

превышает найденные значения $k_2/\sqrt{k_6}$ на 30%. Они практически одинаковы для всех катализаторов. Трудно представить, однако, что все контакты в одинаковой степени изменяют константу продолжения цепи k_2 и константу ее обрыва k_6 , а следовательно, и соотношение $k_2/\sqrt{k_6}$. Наблюдаемое отклонение найденных значений $k_2/\sqrt{k_6}$ от описанных в литературе связано с точностью их определения. На это указывает и тот факт, что константы скорости k , определяющие развитие поверхностной реакции, различны для всех контактов и возрастают с увеличением степени окисления молибдена в комплексе. По-видимому, комплексообразователь в низшей степени окисления более способен к развитию радикально-цепного процесса в объеме в результате окислительно-восстановительных реакций с гидропероксидом, тогда как в высшей степени окисления молибдена увеличивается доля поверхностного взаимодействия. Рассчитанные длины цепей для процесса со значительным соотношением $[RH]/[ROOH] = 1,8 \cdot 10^3$ достаточно малы для всех катализаторов, что может быть вызвано протеканием реакции в этих условиях преимущественно на поверхности катализатора. При уменьшении соотношения $[RH]/[ROOH]$ до 60 наблюдается тенденция к увеличению длины цепи. Это свидетельствует, очевидно, об увеличении вклада в общую скорость окисления радикального процесса, развивающегося в объеме.

Таким образом, изучение скорости инициирования и установление общего химизма окисления нонена-1 позволило предположить, что процесс протекает по двум возможным направлениям, развивающимся на поверхности катализатора и в объеме окисляющегося олефина.

1. Врецена Н. Б., Никипанчук М. В., Черняк Б. И. Закономерности жидкофазного окисления нонена-1 в присутствии координационных цианидов молибдена (0, II, IV).— Укр. хим. журн., 1981, 47, № 3, с. 282—285.
2. Врецена Н. Б., Никипанчук М. В., Черняк Б. И. Хемилюминисцентное исследование взаимодействия гидропероксида третичного бутила с цианоккомплексами молибдена (0, II, IV).— Там же, 1983, 49, № 1, с. 50—54.
3. Cooper H. R., Melvill H. W. The kinetics of the autoxidation of *n*-decanal.— J. Chem. Soc., 1951. 2, p. 1984—1993.
4. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе.— М.: Наука, 1965.— 250 с.
5. Хемилюминисцентные методы исследования медленных химических процессов / В. Я. Шляпникох и др.— М.: Наука, 1966.— 300 с.
6. Черняк Б. И., Кучер Р. В., Троян А. О. Про реакційну здатність α -олефінів в реакціях рідиннофазового окислення.— Докл. АН УССР, 1971, № 10, с. 55—57.
7. Черняк Б. И., Троян А. А., Кановский Б. И. Кинетические параметры окисления олефинов в жидкой фазе.— В кн.: Теория и практика жидкофазного окисления. М.: Наука, 1974.

Львовский
политехнический институт

Поступила 25.04.83

УДК 541.128.13

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА НА ЕГО СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАКРОЛЕИНА

В. М. Жизневский, Б. Т. Грималюк, С. К. Агбоссу

Известно, что под воздействием реакционной смеси происходит восстановление катализатора, сопровождающееся изменением его каталитических свойств в реакциях окисления олефинов [1] и альдегидов [2], при этом может проявляться определенная специфичность действия катализатора [3]. Выяснение этой специфичности и ее зависимости от реакционной среды является первоочередной задачей теории катализа

[3]. Катализаторы на основе фосфомолибденовой кислоты часто используются для окисления ненасыщенных альдегидов в кислоты [4]. Исследовав окисление метакролеина до метакриловой кислоты на фосфомолибденовом катализаторе, промотированном некоторыми оксидами, мы установили, что катализатор состава $Mo_{12}PCs_2Pb_{0,2}O_x$ является сравнительно селективным контактом этой реакции (табл. 1). При этом было обнаружено, что катализатор в процессе его приработки значительно изменяет свои каталитические свойства. Очевидно, что это в основном связано с восстановлением поверхности контакта. В связи с этим возникла необходимость исследовать влияние степени восстановления катализатора на его активность и селективность в реакции окисления метакролеина.

