

УДК 541.128.13

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН АзербССР М. А. ДАЛИН, Н. А. МАНГАСАРЯН,
Б. Р. СЕРЕБРЯКОВ, В. Л. МЕХТИЕВА, А. Е. ПОРЯНСКИЙ, К. М. МЕХТИЕВ

ГЕНЕЗИС МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА

Молибдаты висмута (фосформолибдаты) являются наиболее широко распространенными катализаторами процесса окислительного аммонолиза пропилена в акрилонитрил. Хотя в последнее время появились сообщения об использовании в этом процессе катализатора на основе урана (¹), известно, что висмут-молибденовые катализаторы используются при

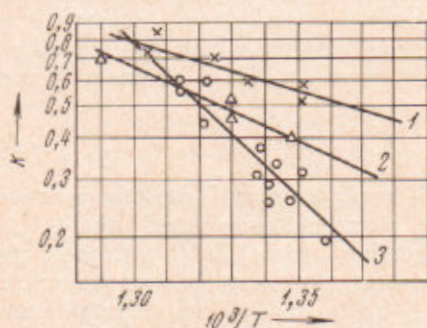


Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции от температуры $lg k - 10^3/T$: 1 — исходный катализатор, 2 — после 150 час., 3 — после 900 час. контактирования

производстве акрилонитрила из пропилена (^{2, 3}). Помимо синтеза акрилонитрила, над висмут-молибденовыми катализаторами с высокой эффективностью протекают реакции окисления пропилена в акролеин, изобутилена в метакрилонитрил (⁴), окислительного дегидрирования *n*-бутиленов (⁵), изоамиленов (⁶) и других, более высокомолекулярных олефинов. Поэтому всестороннее исследование висмут-молибденовых катализаторов представляет большой теоретический и практический интерес.

Одним из свойств висмут-молибденовых катализаторов, определяющих их высокую эффективность и техническую ценность, является способность работать длительное время без снижения активности (²). Однако стабильная активность молибдатов висмута сохраняется при выполнении определенных условий во время эксплуатации. Одним из них является поддержание парциального давления кислорода над поверхностью катализатора выше некоторой критической величины (^{7, 8}). Нарушение этого условия приводит к спаду активности катализатора, которая легко восстанавливается после окислительной регенерации его воздухом при температуре 500—520° С или за счет увеличения мольного отношения кислорода к олефину в реагирующей смеси (⁹).

Необратимую потерю активности висмут-молибденового катализатора отмечали Адамс с сотрудниками (⁵), осуществляя реакцию окислительного дегидрирования бутиленов при —500° С. Наблюдаемое явление было названо ими «структурным коллапсом» катализатора.

Настоящая работа посвящена изучению превращений, претерпеваемых висмут-молибденовыми катализаторами при длительной эксплуатации в стационарном режиме в процессе окислительного аммонолиза пропилена. Использованные трегерные катализаторы готовили пропиткой модифицированного силикатного носителя ($S_{уд} \sim 40 \text{ м}^2/\text{г}$, $r_{ср} \sim 200 \text{ \AA}$) по методике, описанной в (¹⁰). Активность катализаторов определяли на проточных лабораторных установках интегрального типа. Оценку их стабильности проводили по результатам измерений активности проб ката-

лизаторов, отобранных из опытного реактора с кипящим слоем. Схема опытной установки и контроль процесса на ней описаны ранее (¹¹). Результаты опытов по определению активности образцов катализаторов, проработавших разное время в опытном реакторе при постоянной температуре 470°, представлены на рис. 1. Константы скорости брутто-превращения пропилена вычислялись по уравнению первого порядка по пропилену, описывающему скорость реакции о.а.п. на висмут-молибденовых катализаторах (⁷).

Как видно из рис. 1, продолжительная работа катализатора сопровождается спадом его активности и ростом энергии активации реакции, при этом четко выражен компенсационный эффект (рис. 2). Ранее исследованием системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$, выполненным в основном методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализа, было установлено (⁸), что в области отношений $\text{Bi} : \text{Mo}$ от 0,4 до 2,0 могут существовать соединения следующего стехиометрического состава: $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3(\gamma)$,

