

Євгеній ФЕДЕВИЧ¹, Олег ФЕДЕВИЧ², Віра ШИПАЙЛО²

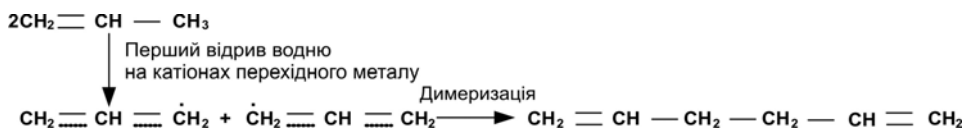
РОЛЬ АДСОРБЦІЇ В РЕАКЦІЯХ ОКИСНЕННЯ ОЛЕФІНІВ НА Те-Мо-О КАТАЛІЗАТОРАХ

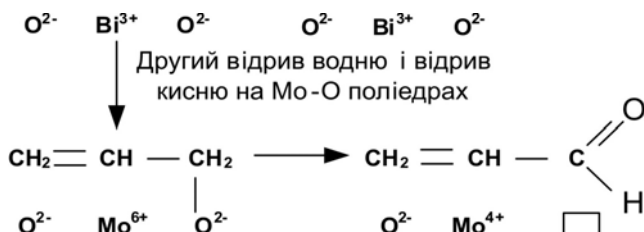
¹Львівський державний аграрний університет

²Національний університет "Львівська політехніка"

Досліджено відносну реакційну здатність у реакціях окиснення ряду нижчих олефінів (пропілен, 1-бутен, ізобутилен, 2-метил-1-бутен(2МБ1), 2-метил-2-бутен(2МБ2), пентен-1) на Те-Мо-О каталізаторах. За реакційною здатністю названі вуглеводні розташовують у такій послідовності: ізобутилен > 2МБ1 > 2МБ2 > 1-бутен > 1-пентен > пропілен. За адсорбційною здатністю досліджені вуглеводні розміщують в ряд: ізобутилен > 1-пентен > 1-бутен > 2МБ1 > пропілен. Одержані результати слугують доказом того, що адсорбція олефіну на поверхні каталізатора є визначальною стадією неповного окиснення олефінів на Те-Мо-О каталізаторах.

Механізм окиснення олефінів на оксидних каталізаторах детально розглянуто в працях Хабера [1–5], який для молібдатів металів змінної валентності запропонував багатоцентрову модель, згідно з якою першою і лімітуючою стадією реакції є дисоціативна хемосорбція молекули олефіну з відривом атома водню в α -положенні до подвійного зв'язку й утворенням симетричних алільних радикалів. У випадку молібдатів ця стадія відбувається на катіоні металу, наприклад, Vi^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Якщо інших центрів адсорбції на поверхні каталізатора немає, то π -алільні радикали рекомбінують з утворенням діенів чи навіть полієнів. Якщо на поверхні є полієдри Мо-О, то вони діють як центри другого роду, на яких відривається наступний водень, що призводить до формування алільного π -комплексу, зв'язаного з іоном кисню полієдра Мо-О. Цей комплекс десорбується разом з киснем у вигляді акролеїну, залишаючи на поверхні кисневу вакансію. Для молібдату вісмуту процес відбувається за схемою:





Найефективнішими каталізаторами неповного окиснення олефінів (особливо ізобутилену) є телур-молібденові контакти [6]. На підставі проведеного аналізу [7] ми встановили, що активним компонентом Te-Mo-O каталізаторів у повністю окисненому стані є фаза $\alpha\text{-Te}_2\text{MoO}_7$, яка нестабільна і під відновлюючою дією реакційного середовища перетворюється в стабільну каталітично активну фазу $\alpha\text{-TeMo}_4\text{O}_{13}$.

Мета нашої праці — виявити можливості поширення моделі Хабера на досліджувану каталітичну систему. Оскільки в такій моделі лімітуючою є стадія дисоціативної адсорбції олефіну [3, 5], то роль можна оцінити, зіставляючи реакційну та адсорбційну здатність різних олефінів на Te-Mo-O каталізаторах.