Для восстановления катализатора его обрабатывали до постоянного веса и активности смесью изобутилена с воздухом с разной концентрацией олефина в реакционной смеси при температуре 400° . Активация катализаторов изобутиленом была предпринята потому, что, как показали предварительные эксперименты, этот катализатор сравнительно трудно восстанавливается альдегидом, а изобутилен по сравнению с последним имел более высокие восстановительные свойства и при окислении давал метакролеин. По изменению веса катализатора после его активации было определено, что при концентрации олефина, равной 16 % об., степень удаления кислорода составляла 4 % мас. от первоначально содержавшегося в полностью окисленном контакте.

Каталитические свойства полученных катализаторов определяли в импульсной установке, описанной в работе [1]. Стандартная методика определения каталитической активности была следующей. В импульсный микрореактор загружали одинаковую по величине общей поверхности навеску катализатора ($7,5 \text{ м}^2$), нагревали до температуры испытаний и продували в течение 30 мин со скоростью потока (v) $0,8 \text{ см}^3/\text{с}$ такой смесью изобутилена с воздухом, которая применялась и для предварительной активации этого образца. Далее реактор продували в течение 3 мин гелием со скоростью потока $1,4 \text{ см}^3/\text{с}$ и подавали импульс реакционной смеси (РС). Образовавшиеся продукты реакции анализировали хроматографически, а реактор в это время снова продували в течение 30 мин активационной смесью, 3 мин гелием и подавали импульс восстановительной смеси (ВС). Составы (% об.) РС: метакролеин — 5; O_2 — 10 в Нс; ВС: метакролеин — 5 в Нс. Объем импульса $12,5 \text{ см}^3$ с концентрационным профилем, близким к прямоугольному, с небольшим размыванием начала и конца импульса. Опыты в каждой экспериментальной точке повторяли по 2—3 раза. Воспроизводимость была удовлетворительной ($\pm 5\%$ отн.).

Таблица 1

Каталитические свойства фосфомолибденовых катализаторов в реакции окисления метакролеина ($S=26 \text{ м}^2$, $v=2,8 \text{ см}^3/\text{с}$, метакролеин : воздух : водяной пар = $0,2 : 6 : 4\%$ об.)

Состав катализатора	$S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$	t , $^\circ\text{C}$	Конверсия, %	S, %		
				Уксусная кислота	Метакриловая кислота	$CO+CO_2$
$Mo_{12}PCs_2O_x$	6,5	310	33,9	20,5	44,8	34,7
		340	34,5	20,8	63,0	16,1
$Mo_{12}PCs_2VO_x$	3,1	310	46,2	20,1	64,1	15,7
		340	71,0	17,0	58,5	24,3
$Mo_{12}PCs_2Pb_{0,1}O_x$	7,3	310	15,0	25,5	66,0	7,5
		340	25,0	22,4	46,0	31,7
$Mo_{12}PCs_2Pb_{0,2}O_x$	4,6	310	26,2	19,7	70,3	10,0
		340	45,4	15,0	71,4	13,5
$Mo_{12}PCs_2Pb_{0,4}O_x$	8,0	310	14,4	22,5	56,5	21,5
		340	21,5	14,9	63,4	21,7

На рис. 1 показано влияние состава восстановительной смеси на каталитические свойства исходного катализатора. Видно, что активность и избирательность катализатора повышаются при его небольшом восстановлении. Изменений фазового состава катализаторов при их восстановлении не наблюдали. Вероятно, восстанавливается только поверхностный слой контакта. По мере восстановления поверхностного слоя очень сильно снижается скорость реакции в импульсе ВС и она на

