

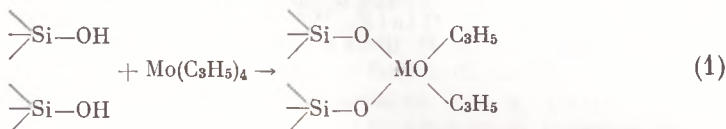
УДК 541.128,13

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

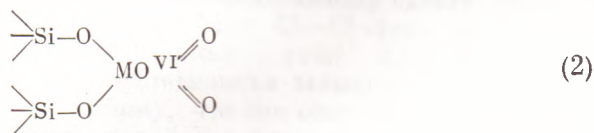
О. Н. КИМХАЙ, Б. Н. КУЗНЕЦОВ, Ю. И. ЕРМАКОВ,
академик Г. К. БОРЕСКОВ

ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА НАНЕСЕННЫХ МОЛИБДЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ТЕТРАКИС- π -АЛЛИЛМОЛИБДЕНА С СИЛИКАГЕЛЕМ

Применение металлоорганических соединений переходных металлов (в частности π -аллильных комплексов) является удобным методом получения нанесенных катализаторов, содержащих изолированные ионы на поверхности носителей (¹⁻³). При использовании для приготовления молибденовых катализаторов тетракис- π -аллилмолибдена взаимодействие его с силикагелем протекает в основном по схеме (⁴):



При окислении поверхностного комплекса (1) образуются поверхностные соединения шестивалентного молибдена, имеющие состав:



В данной работе приводятся результаты измерения каталитической активности нанесенных молибденовых катализаторов, полученных с применением тетракис- π -аллилмолибдена, в реакции окисления водорода.

Для приготовления катализаторов силикагель (поверхность 250 м²/г, температура дегидратации 400° С) обрабатывался раствором $\text{Mo}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4$ в пентане в условиях, исключающих контакт с воздухом. Полученный катализатор, содержащий поверхностные комплексы (1), окислялся в токе кислорода при температуре $\geq 300^\circ$. Предварительными опытами было установлено, что изменение температуры окисления образцов кислородом в интервале 300–450° не влияло на их каталитическую активность. Содержание молибдена в катализаторах варьировалось от 0,4 до 5 вес. %.

Для сопоставления испытывалась также каталитическая активность образцов, приготовленных традиционными методами — пропиткой силикагеля молибдатов аммония (ниже эти катализаторы называются стандартными). После сушки стандартные образцы прокаливались в токе кислорода при 500°.

Каталитическая активность в реакции окисления водорода измерялась в проточно-циркуляционной установке в избытке кислорода при общем давлении смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ равном атмосферному. Содержание водорода в смеси варьировалось от 0,1 до 3,3 об. %. Путем варьирования размера частиц катализатора было показано, что на зернах размером 0,25–0,5 мм реакция протекает в кинетической области в интервале температур 100–450°. Кинетические измерения проводились на образцах, активность которых доводилась до стационарной. По данным скорости реакции рассчитывалась атомная каталитическая активность (а.к.а.), т.е. активность, отнесенная

к 1 иону молибдена в катализаторе. В табл. 1 приведены данные об а.к.а. катализаторов, приготовленных взаимодействием $\text{Mo}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ с SiO_2 , измененные при различных температурах.

Катализаторы, приготовленные через $\text{Mo}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4$, активны в окислении водорода уже при 100° . Порядок реакции по водороду на исследованных образцах был близок к двум в интервале температур $100\text{--}300^\circ$. Повы-

Таблица 1

Данные по активности молибденовых катализаторов, приготовленных взаимодействием $\text{Mo}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ с SiO_2 , в реакции окисления водорода (стационарная концентрация водорода 1 об.%)

Содержание Мо в катализаторе, вес. %	Т-ра реакции, $^\circ\text{C}$	А.к.а. $\cdot 10^3$, молек O_2 /ион Мо-сек	Порядок реакции по водороду	Содержание Мо в катализаторе, вес. %	Т-ра реакции, $^\circ\text{C}$	А.к.а. $\cdot 10^3$, молек O_2 /ион Мо-сек	Порядок реакции по водороду
0,4	200	1,1	—	5,0	250	2,34	1,9
	250	1,74	—		300	2,88	1,8
	300	4,57	—		350	5,5	1,6
	350	10	—		400	12,9	1,3
	400	21,9	—		450	32,4	—
1,0	100	0,3	1,9		200	2,5	2,0
	125	0,83	—		300	2,57	2,0
	150	1,2	1,9		350	4,46	—
	175	1,41	—		400	18,6	1,6
	200	1,9	—				

шение температуры реакции до $350\text{--}450^\circ$ приводило к некоторому снижению порядка реакции.