Адсорбційну здатність олефінів в умовах каталізу визначали методом конкуруючих реакцій [8] за величиною гальмівної дії одного вуглеводню на швидкість окиснення іншого при їх спільному окисненні. Дослідження проводили імпульсним мікрометром. У реактор поміщали 0.7–1.2 г каталізатора. Об'єм імпульсу становив 10.8 см^3 , а швидкість потоку інертного газу $1 \text{ см}^3/\text{с}$.

У першій серії дослідів визначали відносну реакційну здатність олефінів, у другій — їхній взаємний вплив на швидкість окиснення. Дослідження проводили на каталізаторі з атомним співвідношенням Te:Mo=3:7 у повністю окисненому і частково відновленому стані. Окиснений стан одержували обробкою каталізатора повітрям при 400°C протягом 4 год, а відновлений — обробкою за цих самих умов сумішшю 9% об. пропілену, 18% об. O_2 і 73% об. He.

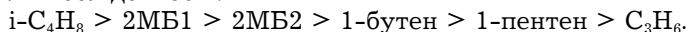
Реакційну здатність олефінів визначали в каталітичній реакції, і в реакції топохімічного відновлення каталітичної поверхні відновлюючою сумішшю: 3–4% об. олефіну в гелії. Реакційна суміш містила 3–4% об. олефіну, 8–10% об. O_2 і 86–89% об. He.

Досліджували окиснення пропілену, 1-бутену, ізобутилену, 2МБ1, 2МБ2 і 1-пентену.

Спостерігали утворення продуктів повного окиснення (CO і CO_2) і неповного (парціального) окиснення: акролеїну з пропілену; метакролеїну з ізобутилену; 1,3-бутадієну з 1-бутену; 1,3-пентадієну з 1-пентену; та ізопрену — з 2 МБ1 і 2МБ2.

Результати вивчення реакційної здатності олефінів наведено в табл. 1.

З наведених у табл. 1 результатів видно, що в реакціях парціального і повного окиснення при каталітичному окисненні та при топохімічному відновленні за реакційною здатністю досліджені олефіни розміщуються в такій послідовності:



Таблиця 1

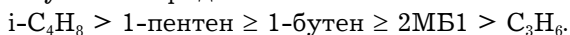
Реакційна здатність олефінів у реакціях каталітичного окиснення

Олефін, який окиснюють	t _p , °C	Швидкість реакції, ·10 ⁷ моль/(г·с)	
		парціальне окиснення	повне окиснення
Каталізатор окиснений (Топохімічне відновлення)			
C ₃ H ₆	300	сліди	0.02
1-Бутен	300	2.1	0.03
2МБ2	300	2.2	0.16
2МБ1	300	3.6	0.24
i-C ₄ H ₈	300	4.2	0.25
Каталізатор відновлений (Топохімічне відновлення)			
C ₃ H ₆	340	0.3	0.02
1-Пентен	340	1.0	0.04
1-Бутен	340	2.5	0.12
2МБ2	340	3.1	0.21
2МБ1	340	4.0	0.38
i-C ₄ H ₈	340	5.3	0.63
Каталізатор відновлений (Каталітична реакція)			
C ₃ H ₆	340	0.2	0.16
1-Пентен	340	0.4	0.24
1-Бутен	340	2.0	0.27
2МБ2	340	4.0	0.57
2МБ1	340	5.3	0.80
i-C ₄ H ₈	340	8.7	1.05

Практичне збігання рядів активності в реакціях топохімічного відновлення та каталітичного окиснення засвідчує на визначальну роль стадії взаємодії олефіну з поверхнею каталізатора. Швидкість цієї стадії визначається будовою молекули олефіну. Збільшення молекулярної маси від C₃ до C₄ підвищує реакційну здатність, а подальше зростання молекулярної маси на реакційну здатність суттєво не впливає. Олефіни розгалуженої будови активніші, ніж нерозгалуженої.