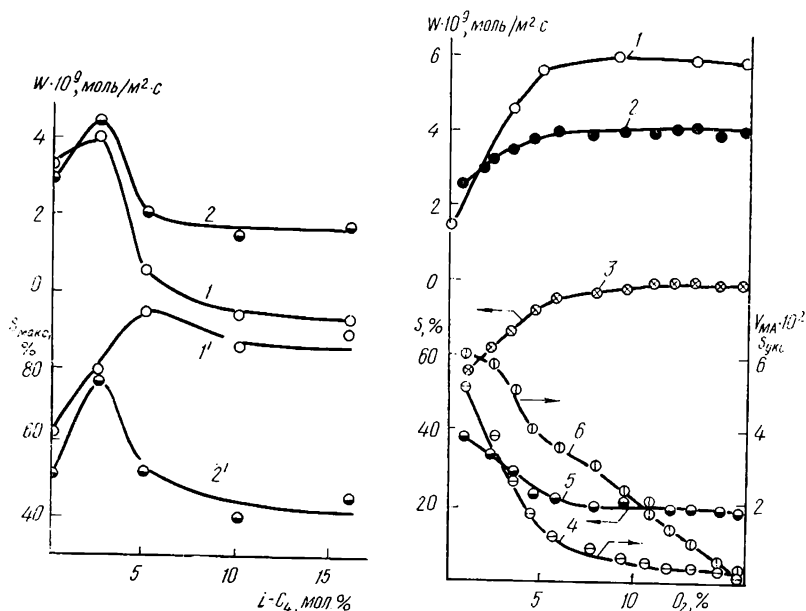


Рис. 1. Влияние состава восстановительной смеси на каталитические свойства катализатора $\text{Mo}_{12}\text{PCs}_2\text{Pb}_{0.2}\text{O}_x$ в реакции окисления метакролеина при 310° : 1, 1' — восстановительная смесь; 2, 2' — реакционная.

Рис. 2. Влияние степени удаления кислорода из поверхностного слоя контакта на каталитические свойства последнего в реакции окисления метакролеина при 310° (загружено $4,5 \text{ г}$ катализатора, $S_{\text{уд}} = 3,7 \text{ м}^2/\text{г}$): 1 — скорость образования метакриловой кислоты в реакционном импульсе (1% об. метакролеина, 2% об. O_2 в He); 2 — то же в восстановительном импульсе (1% об. МА в He); 3, 4, 5 — селективность соответственно по метакриловой, уксусной ($S_{\text{укс}}$) кислотам и сумме $\text{CO} + \text{CO}_2$; 6 — количество метакролеина ($V_{\text{МА}}$), поглощенного поверхностью катализатора.

катализаторах, обработанных реакционной смесью с высоким содержанием олефина, примерно в 5 раз ниже скорости в присутствии кислорода в газовой фазе. Эти скорости одинаковы только на полностью окисленном и слабо восстановленном контактах. Следовательно, только на этих катализаторах реакция может протекать по окислительно-восстановительному механизму [3].

Как видно, избирательность по метакриловой кислоте значительно выше (около 90%) в импульсе ВС. Для этой смеси она повышается при небольшом восстановлении катализатора и далее остается практически постоянной. В импульсах РС избирательность сначала увеличивается от 51 до 77% и далее снижается до 41—46% — величины более низкой, чем на исходном контакте. Объяснить это можно следующим образом. На поверхности полностью окисленного катализатора много слабосвязанного активного кислорода, который не является решеточным кислородом, и с его участием идут в основном процессы глубокого и деструктивного окисления. По мере удаления этого кислорода селективность по продуктам парциального окисления должна увеличиваться. Дальнейшее восстановление катализатора приводит к изменению фазового состава поверхностного слоя, что сопровождается изменением его каталитических свойств.

Изучено также влияние восстановления поверхностного слоя катализатора в импульсном реакторе на его каталитические свойства.

