

УДК 541.128+54-44:546.723'776+661.721.1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. И. ПОПОВ, Л. И. АБАУЛИНА, Г. Н. КУСТОВА,
Р. Ф. КЛЕВЦОВА, В. Н. БИБИН, академик Г. К. БОРЕСКОВ

ОБ АКТИВНОМ КОМПОНЕНТЕ ЖЕЛЕЗОМОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД

Известно, что при окислении метанола в формальдегид активны железомолибденовые окисные катализаторы: содержащие избыток MoO_3 по сравнению с $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (¹⁻⁹). Предполагалось следующее: 1) избыток MoO_3 необходим для более полного взаимодействия солей железа и молибдена с образованием нормального молибдата железа, являющегося активным компонентом катализатора (^{2, 9}), а также для поддержания стехиометрического состава поверхности при эксплуатации катализатора, когда происходит унос молибдена (¹⁰); 2) каталитически активным является дефектный молибдат Fe с избытком молибдена (^{8, 11-13}).

В данной работе изучен железомолибденный катализатор путем разделения его на отдельные фазы методом гидротермальной перекристаллизации. Приведены физико-химические характеристики дефектного молибдата железа, представляющего собой, по-видимому, твердый раствор внедрения MoO_3 в молибдат железа. Из сравнения каталитических и физико-химических свойств катализатора и дефектного молибдата железа сделано заключение, что каталитически активным компонентом Fe — Mo-катализатора является дефектный молибдат железа.

Эксперименты проводили с наиболее активным катализатором с атомным отношением $\text{Mo/Fe}=1,75$, полученным по ранее описанной методике (¹⁴). Образец был перекристаллизован при 400°C в автоклаве при давлении до 100 атм с разной степенью заполнения водой. Непосредственным реакционным сосудом служил титановый вкладыш. Продукты перекристаллизации сушили при 100° (отсутствие воды контролировалось и.к. спектрами), фазы отделяли друг от друга под микроскопом вручную. Рентгенограммы фаз снимали на дифрактометрах ДРОН-1 и УРС-50 ИМ в отфильтрованном CuK_α -излучении. И.к. спектры снимали на спектрометрах Perkin Elmer-457 и UR-20 при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Плотность измеряли пикнометрически в толуоле при 25° . Каталитические свойства изучали проточно-циркуляционным (¹⁵) или проточным (¹) методами.

Результаты и обсуждения. Перекристаллизация при 400° независимо от степени заполнения водой дает фазы MoO_3 и «дефектного» молибдата железа с избытком молибдена.

Фаза дефектного молибдата железа внешне очень похожа на нормальный молибдат и характеризуется тем же набором дифракционных линий (¹⁶), но с измененным соотношением интенсивностей. Кроме того, наблюдались новые линии, наиболее интенсивные из которых с $d/n=6,8$ и $2,3$ и линия с $d/n=3,4$ нельзя отнести к индивидуальной фазе MoO_3 (¹⁷), поскольку по данным и.к. спектра MoO_3 присутствует в этой фазе лишь в виде следов. Рентгенограмма дефектной фазы совпадает с рентгенограммой исходного катализатора, прокаленного при 700° и проявляющего наибольшую удельную активность и селективность. Химический анализ дефектного молибдата и нормального показал, что отношение Mo/Fe в первом $1,7\pm 0,1$, во втором — $1,4\pm 0,1$. Плотности дефектного и нормального молибдатов $3,90$ и $3,65\text{ г/см}^3$, соответственно.

И.-к. спектр (рис. 1) дефектного молибдата отличается от нормального наличием интенсивной полосы поглощения $870\text{--}880\text{ см}^{-1}$ в группе полос, ответственных за колебания тетраэдра $(\text{MoO}_4)^{-2}$. Это, вероятно, свидетельствует о наличии в структуре дефектного молибдата тетраэдров $(\text{MoO}_4)^{-2}$

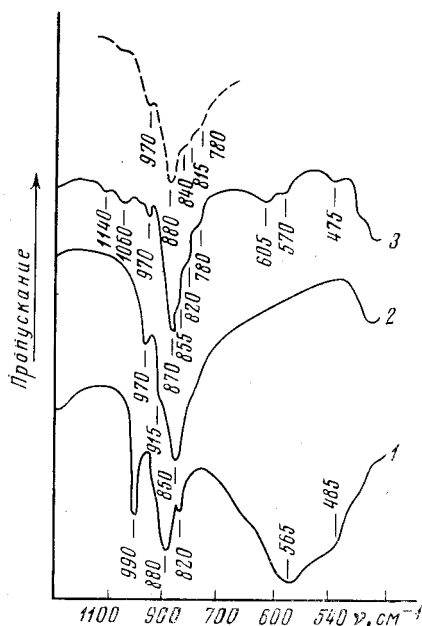


Рис. 1. И.-к. спектры MoO_3 (1), нормального молибдата железа (2), дефектного молибдата железа (3). Сплошные линии — в CsI ; штриховые — в вазелиновом масле

