

## Влияние ионов щелочных металлов на восстановление и реокисление железо-теллур-молибден-оксидного катализатора

Е.В. Федевич

Львовский государственный аграрный университет,  
Украина, 29040 Дубляны Львовской обл.; факс: (0322) 79-32-31

Установлено, что промотирование Fe-Te-Mo-O-катализатора ионами щелочных металлов влияет на протекание стадий топомимического восстановления поверхности изобутиленом и реокисления молекулярным кислородом. Увеличение активности катализатора в реакции окисления *i*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> связано с ускорением лимитирующей стадии – реокисления катализатора ионами щелочного промотора, а повышение избирательности образования метакролеина определяется блокировкой ионами промотора сильных кислотных центров, на которых адсорбированный изобутилен подвергается деструктивному окислению.

Железо-теллур-молибден-оксидные катализаторы относятся к наиболее эффективным контактам окисления изобутилена в метакролеин [1, 2]. Известно, что в реакциях гетерогенно-каталитического окисления углеводородов молекулярным кислородом определяющую роль играют стадии восстановления активных центров катализатора окисляющимся субстратом и их последующего реокисления [3]. Эти стадии существенно влияют также на формирование каталитических свойств исследованных нами Fe-Te-Mo-O-катализаторов в реакциях окисления низших олефинов [2]. Позже было установлено, что активность и избирательность таких катализаторов можно повысить промотированием ионами щелочных и щелочноземельных элементов [4–7].

Настоящая работа посвящена изучению влияния добавок ионов щелочных металлов на протекание стадий восстановления и реокисления поверхности исследуемых катализаторов и получению данных, позволяющих объяснить сущность их промотирующего действия.

Влияние промоторов (ионов щелочных металлов) на протекание стадий восстановления и реокисление каталитической поверхности изучали импульсным методом в микрореакторе с виброоживленным слоем катализатора [8], включенном в аналитическую систему хроматографа "Вырухром". Наличие в системе двух шестиходовых и одного четырехходового кранов обеспечивало возможность включения реактора либо в поток газа-носителя (He), поступающего со скоростью 2 л/ч на хроматограф, либо в поток газовой смеси желаемого состава. Специальными опытами установлено, что форма импульса реакционной смеси на выходе из реактора близка к прямоугольной. Реакционная смесь на выходе из реактора разделялась на два равных потока, один из которых поступал на хроматографическую колонку (*l* = 2 м), заполненную хроматоном N-AW-DMCS с нанесенной жидкой фазой (15 % Apieson L

и 5 % ПЭГ-6000) и работающую при 333 К. На этой колонке определяли изобутилен, метакролеин и другие карбонильные соединения. Другой газовый поток поступал на колонку (*l* = 1 м), заполненную полисорбом-1, на которой CO<sub>2</sub> отделялся от CO и воздуха, а дальше на колонку (*l* = 2 м), заполненную молекулярными ситами NaX, на которой определяли O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и CO. Анализ газов проводили при комнатной температуре с применением катарометра в качестве детектора.

Использовали Fe-Te-Mo-O-катализаторы, содержащие активные компоненты в атомном соотношении Fe:Te:Mo = 1:0,85:1. Для приготовления образцов в 100 мл воды, нагретой до 353 К, растворяли 12,36 г (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O и при перемешивании добавляли 13,55 г H<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Потом добавляли 28,18 г Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, растворенного в 50 см<sup>3</sup> воды. Необходимое количество промоторов – ионов щелочных металлов – вносили в виде 5%-х водных растворов их нитратов. После смешивания компонентов полученный раствор упаривали при перемешивании на водяной бане, сушили при 423 К на протяжении 4 ч и прокаливали 5 ч при 723 К. Полученную массу тщательно растирали, увлажняли до пастообразного состояния и формировали в "червяки", которые сушили при комнатной температуре 24 ч на воздухе, затем при 423 К 4 и 5 ч прокаливали при 723 К. Массу измельчали, отбирали фракцию 1–3 мм и проводили необходимые испытания.

