

А. И. ГЕЛЬБШТЕЙН, Ю. А. МИЩЕНКО, П. П. НЕЧИПОРУК,  
Н. Д. ГОЛЬДШТЕЙН

**ОБ УЧАСТИИ КИСЛОРОДА ОБЪЕМА РЕШЕТКИ  
И РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ ПОВЕРХНОСТНОГО КИСЛОРОДА  
ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ ПАРЦИАЛЬНОГО  
И ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ**

*(Представлено академиком Я. М. Колотыркиным 2 IV 1974)*

Использование изотопа  $O^{18}$  может дать важную информацию о механизме катализа реакций окисления и, как показано ниже, позволяет выявить образование разных форм кислорода на поверхности окисных катализаторов, их влияние на избирательность окисления, а также участие кислорода объема решетки катализаторов в формировании состояния их поверхности. Это иллюстрируется результатами изучения характера распределения изотопа  $O^{18}$  в продуктах окисления пропилена и акролеина меченым кислородом на железосурьмяном (К-1) и висмутмолибденовом (К-2) окисных катализаторах с атомным отношением  $Fe/Sb=1/2$  и  $Bi/Mo=1$  соответственно.

Реакцию изучали при  $400^\circ C$  в циркуляционно-статической установке при начальных давлениях пропилена 1–2 тор и примерно втрое больших давлениях кислорода, содержавшего 52 ат. %  $O^{18}$ . При степени превращения пропилена 0,3–0,5 реакционную смесь быстро удаляли откачкой из циркуляционного контура и вновь напускали в него смесь исходного состава и т. д. Анализ изотопного состава кислорода в продуктах реакции осуществляли масс-спектрометрически. Предварительно катализаторы тренировали 2 часа при  $400^\circ$  и  $P < 10^{-4}$  тор, затем 4 часа в кислороде при  $500^\circ$  и давлении, равном начальному давлению  $O_2$  в опыте.

Для окисления пропилена в нестационарных условиях катализа характерен заметный расход кислорода катализаторов, приводящий к их частичному восстановлению: у К-1 он эквивалентен удалению примерно двух, а у К-2 — примерно одного монослоя кислорода ( $\sim 10^{19}$  ат/м<sup>2</sup>). Прекращение восстановления катализаторов определялось по совпадению в последовательных циклах окисления количества израсходованного  $O_2$  газовой фазы с количеством кислорода, содержавшимся в продуктах окисления. Достижение такого состояния характеризовалось также постоянством начальных скоростей и избирательности образования  $C_3H_4O$  и  $CO_2$ . Для краткости будем называть такое состояние катализаторов квазистационарным.

В нестационарных условиях катализа продуктами окисления пропилена на К-1 и К-2 являлись акролеин,  $CO_2$  и  $H_2O$ . На К-1 в небольших количествах появлялась также  $CO$  (рис. 1). Хотя окисление велось богатым по  $O^{18}$  молекулярным кислородом, изотоп  $O^{18}$  содержался лишь в очень малой части  $CO_2$  в виде молекул  $CO^{16}O^{18}$  (рис. 1). Естественно принять, что отсутствие  $O^{18}$  в продуктах реакции в нестационарных условиях катализа связано с участием в окислении  $C_3H_6$  кислорода поверхности катализаторов, имевшего природный изотопный состав.

Для выявления роли разных форм кислорода при окислении  $C_3H_6$  в квазистационарных условиях катализа последние достигались с использованием смеси  $C_3H_6 + O_2^{18}$ . Лишь после этого смесь быстро заменяли на со-

державшую  $O^{18}$  с тем же соотношением реагентов. Таким образом катализаторы и в квазистационарных условиях имели в начальный период природный изотопный состав по кислороду.

При достижении квазистационарных условий увеличивается выход акролеина (65–70% у К-1 и ~60% у К-2). Окисление  $C_3H_6$  на обоих катализаторах происходило по параллельно-последовательной схеме: образование  $CO_2$  протекало и при вымораживании акролеина в цикле ( $-110^\circ$ ), при этом доля  $CO_2$ , образующейся по параллельному пути, составляла для К-1 40%, а для К-2 — 80%; образование  $CO$ , наблюдавшееся на К-1, прекращалось при вымораживании акролеина, т. е. оно было связано с его доокислением.

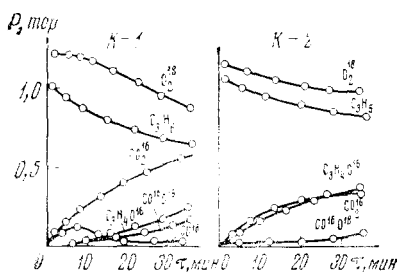


Рис. 1. Окисление пропилена молекулярным кислородом, меченым изотопом  $O^{18}$

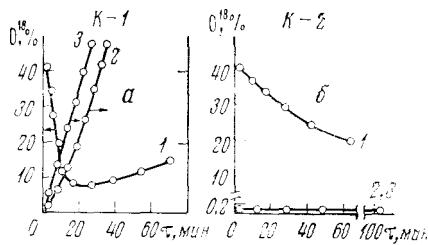


Рис. 2. Кинетика изменения содержания  $O^{18}$  в продуктах окисления пропилена и акролеина

Образующаяся в условиях вымораживания акролеина  $CO_2$  отличалась повышенным содержанием  $O^{18}$ , которое уменьшалось в ходе опыта: на К-2 сравнительно медленно (рис. 2б, 1), а на К-1 весьма быстро, однако с последующим его увеличением (рис. 2а, 1). Изучение кинетики гетерообмена кислорода  $CO_2^{18}$  с кислородом катализаторов в условиях окисления  $C_3H_6$  показало, что скорость обмена значительно превосходит скорость образования  $CO_2$ ; именно с этим связано наблюдавшееся уменьшение содержания  $O^{18}$  в  $CO_2$  во времени. Было также установлено, что гетерообмен между  $O_2$  и катализаторами, а также между  $O_2$  и  $CO_2$  в условиях окисления  $C_3H_6$  не протекает. Поэтому образование  $CO_2$  с высоким содержанием  $O^{18}$  при использовании катализаторов с природным изотопным составом кислорода свидетельствует о том, что в глубоком окислении  $C_3H_6$  участвует кислород, адсорбированный в форме, отличной от кислорода решетки. Эта реакция происходит, очевидно, по ассоциативному (слитному) механизму (1).