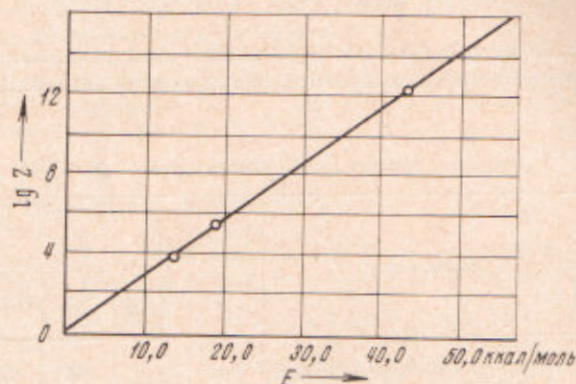


Рис. 2. Связь предэкспоненциального множителя и энергии активации на катализаторах, проработавших разное время

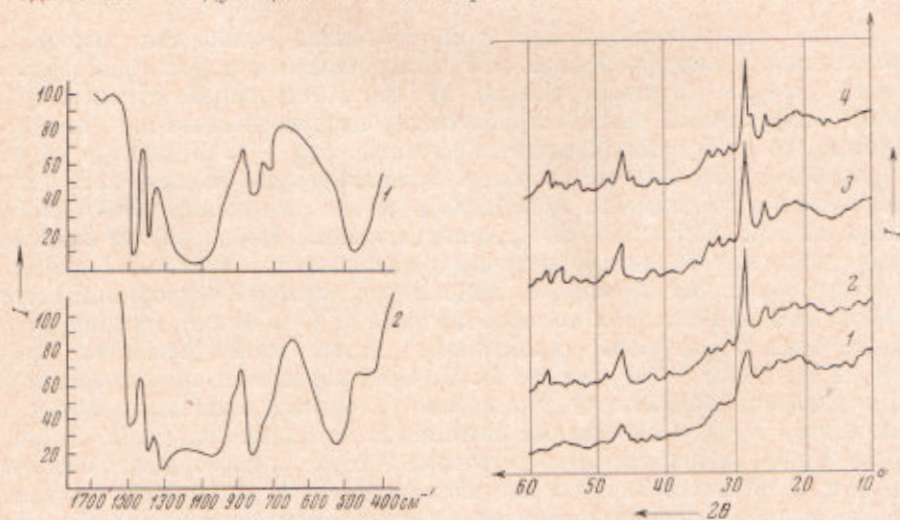


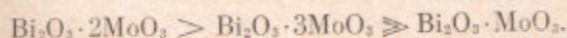
Рис. 3

Рис. 3. И.-к. спектрограммы образцов $\text{Bi} - \text{Mo}$ -катализаторов: 1 — исходного; 2 — после 900 час. контактирования

Рис. 4

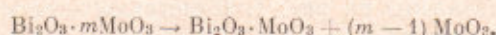
Рис. 4. Дифрактограммы $\text{Bi} - \text{Mo}$ -катализаторов, проработавших разное время: 1—3 — обозначения те же, что на рис. 1, 4 — катализатор, проработавший в интервале 900—1200 час. при 500° С

$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3(\beta)$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3(\alpha)$. По данным (¹²), удельная активность этих соединений в реакции окислительного аммонолиза пропилена снижается в ряду:



Из сопоставления дифрактограмм испытанных образцов катализаторов (рис. 3) очевидно, что фазовый состав их за время работы существенно

изменился: «активные» молибдаты висмута (α - и β -фазы, содержащиеся в исходном образце) перешли в малоактивную γ -модификацию. Наблюдаемые превращения молибдатов висмута стехиометрически описываются уравнениями:



В результате исследований было установлено, что образование γ -фазы при работе катализатора связано исключительно с воздействием реакцион-

Таблица 1

Мольное соотношение компонентов $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{NH}_3 : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1,2 : 2,4 : 2,5$

№№ п.п.	Катализатор *	T, °C	Продолж. контакта, сек.	Конверсия C_3H_6 , %	Распределение прореагировавшего C_3H_6 , вес. %				Константа скорости реакции, сек. ⁻¹
					$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$	HCN	CH_3CN	CO_2	
1	После 1200 час. контактирования	500	1,4	36	57	9,3	10,8	15,0	0,33
		503	1,5	39	53	9,9	12,2	11,4	0,33
2	После 900 час. контактирования	480	1,6	45,3	68,5	7,3	6,4	13,3	0,38
		485	1,5	48,0	72,0	7,2	7,0	9,3	0,44
3	После 150 час. контактирования	485	1,7	65,5	67,0	8,3	5,7	9,8	0,61
		490	1,7	66,9	75,0	3,8	4,0	12,8	0,64
4	Катализатор исходного состава	477	1,5	17,0	56,3	1,9	4,1	21,4	0,14

* Исходный состав активной массы у катализаторов №№ 1—3 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{MoO}_3$; № 4 — акт. масса $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$.