С этой целью порцию свежеприготовленного катализатора обрабатывали в течение 1 ч воздухом (скорость потока $0,8 \text{ см}^3/\text{с}$) при температуре исследований 310° , продували гелием и подавали импульсы ВС. По количеству образовавшихся продуктов рассчитывали степень удаления кислорода в расчете на монослойное покрытие, приняв, что на 1 м^2 поверхности находится $0,238 \text{ см}^3 \text{ O}_2$. При определенной степени удаления поверхностного кислорода определяли скорость реакции в импульсе РС, при этом наблюдаемый разбаланс по кислороду между его количеством, пошедшим на образование продуктов окисления, оставшимся и поданным в реактор, приписывали реакции реокисления катализатора.

Таблица 2

Характеристика поверхностной кислотности в разной степени восстановленных катализаторов системы $\text{Mo}_{12} \text{ PCs}_2 \text{ Pb}_{0,2} \text{ O}_x$ ($t=70^\circ$, $V_{\text{имп}}=0,1 \text{ см}^3$, $v_{\text{п}}=1,4 \text{ см}^3/\text{с}$, $\Sigma S=6,5 \text{ м}^2$)

Номер катализатора	Концентрация $i\text{-C}_4\text{H}_8$ в активационной смеси, % об.	Поверхностная кислотность, $\text{см}^3 \cdot 10^2 \text{ NH}_3/\text{м}^2$	Параметры десорбции					
			1-ый пик			2-ой пик		
			$V_{\text{NH}_3}, \text{см}^3 \cdot 10^2 / \text{м}^2$	$t_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{дес}} \pm 1, \text{ккал/моль}$	$V_{\text{NH}_3}, \text{см}^3 \cdot 10^2 / \text{м}^2$	$t_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{дес}} \pm 1, \text{ккал/моль}$
1	0	3,1	2	133	14	0,9	395	53
2	4,7	3,8	3,4	125	11	0,2	400	37
3	9,0	3,4	3,0	137	11	0,2	400	48
4	16,6	3,2	2,9	125	14	0,2	405	50

Примечание. $V_{\text{имп}}$ — объем импульса; $v_{\text{п}}$ — скорость потока; ΣS — суммарная поверхность загруженного катализатора; V_{NH_3} — объем десорбированного аммиака; $t_{\text{макс}}$ — температура максимума выходящего пика; $E_{\text{дес}}$ — энергия активации десорбции.

Из полученных результатов исследований видно, что по мере снятия поверхностного слоя кислорода селективность по метакриловой кислоте увеличивается и после удаления около $10\text{--}12\%$ O_2 от монослоя избирательность стабилизируется, достигая в импульсе ВС около 80% (рис. 2).

Во время подачи импульсов ВС наблюдали значительное поглощение поверхностью контакта подаваемого метакролеина. С каждым импульсом ВС поглощение уменьшалось и после снятия 16% O_2 от монослоя поглощение прекращалось — сходился баланс по углероду. При расчете скорости и селективности поглощенный метакролеин не учитывали, а исходили из полученных продуктов окисления. Согласно расчетам, в первых импульсах поглощалось поверхностью около 50% об. поданного метакролеина, а всего до насыщения поглотилось $0,03 \text{ см}^3/\text{м}^2$ метакролеина. Посадочная площадка метакролеина, рассчитанная по [4], равна 28 \AA^2 , тогда степень покрытия поверхности катализатора метакролеином составит 30% . Как установлено экспериментами, из этого метакролеина продукты парциального окисления не образуются. При подаче окислительной смеси (2% об. O_2 в He) часть поглощенного метакролеина удаляется без изменений, а часть окисляется до CO и CO_2 . Соотношение объемов десорбированного метакролеина и пошедшего на образование CO и CO_2 зависит от концентрации кислорода в подаваемой смеси. С ее увеличением растет отношение $\text{CO}+\text{CO}_2/\text{метакролеин}$.