Температурная зависимость скорости реакции окисления водорода приведена на рис. 1. В области температур $100\text{--}300^\circ$ энергия активации реакции для образцов, содержащих 0,4 и 1% Мо, была близка и составляла $4\text{--}5$ ккал/моль; в области высоких температур энергия активации составляла ~ 12 ккал/моль для образца, содержащего 0,4 вес. % Мо, и 18 ккал/моль для образца, содержащего 1 вес. % Мо.

В пределах воспроизводимости эксперимента величину а.к.а. можно считать независимой от содержания молибдена в катализаторе (см. табл. 1).

Стандартный молибденовый катализатор, так же как и массивная окись молибдена, обладал измеримой каталитической активностью лишь при 450° и выше. А.к.а. стандартных образцов была на несколько порядков ниже а.к.а. катализаторов, полученных с применением $\text{Mo}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$. Из приведенных на рис. 2 данных следует, что а.к.а. катализатора, приготовленного взаимодействием $\text{Mo}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4$ с SiO_2 , при температуре реакции 100° может быть выше, чем а.к.а. стандартного молибденового катализатора при 500° . Порядок реакции по водороду в случае стандартного молибденового катализатора близок к единице при $450\text{--}500^\circ$.

Полученные данные показывают, что каталитические свойства образцов, содержащих поверхностные комплексы шестивалентного молибдена (см. (2)), резко отличаются от свойств стандартных катализаторов, содержащих микрофазу окиси молибдена. Различие в активности образцов и различие кинетических параметров реакции может указывать на различие в механизме окисления водорода на этих катализаторах. На стандартных катализаторах реакция протекает по стадийному (окислительно-восстановительному) механизму, так как при $450\text{--}500^\circ$ кислород катализатора становится достаточно подвижным. Высокая активность катализаторов, полученных через $\text{Mo}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$, связана, вероятно, с протеканием реакции по

-«ассоциативному» (нестадийному) механизму в координационной сфере иона молибдена.

Наличие порядка реакции по водороду, близкого к двум, может указывать на участие в лимитирующем акте реакции молекулярной формы кислорода. Снижение порядка реакции по водороду, которое наблюдается в области высоких температур, и повышение энергии активации реакции может свидетельствовать о постепенном переходе от ассоциативного к

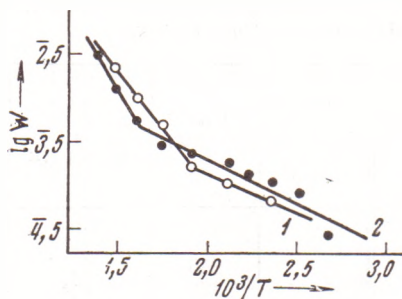


Рис. 1

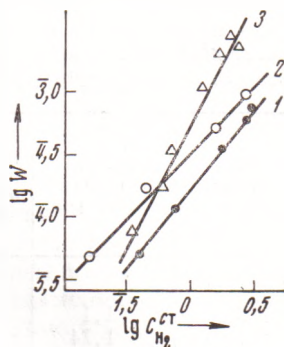


Рис. 2

Рис. 1. Аррениусовская зависимость скорости реакции окисления водорода на катализаторах, приготовленных взаимодействием $\text{Mo}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ с SiO_2 . 1 — 0,4 вес. % Mo; 2 — 1 вес. % Mo

Рис. 2. Зависимость скорости реакции окисления водорода (молек. O_2 /ион Mo·сек) от стационарной концентрации водорода ($\lg c_{\text{H}_2}^{\text{ст}}$). 1 — 5,3 вес. % Mo стандартный катализатор, температура реакции 450°; 2 — то же, 500°, 3 — 1 вес. % Mo, получен через $\text{Mo}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$, 100°

окислительно-восстановительному механизму реакции с ростом температуры вследствие повышения подвижности кислорода катализатора. Снижение порядка реакции по водороду может быть также и следствием того, что с повышением температуры возрастает доля диссоциативно адсорбированного кислорода, участвующего в реакции окисления водорода наряду с молекулярно адсорбированным кислородом.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
15 VIII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. И. Ермаков, А. М. Лазуткин и др., Кинетика и катализ, 13, 1422 (1972). ² Ю. И. Ермаков, Б. Н. Кузнецов, ДАН, 207, № 3, 644 (1972). ³ Ю. И. Ермаков, Б. Н. Кузнецов, В. Л. Кузнецов, Кинетика и катализ, 14, № 4 (1973). ⁴ Ю. И. Ермаков, Б. Н. Кузнецов, Доклад, представленный на 2-й Советско-Японский семинар по катализу, октябрь, 1973.