для реакции окисления C_3H_6 , CH_4 и CO

Катализатор	Реакция	Молек. R. $\cdot 10^{-11}$ см ² ·сек			
		C_3H_6		CH_4	CO
		парциальное	полное		
$Bi_2(MoO_4)_3$	Катализ	12,0	0,90	2,8	3,1
	Восстановление	10,5	0,50	1,1	1,2
$PbMoO_4$	Катализ	0,01	0,29	0,86	0,80
	Восстановление	0,01	0,10	0,25	0,20

Приведенные данные показывают, что, как и на ранее изученных системах (⁵), селективное окисление протекает стадийно, в то же время около половины продуктов полного окисления образуется ассоциативным путем. При окислении метана и окиси углерода большая часть двуокиси углерода также образуется «нестадийно». Сопоставление скоростей полного окисления пропилена со скоростями окисления метана и окиси углерода показывает, что для обоих катализаторов относительные скорости полного окисления пропилена близки ($\sim 0,3 \div 0,4$). Следовательно, в реакции полного окисления специфическое взаимодействие не имеет места. Интересно отметить, что, как видно из той же таблицы, специфическое взаимодействие не сказывается на образовании продуктов полного окисления и при восстановлении стационарного катализатора. Для реакции селективного окисления относительные скорости окисления пропилена на висмутмолибденовом катализаторе на полтора порядка превышают аналогичную величину для молибдата свинца, т. е. имеет место большой эффект специфического взаимодействия. Вероятно, этот эффект не связан только с увеличением подвижности кислорода в катализаторе, поскольку, как указывалось выше, специфическое взаимодействие не отражается и на стадийной доле реакции полного окисления.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что на молибдате висмута наблюдается специфическое взаимодействие пропилена с окислом, приводящее к повышению активности и избирательности катализатора. Это специфическое взаимодействие проявляется только в протекающей стадийным путем реакции селективного окисления и не сказывается на образовании продуктов полного окисления.

Институт катализа Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
16 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. К. Боресков, Б. И. Попов и др., Кинетика и катализ, 9, 796 (1968).
² C. R. Adams, Proc. Third Intern. Congress on Catalysis, 1, Amsterdam, 1965, p. 240.
³ Л. Я. Марголис, Гетерогенное каталитическое окисление углеводородов, 1967, стр. 190. ⁴ В. П. Щукин, С. А. Веняминов, Кинетика и катализ, 12, 533 (1971). ⁵ А. Р. Кулиев, В. Д. Соколовский и др., ДАН, 211, № 4 (1973).