Удельную поверхность катализаторов определяли хроматографическим методом по тепловой десорбции аргона [9], а общую кислотность каталитической поверхности – по хемосорбции аммиака.

Анализ имеющихся сведений о влиянии промотирующих добавок ионов щелочных и щелочноземельных элементов на каталитические свойства исследуемого катализатора как при окислении изобутилена [4], так и при окислительной дегидратации *трет.* бутанола [5–7] показывает, что активность катализаторов

повышается одновременно с ростом электроотрицательности промотирующей добавки, а увеличение основности и ионного радиуса промотора способствует росту избирательности образования метакролеина.

Поскольку, как уже отмечалось, гетерогенно-каталитическое окисление протекает преимущественно по окислительно-восстановительному механизму, можно предположить, что ионы щелочных промоторов влияют на протекание стадий окисления и восстановления поверхности катализаторов. С целью изучения этого влияния для исследования избрали Fe-Te-Mo-O-катализатор указанного выше состава и катализаторы такого же состава, содержащие в качестве промоторов ионы щелочных металлов в количестве, соответствующем атомному соотношению  $Me^{1+}/Mo = 0,1$ .

Каталитические свойства теллур-молибденсодержащих катализаторов существенно зависят от степени восстановленности их поверхности [10,11], поэтому было проведено две серии опытов по восстановлению и реокислению каталитической поверхности, которые проводили при 653 К: 1) в диапазоне удаления с поверхности примерно одного монослоя кислорода; 2) при снятии с поверхности контактов до десяти монослоев  $O_2$ .

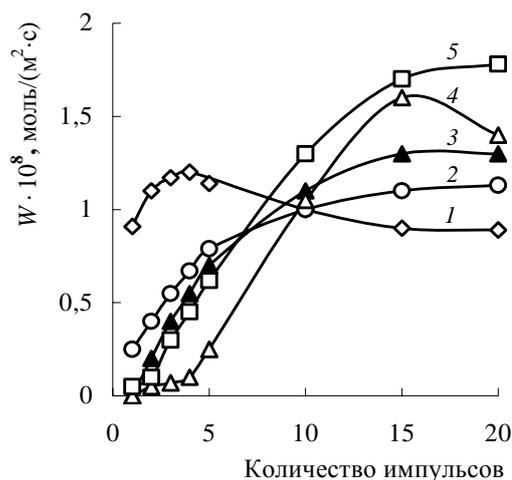
В первой серии опытов на катализатор подавали импульсы восстановительной (ВС) либо окислительной смеси (ОС) объемом  $12,5 \text{ см}^3$ , содержащие изобутилена или  $O_2$  (по 1 % (об.) каждого в гелии). В реактор загружали свежеприготовленный неактивированный катализатор, общая поверхность которого составляла  $10 \text{ м}^2$ . При подаче последовательно 20 имп. ВС с поверхности катализатора снималось количество кислорода, эквивалентное примерно одному монослою.

Во второй серии опытов в реактор загружали катализатор в количестве, соответствующем общей поверхности  $5 \text{ м}^2$ . В реактор подавали импульсы чистого изобутилена либо  $O_2$  объемом  $0,71 \text{ см}^3$ . В результате последовательной подачи 20 имп. таких ВС с катализатора снимали до 10 монослоев кислорода. Скорость образования продуктов в каждом импульсе определяли на основе хроматографического анализа. Количество поглощенного поверхностью катализатора изобутилена рассчитывали по разности между количеством пропущенного, прореагировавшего и непрореагировавшего изобутилена, а количество удаленного с поверхности кислорода – по продуктам окисления. Скорость реокисления поверхности катализатора окислительной смесью определяли по разности между поданным, вышедшим кислородом и кислородом, израсходованным на образование продуктов окисления.