Дані про реакційну здатність олефінів доцільно зіставити з їхньою адсорбційною здатністю. З цією метою ми дослідили вплив деяких олефінів на швидкість утворення продуктів неповного окиснення пропілену, 1-бутену та ізобутилену. Одержані результати наведено в табл. 2–4. Як видно, добавка конкуруючого олефіну у всіх випадках спричиняє гальмівну дію на утворення продуктів неповного окиснення. Пов'язувати це зі зменшенням концентрації кисню на поверхні не можна, оскільки стадія регенерації відновлених активних центрів не є лімітуючою [9]. Крім того, в складі реакційної суміші є великий надлишок кисню. Отже, гальмівну дію одного олефіну на окиснення іншого природно пов'язувати з конкурентною адсорбцією на активних центрах каталітичної поверхні, на яких відбувається окиснення. Величина цього гальмівного впливу визначається адсор-

бційною здатністю олефіну [8]. Розгляд одержаних даних про взаємний вплив олефінів дозволяє зробити висновок, що за адсорбційною здатністю на центрах парціального окиснення Те-Мо-О каталізатора досліджені олефіни розташовуються в ряд:



Одержана послідовність майже повністю збігається з рядом відносної реакційної здатності в реакціях неповного окиснення олефінів. Ці дані загалом узгоджуються і з кінетичними закономірностями: зі збільшенням адсорбційної здатності порядок реакції за олефіном зменшується від першого для пропілену до нульового за ізобутиленом [10]. Отож, в умовах каталізу на дослідженому каталізаторі стадія дисоціативної адсорбції олефіну визначає швидкість парціального окиснення. Зі згаданої залежності випадає 1-пентен, який спричиняє сильну гальмівну дію, хоч і не відзначається особливою реакційною здатністю. Такий вплив можна пояснити схильністю продуктів перетворення 1-пентену утворювати полієни та блокувати каталітичну поверхню [10].

Таблиця 2

Конкуруюча дія добавок 1-пентену, 2МБ1, 1-бутену, $i\text{-C}_4\text{H}_8$ на окиснення пропілену ($t_p=350\text{ }^\circ\text{C}$; реакційна суміш: C_3H_6 — 4 %; O_2 — 31 %; He — 65 %)

С конкуруючого олефіну, % об.	$W_{\text{акр}} \cdot 10^7$, моль/гс			
	конкуруючий олефін			
	2МБ1	1-бутен	1-пентен	$i\text{-C}_4\text{H}_8$
0	0.66	0.66	0.66	0.66
2	0.55	0.40	0.40	0.23
5	0.43	0.32	0.28	0.12
8	0.35	0.28	0.23	0.08
10	0.32	–	0.18	0.06
14	0.28	–	0.16	0.03

Таблиця 3

Конкуруюча дія добавок пропілену, 1-пентену, 2МБ1 та 1-бутену на окиснення ізобутилену ($t_p = 320\text{ }^\circ\text{C}$; реакційна суміш: $i\text{-C}_4\text{H}_8$ — 3.3 %; O_2 — 20 %; He — 66.7 %)

С конкуруючого олефіну, % об.	$W_{\text{МА}} \cdot 10^6$, моль/гс			
	конкуруючий олефін			
	C_3H_6	2МБ1	1-бутен	1-пентен
0	0.50	0.50	0.50	0.50
2	0.45	0.43	0.42	0.41
5	0.39	0.37	0.36	0.32
8	0.36	0.32	0.29	0.25
10	0.35	0.28	0.26	0.21
14	0.32	0.22	0.19	0.12

Таблиця 4

Конкуруюча дія добавок пропілену, 2МБ1 та $i\text{-C}_4\text{H}_8$ на окиснення 1-бутену ($t_p = 320^\circ\text{C}$; реакційна суміш: $i\text{-C}_4\text{H}_8$ — 4.0 %; O_2 — 29 %; He — 67%)

С конкуруючого олефіну, % об.	$W_{\text{МА}} \cdot 10^6$, моль/г·с		
	конкуруючий олефін		
	C_3H_6	2МБ1	$i\text{-C}_4\text{H}_8$
0	0.145	0.145	0.145
2	0.135	0.100	0.082
5	0.116	0.077	0.070
8	0.103	0.065	0.060
10	0.097	0.062	0.052
14	0.090	0.058	0.046

Отже, одержані дані є доказом придатності запропонованої Хабером двоцентрової моделі неповного окиснення олефінів для досліджуваних Те-Мо-О каталізаторів, вважаючи, що активними центрами дисоціативної адсорбції олефіну є іони Te^{4+} , а наступні окиснювальні перетворення відбуваються на іонах Mo^{6+} .

