Доклады Академии наук СССР
1972. Том 205, № 3

УДК 541.128.13

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Г. АНШИЦ, В. Д. СОКОЛОВСКИЙ, академик Г. К. БОРЕСКОВ,
З. Г. ОСИПОВА

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ВОДЫ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА НА ЗАКИСИ МЕДИ

Давно замечено, что введение водяного пара в реакционную смесь повышает селективность в реакции окисления пропилена на окисных катализаторах ([1–5]), однако механизм действия воды до настоящего времени не ясен. В ряде работ исследовалось влияние водяного пара на селективность окисномедного катализатора в реакции окисления пропилена в акролеин ([1–4]). В работе ([4]) была детально изучена кинетика окисления пропилена на окисномедном катализаторе в присутствии воды и получены кинетические уравнения для реакций полного и парциального окисления, учитывающие изменение концентрации воды в реакционной смеси. На основании полученных кинетических данных авторы ([4]) предположили, что влияние воды связано с торможением ею реакции доокисления акролеина.

Таблица 1

Состав смеси	$W_{CO_2}\cdot 10^{-10}$	$W_{C_3H_4}\cdot 10^{-10}$	ε, %
	молек/см²·сек		
А. Влияние H_2O на стационарную активность и селективность катализатора			
C_3H_6—O_2—H_2O	47	6,5	30
C_3H_6—O_2	163	1,4	3
Б. Взаимодействие смесей различного состава с катализатором, стационарным к 3-компонентной смеси			
C_3H_6—O_2—H_2O	47	6,5	30
C_3H_6—O_2	56	1,5	7,5
C_3H_6—H_2O	14	1,1	19

$P_{C_3H_6} = 0{,}045$ тор; $P_{O_2} = 0{,}18$ тор;
$P_{H_2O} = 0{,}35$ тор; $T = 200°$ С

Новая точка зрения на механизм действия воды была выдвинута в недавно выполненной работе Моро-ока ([5]). Автор на ряде катализаторов исследовал переход изотопной метки O^{18} из воды в продукты реакции окисления пропилена — в ацетон и акролеин. На основании полученных данных автор приходит к выводу, что вода непосредственно участвует в образовании ацетона на $SnO_2 - MoO_3$ и акролеина на палладированном угле. По аналогии с биохимическими процессами автор предлагает схему образования продуктов путем гидроокисления олефина: в образовании акролеина на исследованных окислах вода не участвует. Следует отметить, что приведенные изотопные исследования не могут служить однозначным доказательством высказанной автором ([5]) точки зрения, так как в работе не учитывалась возможность быстрого обмена изотопом O^{18} между водой и катализатором.

В настоящей работе кинетическими методами исследован механизм действия воды в реакции окисления пропилена на закиси меди.

Исследование проводилось в вакуумной статической установке с непрерывным масс-спектрометрическим анализом состава реакционной смеси. В работе использовалась реактивная закись меди марки ч.д.а. с содержанием Cu_2O не менее 96%. Величина удельной поверхности составляла 0,31 м²/г. Кислород получали термическим разложением в вакууме перманганата калия марки х.ч. с последующей осушкой в ловушке, охлажденной жидким азотом. Пропилен использовался хроматографически

чистый, с содержанием основного вещества не менее 99,7%. Водяной пар дозировали из охлаждаемой до определенной температуры ампулы. Воду предварительно обезгаживали многократным перемораживанием под вакуумом. Давление паров воды измерялось дибутилфталатным манометром.

Методика экспериментов заключалась в следующем. Образец закиси меди загружали в реактор и тренировали в вакууме при 250° в течение 4 час. Затем образец доводили до стационарного состояния при 200° многократными впусками реакционной смеси $C_3H_6 : O_2 = 1 : 4{,}5$ с общим давлением 0,22 тор. Для ускорения достижения стационарного состояния образец предварительно обрабатывали при 250° реакционной смесью $C_3H_6 : O_2 = 1 : 3{,}3$ с $P_{общ} = 0{,}64$ тор. После достижения стационарного состояния при 200° производилось измерение скоростей полного и парциального окисления. Затем катализатор многократно обрабатывался тройной реакционной смесью $C_3H_6 - O_2 - H_2O$, содержащей 0,35 тор воды, до достижения стационарного состояния по отношению к этой смеси, и снова измерялись скорости полного и парциального окисления. В отдельных экспериментах на стационарный по отношению к тройной смеси катализатор производился напуск двухкомпонентной смеси. При этом, чтобы избежать нарушения стационарного состояния катализатора, перед впуском двухкомпонентной смеси реактор откачивался минимальное время (~ 5 мин.), и каждый впуск двухкомпонентной смеси производился после нескольких напусков тройной смеси.