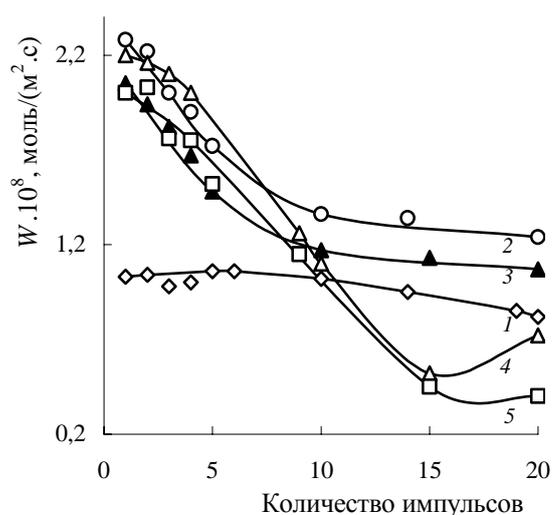
#### Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 представлено изменение скорости образования метакролеина при последовательной подаче 20 имп. ВС объемом  $12,5 \text{ см}^3$  с содержанием 1 % (об.)  $i\text{-C}_4\text{H}_8$  в гелии. Аналогичная зависимость для скорости образования  $CO_2$  представлена на рис. 2. Результаты

экспериментов показывают, что поверхностный кислород катализатора взаимодействует с изобутиленом с образованием таких же продуктов, как и при каталитическом окислении. Если на исходном Fe-Te-Mo-O-катализаторе скорость образования метакролеина и  $CO_2$  в последовательных 20 имп. ВС остается практически неизменной, то на катализаторах, промотированных ионами щелочных металлов, с восстановлением их каталитической поверхности скорость образования метакролеина существенно увеличивается, а  $CO_2$  – уменьшается.



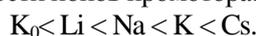
**Рис. 1.** Зависимость скорости образования метакролеина ( $W \cdot 10^8$ , моль/( $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ )) от количества последовательных импульсов ВС на исходном (1) и промотированных (2–5) катализаторах. Здесь и на рис. 2, 3: 1 – без промотора; 2 – Li/Mo=0,1; 3 – Na/Mo=0,1; 4 – K/Mo=0,1; 5 – Cs/Mo=0,1 ( $T_p = 653 \text{ К}$ ;  $V_{\text{пот}} = 2 \text{ л/ч}$ ;  $V_{\text{имп}} = 12,5 \text{ см}^3$ ;  $S_{\text{кат}} = 10 \text{ м}^2$ ; состав ВС (% (об.)):  $i\text{-C}_4\text{H}_8 - 1$ ; He = 99)



**Рис. 2.** Зависимость скорости образования  $CO_2$  от количества последовательных импульсов ВС на исходном (1) и промотированных (2–5) катализаторах

Расчеты показали, что количество кислорода, снятого подачей последовательных 20 имп. ВС на всех исследуемых катализаторах, примерно одинаковое и составляет 100–140 % монослоя. Таким образом, можно сделать вывод, что поверхностный кислород непрототированного катализатора энергетически однороден и поэтому избирательность образования продуктов окисления по мере его использования существенно не изменяется. Можно также предположить, что подвижность кислорода в приповерхностных слоях настолько высока, что успевает компенсировать расходование поверхностного кислорода на реакцию топохимического восстановления поверхности изобутиленом последовательно подаваемых импульсов ВС и при этом поверхностная концентрация кислорода остается практически постоянной.

Совершенно иная картина наблюдается на промотированных катализаторах: с увеличением количества поданных импульсов ВС скорость образования метакролеина увеличивается, а углекислого газа – уменьшается. Этот эффект усиливается с ростом ионного радиуса и основности ионов промотора:



Наблюдаемую картину можно объяснить, предположив, что щелочные промоторы обеспечивают наличие на поверхности достаточного количества слабо связанного кислорода, который, взаимодействуя с изобутиленом первых импульсов ВС, в основном окисляет его полностью. По мере расходования этого поверхностного кислорода его место занимает кислород, диффундирующий из приповерхностных слоев кристаллической решетки катализатора, который обладает более высокой энергией связи. Поэтому с увеличением концентрации этого кислорода на поверхности скорость образования метакролеина увеличивается, а  $CO_2$  – уменьшается. Увеличение скорости образования метакролеина в импульсах ВС на промотированных катализаторах, по-видимому, связано с тем, что ионы щелочных металлов способствуют повышению подвижности кислорода кристаллической решетки, наличие которого на поверхности необходимо для неполного окисления  $i-C_4H_8$  в метакролеин. Это действие усиливается уменьшением электроотрицательности ионов щелочных металлов, наиболее высокая скорость образования метакролеина в импульсах ВС наблюдается на катализаторе, промотированном ионами цезия.