ЛІТЕРАТУРА

1. *Haber J., Grzybovska B., German K., Kowalski T., Mazurkiewicz A.* Active centers in selective oxidation of olefins on molybdate catalysts // Symposium on Mechanisms of Hydrocarbon Reactions 5–7 June. — 1973, Siofak, Hungary. — P. 54
2. *Grzybovska B., Haber J., Komorek J.* The chemistry of Bi-Mo-O Catalysts. // J. of Catalysis. — Vol. 25, № 1. — 1972. — P. 25 – 32.
3. *Haber J.* Mechanism of the Oxidation of Olefins on Mixed Oxide Catalysts // J. of Catalysis. — Vol. 28, № 3. — 1973. — P. 489 – 506.
4. *Grzybovska B., Haber J., Janas J.* Interaction of Allyl Jodide with Molybdate Catalysts for the Selective Oxidation of Hydrocarbons // J. of Catalysis. — Vol. 49, № 2. — 1977. — P. 150 – 163.
5. *Haber J.* Selectivity in Heterogeneous Catalytic Oxidation // Pure and Applied Chemistry. — Vol. 50. — 1978. — P. 923 – 940.
6. *Федевич Е.В., Крылова В.В., Жизневский В.М., Грובהва К.И., Семёнова В.А.* Испытания железо-теллур-молибденового катализатора окисления изобутилена в метакролеин // Химическая промышленность. — 1980. — № 6. — С. 15 – 17.
7. *Федевич Е.В.* Структура системы Те-Мо-О и ее каталитические свойства в реакциях окисления низших олефинов // Сб. Катализ и нефтехимия. — Киев: НАН України. — 2006. — № 14. — С. 116 – 128.
8. *Белоусов В.М.* Конкурирующие реакции как метод исследования механизма гетерогенного катализа // Укр. хим. журн. — 1964. — Т. 30, № 1. — С. 32 – 37.
9. *Жизневский В.М., Федевич Е.В., Пикулик О.М., Шипайло В.Я., Толопко Д.К.* Изучение механизма неполного окисления изобутелена на Те-Мо-О катализа-

- торах імпульсним мікрометодом // Кінетика каталіза. — 1972. — Т. 13. — С. 1488 – 1495.
10. *Жизневский В.М., Федевич Е.В.* Перспективные каталитические процессы получения акрилатных мономеров. — Львов: Світ, 1991.

SUMMARY

Eugeniy FEDEVICH¹, Oleg FEDEVICH², Vira SHYPAYLO²

THE ROLE OF ADSORPTION IN THE REACTIONS OF OXIDATION OF OLEFINS ON Te – Mo – O CATALYSTS

¹*Lviv State Agrarian University*

²*National University "Lviv Polytechnic"*

A relative reactionary ability of a row of olefins (propylene, 1-butene, *i*-C₄H₈, 2-methyl-1-butene, 2-methyl-2-butene, 1-pentene) on Te-Mo-O catalysts has been investigated. Due to the reactionary ability the hydrocarbons are placed in the next sequence: *i*-C₄H₈ > 2MB1 > 2MB2 > 1-butene > 1-pentene > C₃H₆. Due to the adsorptional ability the hydrocarbons are placed in the row: *i*-C₄H₈ > 1-pentene ≥ 1-butene ≥ 2MB1 > C₃H₆. The results obtained are the evidence that the adsorption of the olefins on the surface of catalysts is a determining stage of the partial olefin oxidation with the usage of Te-Mo-O catalysts.