

УДК 542.128.355.43.422.27 + 542.942.7

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. И. МАКСИМОВСКАЯ, С. А. ВЕНЬЯМИНОВ, академик Г. К. БОРЕСКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ Э.П.Р. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С БУТИЛЕНОМ БИНАРНЫХ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Как показано в ряде работ, многие процессы каталитического окисления протекают по стадийному окислительно-восстановительному механизму ⁽¹⁾. Для подтверждения протекания реакции через попеременное восстановление и окисление поверхности обычно используют кинетические методы ⁽²⁾. В пользу окислительно-восстановительного механизма свидетельствует совпадение скоростей окисления и восстановления стационарно работающего катализатора со скоростью каталитической реакции. Удобным для таких измерений является импульсный метод ⁽³⁾. Вместе с тем при такого рода измерениях нельзя получить прямых данных об изменении валентности катионов катализатора, предполагаемых при окислительно-восстановительном механизме. Для получения таких данных необходимо сочетание микрокаталитического метода с каким-либо физическим методом, позволяющим следить за состоянием катионов катализатора. В данной работе для этой цели был использован метод э.п.р.

Исследован ряд окисных катализаторов в реакции окисления бутилена. Выбор модельной реакции обусловлен относительной простотой системы анализа продуктов реакции. В работе использовали импульсную микрокаталитическую установку, соединенную с радиоспектрометром РЭ-1301, в резонатор которого помещали кварцевый микрореактор с 30—150 мг катализатора. Катализатор находился в токе гелия, очищаемом от примесей при помощи ловушки, заполненной молекулярными ситами и охлаждаемой жидким азотом. Содержание кислорода не превышало 0,001%. Нагрев катализатора осуществляли воздушной печью. О характере взаимодействия компонентов реакционной смеси с катализатором и его изменениях судили по спектрам э.п.р. Спектры записывали в интервале температур 20—500°С. Абсолютную концентрацию парамагнитных центров определяли двойным интегрированием спектров образцов, снятых при комнатной температуре одновременно со спектром эталонного образца $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При температуре реакции изменения интенсивности спектра контролировали по боковому эталону $\text{Mn}^{2+}/\text{CaMoO}_4$. Ошибка определения числа парамагнитных центров таким способом составляет 20—30%.

Перед началом работы образцы прокаливали на воздухе при 500°С. Затем в ток гелия перед реактором через самоуплотняющуюся мембрану подавали с помощью шприца бутилен или воздух. Объем порций составлял от 0,1 до 1 мл. Продукты взаимодействия с бутиленом вымораживали в ловушках, охлаждаемых жидким азотом, и затем анализировали на хроматографе. Одновременно регистрировали спектры образцов. По результатам хроматографического анализа проверяли баланс бутилена и продуктов реакции и определяли количество кислорода, израсходованного катализатором на окисление бутилена. Проводя реокисление восстановленных образцов импульсами воздуха, определяли хроматографически количество поглощенного образцом кислорода. Полученные величины сопоставляли с изменением спектров э.п.р.

В работе исследованы окисные висмутмолибденовый, алюмомолибденовый, оловомолибденовый, железомолибденовый и калийванадиевый катализаторы, массивные и на носителях.

1. $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ — соосаждение из растворов молибденовой кислоты и азотнокислого висмута.
2. $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ — пропитка носителя растворами молибденовой кислоты и азотнокислого висмута, сушка 110° и прокалка 450° .
3. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ — молибдат алюминия реактивный.
4. $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ — пропитка носителя раствором молибденовой кислоты, сушка 110° и прокалка 450° .
5. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ — соосаждение из растворов парамolibдата аммония и нитрата железа (⁵).
6. $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{MoO}_3$ — соосаждение из растворов парамolibдата аммония и хлорного олова.
7. $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3,5\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2$ — пропитка носителя раствором сульфата ванадия и бисульфата калия, сушка и прокалка при 500° .