После 20 имп. ВС катализаторы подвергали реокислению, вводя последовательно 20 имп. ВС объемом  $12,5 \text{ см}^3$  и содержащих 1 % (об.)  $O_2$  в гелии. На рис. 3 представлена зависимость скорости реокисления поверхности катализатора от количества поданных импульсов. Следует отметить, что скорость реокисления катализатора в несколько раз ниже таковой восстановления. Поэтому если полагать, что окисление изобутилена на исследуемых катализаторах протекает по стадийному механизму, то лимитирующей должна быть

более медленная стадия реокисления. Как видно из рис. 3, по эффективности ускорения этой стадии ионы промоторы располагаются в последовательности  $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+ > Co$ , совпадающей с рядом активности исследуемых катализаторов в реакции окисления изобутилена и окислительного дегидрирования *трет.*-бутилового спирта [4–7].

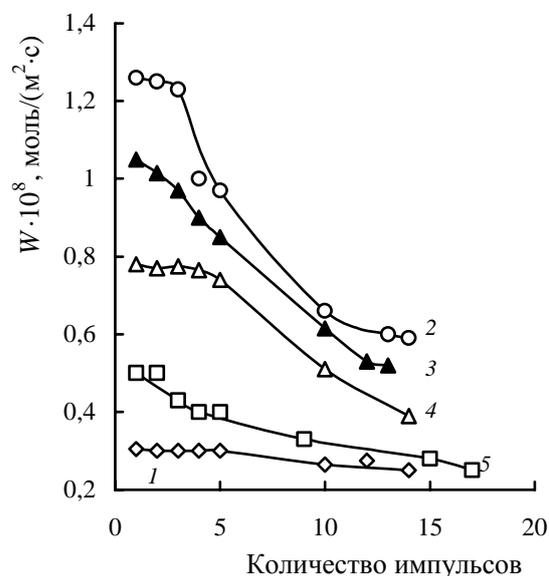
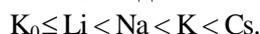


Рис. 3. Зависимость скорости реокисления исходного (1) и промотированных (2–5) катализаторов от количества последовательных импульсов ВС (1 % (об.)  $O_2$  в гелии)

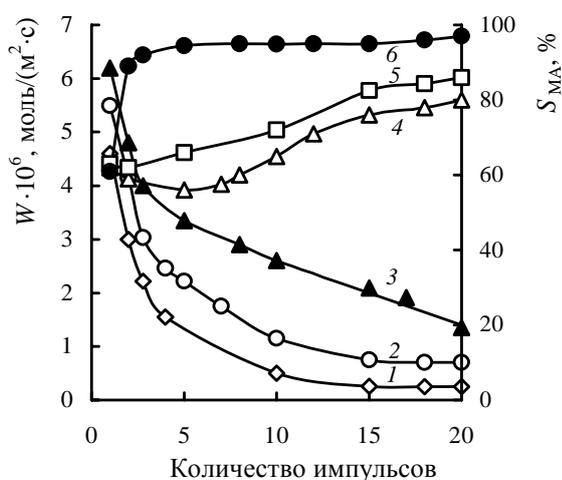
Для того чтобы определить количество изобутилена, адсорбированного в условиях каталитической реакции при 653 К, через слой катализатора пропустили 20 имп. ВС (чистый изобутилен,  $V_{им} = 0,71 \text{ см}^3$ ). С поверхности катализатора первым импульсом было удалено больше одного монослоя кислорода. В дальнейшем темпы удаления кислорода уменьшались и 20 имп. было снято примерно пять его монослоев. После этого проводили реокисление поверхности катализаторов при 653 К 20 имп. по  $0,71 \text{ см}^3$  чистого кислорода. Все органические продукты были сняты с поверхности лишь последовательными 50 имп. ВС. После пересчета оказалось, что степень покрытия поверхности катализатора изобутиленом составляла 1,1 монослоя и на  $1 \text{ м}^2$  поверхности находилось  $2,8 \cdot 10^{18}$  центров адсорбции. Общая кислотность поверхности непрототированного катализатора, определенная по адсорбции аммиака, составляла  $2,4 \cdot 10^{18}$  центров на  $1 \text{ м}^2$ . Таким образом, можно предположить, что на каждом кислотном центре хемосорбирована молекула изобутилена. Направление дальнейших превращений адсорбированного изобутилена определяется силой кислотных центров. Очевидно, ионы щелочных металлов в первую очередь блокируют наиболее сильные кислотные центры адсорбции изобутилена, повышая тем самым избирательность его окисления в метакролеин. Поскольку способность бло-