Результаты и обсуждение. Исследование влияния воды на стационарную активность и селективность закиси меди проводилось при 200° и составе реакционной смеси $C_3H_6 : O_2 = 1 : 4{,}5$ с общим давлением 0,22 тор. В случае трехкомпонентной смеси к этому составу добавлялись 0,35 тор воды. Полученные данные, представленные в табл. 1*А*, показывают, что вода действительно резко повышает селективность процесса, причем это повышение происходит как из-за снижения скорости полного окисления, так и вследствие увеличения скорости парциального окисления. Общая скорость окисления при этом снижается $\sim$ в 2,5 раза.

На рис. 1 приведено изменение парциального давления акролеина в реакторе во время опыта для водной (кривая *1*) и безводной (кривая *2*) смеси. Из этих кривых видно, что вода резко увеличивает скорость накопления акролеина. Вместе с тем скорость расходования акролеина в присутствии воды по крайней мере не уменьшается, если даже припять, что

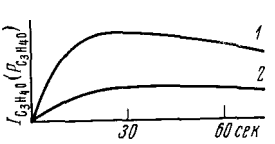

Рис. 1. Изменение парциального давления акролеина в реакторе в процессе опыта (*I* — интенсивность 56-й массы). *1* — смесь $C_3H_6 - O_2 - H_2O$; *2* — смесь $C_3H_6 - O_2$

реакция доокисления имеет первый порядок по акролеину. Таким образом, из приведенных данных видно, что эффект влияния воды нельзя свести к торможению последовательного доокисления продукта. Можно было предположить, что действие воды сводится к изменению стационарного состояния поверхности катализатора. При этом участки поверхности, на которых ранее шло полное окисление, начинают вести парциальное окисление пропилена.

Для проверки этого предположения были проделаны следующие эксперименты. После измерения скоростей образования CO_2 и акролеина в смеси $C_3H_6 - O_2 - H_2O$ на стационарный, по отношению к этой смеси, катализатор напускалась двухкомпонентная смесь $C_3H_6 - O_2$. Скорости образования двуокиси углерода и акролеина приведены в табл. 1Б. Сравнение данных табл. 1А и Б показывает, что вода действительно изменяет состояние поверхности катализатора, однако это модифицирующее действие приводит только к отравлению поверхности в отношении реакций полного

окисления. Скорость же реакции парциального окисления остается практически такой же, как и на катализаторе, стационарном по отношению к двухкомпонентной смеси.

Представляло интерес выяснить, не является ли наблюдаемое увеличение скорости образования акролеина в смеси $C_3H_6 - O_2 - H_2O$ следствием непосредственного гидроокисления пропилена водой, аналогично предлагаемому Моро-ока для реакции окисления пропилена в ацетон. Для этого на катализатор, стационарный по отношению к смеси $C_3H_6 - O_2 - H_2O$ производился напуск двухкомпонентной смеси $C_3H_6 - H_2O$ и измерялись скорости образования CO_2 и акролеина (табл. 1Б). Полученные данные показывают, что вклад простого гидроокисления в наблюдаемую в трехкомпонентной смеси скорость реакции невелик. Более того, даже сумма скоростей образования акролеина в смесях $C_3H_6 - O_2$ и $C_3H_6 - H_2O$ значительно меньше скорости парциального окисления в трехкомпонентной смеси. Следовательно, при окислении пропилена в трехкомпонентной смеси в промежуточное соединение в реакции образования акролеина одновременно входят и кислород и вода.

Таким образом, проведенное исследование позволяет сделать вывод, что в реакции окисления пропилена на закиси меди увеличение избирательности при введении воды в реакционную смесь связано, с одной стороны, с уменьшением скорости полного окисления за счет изменения состояния поверхности катализатора, с другой — с увеличением скорости парциального окисления в результате появления нового механизма образования акролеина, включающего взаимодействие пропилена с водой и кислородом.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
17 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Г. Полковникова, Б. Д. Кружалов и др., Кинетика и катализ, **3**, 252 (1962). [2] А. М. Гарниш, Л. М. Шафранский и др., Кинетика и катализ, **3**, 257 (1962). [3] Е. Н. Попова, Я. Б. Гороховатский, ДАН, **145**, № 3, 570 (1962). [4] Я. Б. Гороховатский, Е. Н. Попова, Кинетика и катализ, **5**, 134 (1964). [5] Й. Моро-ока, Первый советско-японский семинар по катализу, препринт 5, Новосибирск, 1971.