ной среды. Отщепляющаяся при этом трехокись молибдена находится первоначально в аморфной фазе. Об этом свидетельствует постоянство валового состава активной массы, не соответствующей стехиометрии γ -фазы, обнаруженной рентгенографически, а также данные и.к. анализа отработанного висмут-молибденового катализатора (13). В спектре образца, проработавшего 900 час., удалось зафиксировать полосу 1290 см^{-1} , относящуюся к валентным колебаниям $\nu_{\text{Bi}=\text{O}}$ соединения $(\text{BiO})_2\text{MoO}_4$, а также полосы (530 и 835 см^{-1}), принадлежащие MoO_3 (рис. 3, 2). Указанных полос нет в спектре исходного катализатора (рис. 3, 1). Лишь при исследовании тех образцов катализаторов, которые подвергались контактированию при высоких температурах (500°C и выше) на дифрактограммах были обнаружены характерные линии, принадлежащие MoO_3 ($2\theta = 12^\circ 50', 26^\circ 40', 27^\circ 15'$, рис. 4, 4). По всей видимости, повышение температуры контактирования содействовало ускорению процесса кристаллизации частиц MoO_3 . Сопоставляя активность катализатора (табл. 1, опыты №№ 2 и 4), проработавшего в течение 900 час. и состоящего, согласно данным и.к. фазового анализа, из раствора MoO_3 в $(\text{BiO})_2\text{MoO}_4$ и катализатора, исходный состав активной массы которого соответствовал γ -фазе, можно сделать вывод: спад активности катализатора не обусловлен только превращением исходных α - и β -модификаций молибдатов висмута в малоактивную γ -модификацию. Помимо α - и β -модификаций, каталитически активным является еще и твердый раствор MoO_3 в γ -фазе, причем активность работающего катализатора, вероятно, определяется степенью дисперсности MoO_3 , снижающейся во время эксплуатации катализатора. Об этом косвенно может свидетельствовать тот факт, что образцы катализаторов, проработавшие соответственно 150 и 900 час., характеризующиеся идентичными дифрактограммами (рис. 4, 2, 3), различаются по активности (табл. 1, №№ 2 и 3). Эксплуатация катализатора в области температур 500° и выше приводит к укрупнению кристаллов MoO_3 до размеров, фиксируемых рентгенографически (рис. 4, 4). Нарушение однородности

твердого раствора MoO_3 , связанное с укрупнением частиц MoO_3 , приводит к проявлению индивидуальных каталитических свойств соединений $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ и MoO_3 . Об этом свидетельствует рост энергии активации при продолжительном контактировании, а также наблюдаемое изменение избирательности катализаторов, характеризующееся сдвигом в сторону образования продуктов деструкции глубокого окисления: HCN , CH_3CN и CO_2 , что свойственно окисно-молибденовым системам (¹⁴).

Всесоюзный научно-исследовательский
технологический институт по получению
и переработке низкомолекулярных олефинов
Баку

Поступило
23 XI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Chemical Eng., 74, 15, 185 (1967). ² F. Veatch, I. L. Callahan et al., Petroleum Refiner, 41, 11, 187 (1962). ³ F. Veatch, I. L. Callahan et al., Petroleum Refiner, 42, 11, 139 (1963). ⁴ Chemical Age, 96, 12, 2470, 891 (1966). ⁵ C. R. Adams, H. H. Voge et al., J. Catalysis, 3, 379 (1964). ⁶ C. R. Adams, Prepr. Proc. III Intern. Congress Catalys, Amsterdam, № 1/5, 9 (1964). ⁷ М. А. Далин, В. В. Лобкина и др., ДАН, 145, № 5, 1082 (1962). ⁸ А. И. Гельбштейн, Докторская диссертация, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1965. ⁹ F. Veatch, Petroleum Refiner, 44, 11, 137 (1962). ¹⁰ Б. Р. Серебряков, Н. А. Мангасарян и др., Нефтехимия, 8, № 5 (1968). ¹¹ М. А. Далин, Б. Р. Серебряков и др., Азерб. хим. журн., 4, 23 (1965). ¹² И. К. Колчин, Кандидатская диссертация, ИОХ АН СССР, М., 1964. ¹³ А. Е. Портянский, Б. Р. Серебряков и др., Исследование Bi — Mo катализаторов методом инфракрасной спектроскопии, ЦСИФ, свидетельство о депонировании № 51 от 18/IX — 1968. ¹⁴ А. И. Гельбштейн, С. С. Строева и др., Научные основы подбора катализаторов, Новосибирск, 1964, стр. 201.