Акролеин, образующийся на К-2, длительное время не содержит  $O^{18}$  даже в квазистационарных условиях реакции (рис. 2б, 2). На К-1 отсутствие  $O^{18}$  в  $C_3H_4O$  наблюдается лишь в самый начальный период (рис. 2а, 2). Поскольку обмен кислорода акролеина с кислородом катализаторов маловероятен, низкое начальное содержание  $O^{18}$  в  $C_3H_4O$  при высоком его содержании в  $O_2$  указывает на то, что образование акролеина на К-1 и К-2 происходит путем взаимодействия  $C_3H_6$  с формой кислорода, неотличимой от решеточного кислорода этих катализаторов. То же самое можно, очевидно, сказать и о  $CO_2$ , образующейся при доокислении  $C_3H_4O$  на К-1 и К-2 в отсутствие пропилена, — в этом случае наблюдается такой же характер изменения содержания  $O^{18}$  в  $CO_2$  во времени (рис. 2, 3), а скорости гетерообмена кислорода  $CO_2$  в начальный период малы из-за низких давлений  $CO_2$ . Участие в образовании акролеина и в его доокислении при отсутствии пропилена формы кислорода, неотличимой от решеточной, свидетельствует о протекании этих реакций на К-1 и К-2 по стадийному механизму.

Совокупность полученных данных позволяет не только судить об участии разных форм поверхностного кислорода в образовании различных

продуктов, но и оценить степень участия кислорода объема решетки катализаторов в процессах, протекающих на поверхности.

Окисление пропилена тяжелым кислородом должно приводить к обогащению катализатора изотопом  $O^{18}$  в результате его реокисления меченым  $O_2$  при протекании реакции по стадийному механизму, а также за счет его обмена с кислородом  $CO_2^{18}$  и  $H_2O^{18}$  (2), образующихся по ассоциативному механизму. О таком обогащении можно судить по кинетике накопления  $O^{18}$  в продуктах реакции, образующихся с участием кислорода решетки. Таким продуктом в данном случае является акролеин.

Появление метки в акролеине на К-2 происходит лишь после перехода кислорода катализатора в продукты реакции в количестве, эквивалентном многим десяткам монослоев. Это означает, что для К-2 характерны высокие скорости диффузионного подвода ионов кислорода ( $r_D$ ) из объема катализатора к его поверхности по сравнению со скоростями образования продуктов по стадийному механизму ( $w$ ), т. е.  $r_D \gg w$ . Только в этом случае будет успевать устанавливаться изотопное равновесие между этими продуктами (акролеином) и значительной частью объема решетки, представляющей собой как бы «работающий слой» катализатора. Соотношение между  $r_D$  и  $w$  будет, очевидно, определять емкость этого слоя, по которой можно судить о подвижности кислорода объема решетки.

Для К-1 увеличение содержания  $O^{18}$  в акролеине происходит значительно быстрее, чем на К-2 (рис. 2а, 2). Это позволяет заключить, что для К-1 емкость «работающего слоя» мала, т. е. основная масса кислорода К-1 отличается низкой подвижностью. Именно поэтому первоначальное уменьшение на К-1 в ходе опыта содержания  $O^{18}$  в  $CO_2$ , образующейся по ассоциативному механизму, затем сменяется его увеличением (рис. 2а, 1).

Расчет материального баланса по  $O^{18}$  показал, что в изученных условиях емкость «работающего слоя» эквивалентна для К-1 примерно 2, а для К-2 — 600 монослоям. Подвижность кислорода объема решетки К-2 можно для этих условий ( $w = 3 \cdot 10^{11}$  молек.  $O_2/cm^2 \cdot сек$ ) приблизительно оценить из соотношения  $r_D \gg w$  величиной  $r_D > 10^{12}$  молек.  $O_2/cm^2 \cdot сек$ .

Естественно ожидать, что степень восстановления поверхности катализаторов, отвечающая их стационарному состоянию, должна зависеть не только от энергии связи поверхностного кислорода, но и от подвижности кислородных ионов решетки и будет тем меньше, чем большей окажется степень участия объема окисла в перераспределении ионов кислорода и кислородных вакансий между поверхностью и этим объемом. В соответствии с установленным характером подвижности объемного кислорода степень участия объема в формировании стационарного состояния поверхности К-1 должна быть незначительной, а для К-2 весьма существенной. Литературные данные о кинетике реакций окисления олефинов на К-1 и К-2 (3-5), характеризующие степень восстановленности их поверхности в стационарных условиях катализа, находятся в соответствии с этим заключением.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова  
Москва

Поступило  
1 IV 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, т. 14, 7 (1973). <sup>2</sup> J. Nováková, J. Jirá, J. Calal., ч. 27, 155 (1972). <sup>3</sup> А. И. Гельбштейн, Ю. М. Бакин и др., Кинетика и катализ, т. 6, 1025 (1965). <sup>4</sup> А. Н. Парфенов, Д. А. Дулин и др., Там же, т. 11, 937 (1970). <sup>5</sup> Г. К. Боресков, С. А. Веняминов, В. П. Щукин, ДАН, т. 192, 831 (1970).