кировать кислотные центры возрастает с увеличением основности щелочных промоторов, то наряду с этим усиливается и их селективное действие:



Селективность образования метакролеина зависит также от наличия на поверхности катализатора кислорода, имеющего оптимальную энергию связи.

На рис. 4 представлена зависимость скорости топомеханического восстановления поверхности катализаторов при подаче последовательных 20 имп. по  $0,71 \text{ см}^3$  изобутилена. При этом с поверхности снимается объем кислорода, соответствующий четырем-пяти монослоям, и скорость восстановления определяется диффузией кислорода приповерхностных слоев к поверхности.



**Рис. 4.** Влияние количества последовательных импульсов ВС на скорость восстановления (1–3) катализаторов изобутиленом и избирательность (4–6) образования метакролеина: ( $T_p = 653 \text{ K}$ ;  $V_{\text{пот}} = 2 \text{ л/ч}$ ;  $V_{\text{имп}} = 0,71 \text{ см}^3$  чистого изобутилена;  $S_{\text{кат}} = 5 \text{ м}^2$ ): 1, 4 – без промотора; 2, 5 – Li/Mo = 0,1; 3, 6 – Cs/Mo = 0,1

Как видно из полученных данных, после 20 имп. ВС скорость восстановления на непротитированном катализаторе уменьшилась в 25 раз, на протитированном ионами лития – в 7,5 раза, а на катализаторе, протитированном ионами цезия, – лишь в 4,5 раза. Можно предположить, что ионы щелочных металлов, повышая подвижность кислорода кристаллической решетки, обеспечивают каталитическую поверхность кислородом, необходимым для избирательного окисления изобутилена в метакролеин. Из рис. 4 видно, что наиболее высокая избирательность в этой реакции достигается при введении ионов цезия, обеспечивающих максимальную скорость стадии восстановления поверхности катализатора.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что повышение общей активности исследуемого Fe-Te-Mo-O-катализатора при протитировании ионами щелочных металлов связано с увеличением скорости лимитирующей стадии –

реокисления каталитической поверхности. Повышение селективности образования метакролеина определяется способностью промотора блокировать наиболее сильные кислотные центры, на которых адсорбированный изобутилен подвергается деструктивному окислению.