При восстановлении бутиленом окисномолибденовых катализаторов, содержащих в окисленном состоянии диамагнитный Mo^{6+} , можно ожидать появления парамагнитного Mo^{5+} . Как показали измерения, появление или изменения спектра Mo^{5+} наблюдается лишь в нанесенных катализаторах. Интенсивность сигнала зависит от величины импульса бутилена. При реокислении образцов спектр исчезает. Однако количество Mo^{5+} не соответствует действительной степени восстановления образца, полученной из анализа продуктов окисления, и количеству кислорода, потраченного на реокисление, и меньше ожидаемого изменения примерно на порядок (табл. 1). В окиснованадиевом катализаторе при взаимодействии с бутиленом происходит увеличение интенсивности сигнала V^{4+} (⁴), пропорциональное количеству поданного бутилена. Здесь степени восстановления, рассчитанные по спектру V^{4+} и по продуктам окисления в пределах ошибки измерения совпадают.

Возможность наблюдения иона Mo^{5+} по спектру э.п.р. в условиях реакции и при комнатной температуре зависит от его координации. Если после восстановления сохраняется тетраэдрическое окружение, характерное для молибдат-иона, то линия может быть не видна из-за большой ширины, определяемой коротким временем спин-решеточной релаксации. Восстанов-

Таблица 1

Изменение числа ионов Mo^{5+} при взаимодействии с бутиленом

Катализатор	Т-ра, °C	Доза бути- лена, мл	Количество атомов О, потраченных на об- разование		Исход- ная ин- тенсив- ность спектра	Ожидае- мое изме- нение спектра	Наблюдае- мое изме- нение спектра
			C ₄ H ₈	CO ₂			
Al ₂ (MoO ₄) ₃	450	0,2	8,8·10 ¹⁷	2,0·10 ¹⁷	2,4·10 ¹⁷	2,1·10 ¹⁸	—
MoO ₃ /Al ₂ O ₃	430	0,4	2,1·10 ¹⁸	6·10 ¹⁷	—	5,4·10 ¹⁸	5·10 ¹⁷
Bi ₂ O ₃ ·2MoO ₃ /Al ₂ O ₃	460	0,2	8,0·10 ¹⁷	2,2·10 ¹⁷	—	2,0·10 ¹⁸	1·10 ¹⁷
V ₂ O ₅ ·3,5K ₂ S ₂ O ₇ /SiO ₂	450	1,0	1,9·10 ¹⁸	1,9·10 ¹⁸	5,0·10 ¹⁸	7,7·10 ¹⁸	1,0·10 ¹⁹

ленный молибден может образовывать также диамагнитные димеры. Все это может быть причиной различия в эксперименте между наблюдаемым и ожидаемым изменением спектра Mo^{5+} , если восстанавливается только молибден. Кроме того, восстановление катализатора может проходить за счет второго катиона (⁶⁻⁸). Из исследованных образцов за поведением второго катиона можно проследить методом э.п.р. в молибдате железа. Ион Fe^{3+} в составе молибдата железа дает в спектре э.п.р. одиночную линию с $g = 2$ и $\Delta H = 450$ гс. (⁵). Как показали измерения, непосредственно в процессе взаимодействия с бутиленом происходят существенные изменения интенсивности, а затем и ширины линии. На фоне сильно уменьшившейся вслед-

ствие восстановления линии Fe^{3+} у нанесенного молибдата железа появляется слабый сигнал Mo^{5+} , интенсивность которого примерно на порядок меньше интенсивности сигнала Fe^{3+} . Расчет степени восстановления по продуктам окисления и изменению спектра Fe^{3+} дает величины одного порядка (табл. 2). При небольших степенях восстановления катализатора, когда снято до 3–4% кислорода, изменение спектра Fe^{3+} по сравнению с окисленным состоянием соответствует степени восстановления катализатора. При реокислении образца воздухом интенсивность сигнала Fe^{3+} увеличивается. Из сопоставления количества поглощенного кислорода и изменений спектра следует, что кислород расходуется на окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} .