с более короткими расстояниями, чем в нормальном молибдате. Кроме того, в спектре дефектного молибдата при температуре жидкого азота четко наблюдаются полосы в области $500\text{--}600\text{ см}^{-1}$, 475 см^{-1} , 1060 см^{-1} и 1140 см^{-1} . Последние две полосы присущи образцу I и не характерны для образца II. Полоса поглощения в области $500\text{--}600\text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям 6-координированного молибдена $(^{18})$ в структуре молибдата. Эту полосу нельзя отнести к фазе MoO_3 , поскольку отсутствует характерная для нее полоса 990 см^{-1} . Полоса 475 см^{-1} характеризует деформационные связи Mo—O—Mo $(^{19}, ^{20})$, свидетельствующие о наличии в структуре связи Mo -полиэдров. Спектр дефектного молибдата сохранялся при прокаливании образца до 700° . Выше 750° дефектный молибдат превращался в нормальный и MoO_3 .

Вхождение избыточного молибдена в решетку молибдата железа путем замещения ионов железа на ионы молибдена маловероятно, так как теоретический расчет плотности дефектного молибдата в зависимости от способа образования твердого раствора MoO_3 в $\text{Fe}_2\cdot$

$(\text{MoO}_4)_3$ показал, что экспериментальная плотность ($3,90\text{ г/см}^3$) соответствует рентгеновской плотности твердого раствора внедрения двух дополнительных ионов Mo^{6+} на ячейку молибдата Fe ($3,93\text{ г/см}^3$).

Теоретическая плотность твердого раствора замещения MoO_3 в $\text{Fe}_2\cdot$ $(\text{MoO}_4)_3$ равнялась $3,68\text{ г/см}^3$ в случае двух ионов Fe^{3+} на ион Mo^{6+}

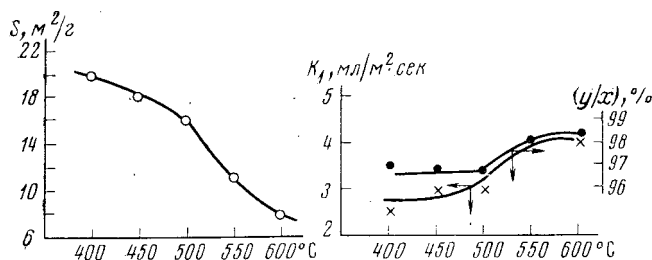


Рис. 2. Влияние температуры прокаливания катализатора с $\text{Mo/Fe}=1,75$ на удельную активность (K_1) и избирательность $(y/x)_{x=\text{const}}$ и на удельную поверхность S . $\tau=4$ часа, температура реакции 275°

с образованием катионной вакансии и $3,80\text{ г/см}^3$ в случае замещения 2 ионов Fe^{3+} на два иона Mo^{6+} с внедрением трех ионов кислорода. Следовательно, дефектный молибдат вероятнее всего представляет собой твердый раствор внедрения. В пользу образования твердого раствора внедре-

ния говорит и появление новых линий на рентгенограмме дефектного молибдата.

По данным работ (¹⁶, ²¹, ²²) структура нормального молибдата железа образована тетраэдрами $(\text{MoO}_4)^{-2}$ и октаэдрами $(\text{FeO}_6)^{-3}$, соединенными общими кислородными вершинами. Структура ажурна, в ней имеются пустые каналы, представляющие собой ряды незаполненных и недостроенных кислородами октаэдров. Дополнительные атомы молибдена могут входить в пустые октаэдры и приобретать октаэдрическое окружение за счет дополнительных атомов кислорода, входящих в структуру для сохранения электронейтральности кристалла. Исходя из теоретического расчета, в элементарную ячейку молибдата может войти без ее искажения 10 атомов молибдена, что отвечает атомному отношению Mo/Fe в структуре молибдата 2,1. В синтезированном в работе (²³) ферримолибдате было найдено $\text{Mo/Fe}=1,88$. Проведенный расчет количества избыточного Mo , входящего в дефектный молибдат, по разделенным и взвешенным отдельным фазам, полученным после кристаллизации и сушки, показал, что в ячейку дефектного молибдата входят два дополнительных атома молибдена (отношение $\text{Mo/Fe}=1,6$).

По сравнению со скоростью окисления метанола на исходном активном катализаторе скорости реакции составляют для $\text{MoO}_3=0,1$, для нормального молибдата железа 0,4, для дефектного молибдата 1,1. На рис. 2 показано влияние температуры прокаливания на удельную активность и избирательность исходного катализатора, на рис. 3 и.к. спектры этих образцов. Из рисунков видно, что с увеличением температуры прокаливания возрастают количество дефектного молибдата и одновременно активность и избирательность катализатора.

Из изложенного следует, что активным компонентом железомолибденового катализатора является дефектный молибдат железа.

MoO_3 при окислении метанола неактивна. В ней атом Mo окружен шестью атомами кислорода. В малоактивном $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ атомы Mo находятся внутри кислородного тетраэдра. В активном дефектном молибдате железа имеются шести- и четырехкоординированные атомы молибдена.