Была определена и поверхностная кислотность катализаторов разной степени восстановления хроматографическим методом по хемосорбции NH_3 в импульсной установке при 70° . Термодесорбцию хемосорбированного NH_3 вели со скоростью 20 град/мин от 70 до 400° . Энергию активации десорбции определяли по уравнению Поляни — Вигнера [5].

Максимальную поверхностную кислотность имеет слабовосстановленный катализатор (табл. 2). С дальнейшим его восстановлением

кислотность несколько снижается. На десорбционной кривой наблюдали две формы десорбируемого NH_3 . Первая десорбировалась при сравнительно невысоких температурах, около 130° , а максимум пика второй формы наблюдали при 400° , выше которой температура не подымалась. На всех катализаторах аммиак хемосорбируется в основном в слабосвязанной с поверхностью форме, имеющей низкую энергию активации десорбции (табл. 2). Максимальное количество NH_3 в этой форме десорбируется со слабовосстановленного катализатора № 2, а в прочной форме — с полностью окисленного контакта.

Сравнение каталитических свойств этих контактов с их кислотными свойствами позволяет сделать вывод, что поверхностные кислотные центры играют важную роль в процессе образования кислот, причем в этом процессе в основном участвуют кислотные центры, удерживающие NH_3 с малой прочностью, с которых он десорбируется с невысокой энергией активации и при сравнительно низкой температуре.

Расчет количества активных кислотных центров в предположении одноцентровой хемосорбции NH_3 показывает, что на наиболее активном в реакции образования кислот контакте их количество составляет

$$\frac{3,8 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{22400} \approx 10^{14} \text{ центров/см}^2.$$

Эта величина близка к количеству активных центров, принимаемому при расчете энтропии активированного комплекса (10^{15} см^{-2}) и полученному расчетным путем на основе предэкспоненциального множителя, найденного экспериментально и рассчитанного по формуле теории абсолютных скоростей реакций для процессов окисления CO и H_2 и разложения HCOOH на серебре [6].

1. *Жизневский В. М., Иванык Л. И., Хо Хай Шам.* Влияние состава реакционной среды на каталитические свойства Y—Te—Mo—O контакта в реакциях окисления пропилена и изобутилена.— Кинетика и катализ, 1977, 18, № 3, с. 661—664.
2. *Жизневский В. М., Иванык Л. И., Грималюк Б. Т.* Влияние реакционной среды на каталитические свойства Te—Y—Mo—O катализатора в реакции окисления акролеина.— Там же, 1979, 20, № 3, с. 813.
3. *Боресков Г. К.* Изменение свойств твердых катализаторов под воздействием реакционной среды.— Там же, 1980, 21, № 1, с. 5—16.
4. *McClellan A. L., Harnsberger H. F.* Cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces.— J. Colloid and Interface Sci., 1967, 23, p. 577—599.
5. *Kollen W., Czanderna A. W.* The desorption of oxygen from silver powder.— Ibid., 1967, 23, p. 152—169.
6. *Константы скорости элементарных гетерогенно-каталитических реакций / О. В. Крылов, М. У. Кислюк, Б. Р. Шуб, А. А. Гезалов, Н. Д. Максимова, Ю. Н. Руфов.*— Кинетика и катализ, 1972, 13, № 3, с. 598—610.

Львовский
политехнический институт

Поступила 13.05.83

УДК 541.183.022

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕПРЕССОРОВ ИСПАРЕНИЯ ВОДЫ

М. В. Товбин, В. Г. Чаленко, А. В. Архаров, А. Н. Леонтьева

Мономолекулярные пленки некоторых поверхностно-активных веществ, например высших жирных спиртов (ВЖС), нанесенные на поверхность воды, значительно уменьшают скорость ее испарения. Эти препараты, называемые депрессорами испарения, пробовали использовать на природных водоемах для замедления испарения воды. Использование их на небольших водоемах оказалось неудачным. Это обусловлено тем, что мономолекулярная пленка ВЖС сносится к берегу под действием ветра и для снижения скорости испарения воды необходимо значительно увеличивать расход депрессора. Однако при нанесении депрессоров ис-