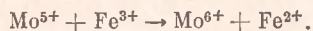
Таблица 2

Уменьшение числа ионов Fe^{3+} в $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ при взаимодействии с бутиленом, $t=450^\circ\text{C}$ (число ионов Fe^{3+} перед началом опыта $1,6 \cdot 10^{19}$)

№ импульса	Доза бутилена, мл	Количество атомов О, потраченных на образование		Ожидаемое изменение спектра	Наблюдаемое изменение спектра
		C_4H_8	CO_2	число ионов $\text{Fe}^{3+} \cdot 10^{-18}$	
1	0,2 ($5,4 \cdot 10^{19}$ молек.)	$7 \cdot 10^{17}$	$8,4 \cdot 10^{17}$	3,1	4,0
2	То же	$7,7 \cdot 10^{17}$	$1,3 \cdot 10^{17}$	2,0	2,4
3	» »	$8,3 \cdot 10^{17}$	$8,4 \cdot 10^{18}$	1,8	1,0
4	1,0	$4,9 \cdot 10^{18}$	—	9,8	6,0

При больших степенях восстановления в образце присутствует также восстановленный молибден. Таким образом, при взаимодействии с бутиленом меняют валентность оба катиона. Аналогичный результат получен в ряде измерений, проведенных методом Мёссбауэра на бинарных системах, содержащих попарно сурьму и железо, сурьму и олово, молибден и железо (^{7, 8}).

Определяющим для парциального окисления олефинов является присутствие в бинарной окисномолибденовой системе ионов Mo^{6+} , так как связывание бутилена в форме, обеспечивающей развитие реакции в направлении мягкого окисления, осуществляют адсорбционные центры, содержащие Mo^{6+} (⁹). В результате же взаимодействия бутилена с катализатором в случае молибдата железа оказывается восстановленным второй катион. По-видимому, восстановление ионов железа является вторичным процессом, происходящим с участием ионов молибдена. Как предполагается в работе (⁹), железо реокисляет восстановленный молибден, т. е. появление в системе Mo^{5+} приводит к переходу



Сопоставление в настоящей работе изменения интенсивности сигнала Fe^{3+} с количеством продуктов окисления показывает (табл. 2), что в отсутствие кислорода в газовой фазе восстановление катализатора приводит к накоплению ионов Fe^{2+} . По-видимому, количество ионов Mo^{6+} мало меняется до тех пор, пока значительная часть ионов Fe^{3+} не восстановится до Fe^{2+} . Взаимодействие олефина с катализатором, приводящее к восстановлению ионов Fe^{3+} , может происходить в несколько стадий или одну стадию. В настоящее время нет достаточных данных, чтобы детализировать этот процесс. Поскольку оказывается восстановленным ион железа, реокисление катализатора должно происходить на ионах Fe^{2+} , т. е. связывание кислорода происходит в местах, отличных от тех, на которых связывается олефин. Таким образом, взаимодействие между компонентами катализатора приводит к разделению функций между катионами, определяя механизм восстановле-

ния и реокисления катализатора. Степень участия второго катиона в восстановлении катализатора, а следовательно и в реокислении, должна влиять на величину его каталитической активности.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
16 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, **11**, 374 (1970). ² Э. А. Мамедов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, **10**, 852 (1969). ³ В. П. Шукин, С. А. Веньяминов, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, **12**, 621 (1971). ⁴ В. М. Мاستихин, Г. М. Полякова и др., Кинетика и катализ, **11**, 1463 (1970). ⁵ Г. К. Боресков, Г. Д. Коловертнов и др., Кинетика и катализ, **7**, 144 (1966). ⁶ J. M. Peacock, M. J. Sharp et al., J. Catal., **15**, 379 (1969). ⁷ А. А. Фирсова, Н. Н. Хованская и др., Кинетика и катализ, **12**, 792 (1971); И. П. Суздалев, А. А. Фирсова и др., ДАН, **204**, 408 (1972). ⁸ A. Popescu, A. Szabo, D. Arnold, Rev. roum. chim., **16**, 1885 (1971). ⁹ J. Matsuura, G. C. A. Scuit, J. Catal., **20**, 19 (1971). ¹⁰ J. Novaková, P. Jirů, V. Zavadil, J. Catal., **17**, 93 (1970); **21**, 143 (1971).