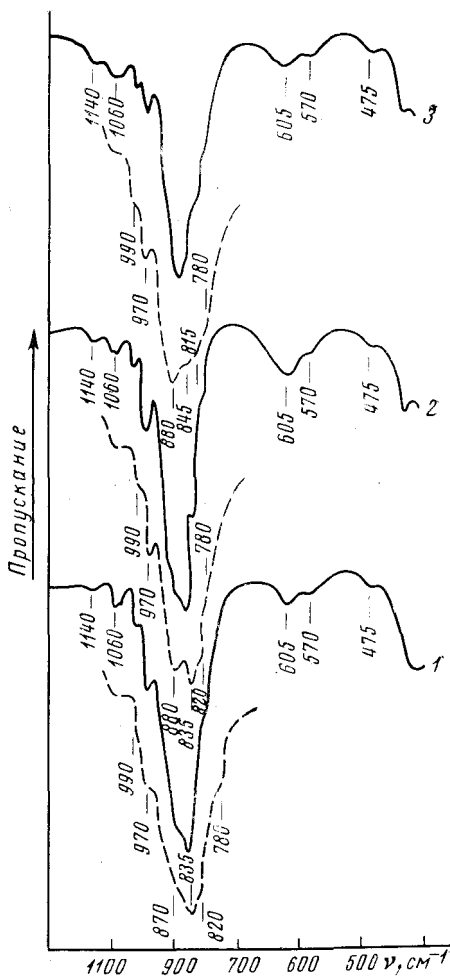


Рис. 3. Влияние температуры прокаливания катализатора с $\text{Mo/Fe}=1,75$ на и.к. спектры: 1 — 400°; 2 — 500°; 3 — 700°. Сплошные линии — в KBr; штриховые — в вазелиновом масле

Можно предположить, что активными местами катализатора является сочетание 6-координированных атомов Мо с атомами структуры молибдата железа, например: $\text{Mo}_I - \text{O} - \text{Mo}_{II}$ или $\text{Mo}_I - \text{O} - \text{Fe} - \text{O} - \text{Mo}_{II}$.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
27 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Д. Коловертнов, Г. К. Боресков и др., Кинетика и катализ, т. 6, 1052 (1965).
² Г. К. Боресков, Г. Д. Коловертнов и др., Кинетика и катализ, т. 7, 144 (1966).
³ A. Popescu, A. Szabo, J. V. Nicolescu, Rev. Chim., v. 17, 602 (1966). ⁴ A. Popescu, E. Segal, E. Bădău, Rev. roum. Chim., v. 12, 471 (1967). ⁵ Н. Перниконе, Дж. Либерти, Л. Эрсини, Сб.: Основы предвидения каталитического действия. Тр. IV Международн. конгресса по катализу, т. 1, М., «Наука», 1970, стр. 244. ⁶ A. Marcu, C. Făgărașanu et al., Rev. Chim., v. 21, 121 (1970). ⁷ A. Marcu, S. Serban et al., Rev. Chim., v. 21, 405 (1970). ⁸ J. M. Leroy, S. Peirs, G. Tridot, C. R., v. 272C, 218 (1971). ⁹ P. Courty, H. Ajot, B. Delmon, C. R., v. 276C, 1147 (1973). ¹⁰ Б. И. Попов, Сб.: Основы предвидения каталитического действия. Тр. IV Международн. конгресса по катализу, т. 1, М., «Наука», 1970. ¹¹ S. Peirs, J.-M. Leroy, Bull. Soc. Chim. France, № 4, 1241 (1972). ¹² G. Fagherazzi, N. Pernicone, J. Catalysis, v. 16, 321 (1970). ¹³ N. Pernicone, J. Less-Common Metals, v. 36, 289 (1974). ¹⁴ Г. М. Бартенев, Г. К. Боресков и др., Кинетика и катализ, т. 13, 240 (1972). ¹⁵ В. Н. Бибин, Б. И. Попов, Кинетика и катализ, т. 9, 618 (1968); т. 10, 1326 (1969). ¹⁶ Л. М. Плясова, Р. Ф. Клевцова и др., Кристаллография, т. 12, 939 (1967). ¹⁷ Л. И. Миркин, Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, М., 1961. ¹⁸ G. M. Clark, W. P. Doyle, Spectrochim. acta, v. 22, 1441 (1966). ¹⁹ A. B. Kiss, S. Holly, E. Hild, Acta chim. Acad. sci. hung., v. 72, 147 (1972). ²⁰ M. J. Schwing-Well, F. Arnaud Neu, Bull. Soc. chim. France, № 3, 853 (1970). ²¹ П. В. Клевцов, Р. Ф. Клевцова и др., Неорганические материалы, т. 1, 918 (1965). ²² Л. М. Плясова, С. В. Борисов, Н. В. Белов, Кристаллография, т. 12, 33 (1967). ²³ P. F. Kerr, A. M. Thomas, A. M. Langer, Am. Mineral., v. 48, 14 (1963).