## Литература

1. Федевич Е.В., Крылова В.В., Жизневский В.М. и др., Испытания железо-теллур-молибденового катализатора окисления изобутилена в метакролеин, *Хим. пром-сть*, 1980, (6), 335–337.
2. Жизневский В.М., Федевич Е.В., *Перспективные каталитические процессы получения акрилатных мономеров*, Львов, Світ, 1991.
3. Боресков Г.К. Изменение свойств твердых катализаторов под воздействием реакционной среды, *Кинетика и катализ*, 1980, **21** (1), 5–16.
4. Двончова Э., Модифицирование катализаторов окисления изобутилена, *Автореф. дис. ... канд. хим. наук*, Львов, 1988.
5. Жизневский В.М., Кхан М.Р., Федевич Е.В., Грицик Я.С., Влияние промотирующих добавок ионов стронция на каталитические свойства железо-теллур-молибден-оксидного катализатора в реакции окисления трет.-бутанола, *Журн. прикл. химии*, 1999, **72** (6), 969–971.
6. Жизневский В.М., Кхан М.Р., Федевич Е.В. Окисления трет.-бутанола в метакролеин на промотованих магнієм залізо-телур-молибден-окисних катализаторах, *Хім. пром-сть України*, 1999, (3), 17–21.
7. Жизневский В.М., Кхан М.Р., Федевич Е.В. Вплив іонів кальцію на каталітичні властивості залізо-телур-молибден-окисного катализатора окиснення трет.-бутанола в метакролеїн, *Катализ і нафтохімія*, 2000, (4), 46–49.
8. Шукин В.П., Веньяминов С.А., Реактор с виброожженным слоем катализатора для импульсного метода, *Кинетика и катализ*, 1971, **12** (2), 533–535.
9. Рубаник М.Я., Гороховатский Я.Б., *Неполное каталитическое окисление олефинов*, Киев, Техніка, 1964.
10. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Толопко Д.К. и др., Влияние реакционной среды на каталитические свойства теллура, молибдена смешанных Te-Mo-O-катализаторов, *Кинетика и катализ*, 1974, **15** (2), 381–385.
11. Федевич Е.В., Шипайло В.Я., Сифи А. и др., Свойства Te-Mo-O-катализаторов различной степени восстановленности при окислении бутена-1, *Катализ и катализаторы*, 1971, (12), 41–45.

Поступила в редакцию 12 февраля 2001 г.

## Вплив іонів лужних металів на відновлення та реокиснення залізо-телур-молібден-оксидного каталізатора

*Є.В. Федевич*

*Львівський державний аграрний університет,  
Україна, 29040 Дубляни Львівської обл.; факс: (0322) 79-32-31*

Встановлено, що промотування Fe-Te-Mo-O-каталізатора іонами лужних металів впливає на перебіг стадій топохімічного відновлення його поверхні ізобутиленом та реокиснення молекулярним киснем. Збільшення активності каталізатора в реакції окиснення  $i\text{-C}_4\text{H}_8$  пов'язано з прискоренням лімітуючої стадії – реокиснення каталізатора іонами лужного промотору, а підвищення селективності утворення метакролеїну зумовлено блокуванням іонами промотору сильних кислотних центрів, на яких адсорбований ізобутилен підлягає деструктивному окисненню.

## Influence of alkali metals ions on the reduction and reoxidation of Fe-Te-Mo-O-catalyst

*E.V. Fedevych*

*Lviv State Agricultural University,  
Lviv-Dubljany, 29040, Ukraine, Fax: (0322) 79-32-31*

It has been stated that the promotion of Fe-Te-Mo-O catalyst by alkali metals ions influences running of topochemical reduction of surface by izobutylene as well as its reoxidation by molecular oxygen. The increase of catalyst activity in the izobutylene oxydation is caused by acceleration limiting stage – of catalyst reoxidation by promotorious. At the same time the increase of methacroleine formation selectivity is caused by promotor ions blocade of the strong acidic centers of catalyst on which the adsorbed izobutylene undergoes destructive oxydation.

## НОВА ЕФЕКТИВНА БІОТЕХНОЛОГІЯ НА СЛУЖБІ ЕКОЛОГІЇ !

Відділом мікробіології очистки води Інституту колоїдної хімії та хімії води НАН України (Гвоздяк П.І.) та лабораторією екологічних досліджень Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України (Павленко М.І.) розроблена та впроваджена на АТП–13060 м. Києва біотехнологія очищення води від нафтопродуктів. Вона базується на використанні асоціації нафтоокиснюючих мікроорганізмів, які іммобілізовані на водонерозчинних насадках типу “ВІЯ”, що розміщені в спеціальних конструкціях – “Вежах”.

Забруднена нафтопродуктами вода після попереднього механічного очищення у відстійниках проходить через два біофільтри “Вежа”, де очищається від вуглеводневих забруднень і повторно використовується для миття автотранспорту.

Телефон: 444-35-79, 559-70-03