

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.943.73+547.313.3

К МЕХАНИЗМУ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО
 ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА

А. А. МУРАДЯН, К. Г. ГАЗАРЯН, Т. А. ГАРИБЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 V 1980

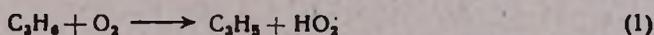
Изучено окисление пропилена в акролеин на V_2O_5 - Mo окисном катализаторе. Показано, что с его поверхности аллильные радикалы не десорбируют в объем. Изучен также распад диаллила и аллилгаллоидов с целью получения аллильных и аллилперекисных радикалов и изучения их реакционной способности.

Рис. 3, библиографических ссылок 10.

Пропилен—наиболее перспективное сырье для получения акролеина, являющегося весьма ценным полупродуктом органического синтеза. Общеизвестно [1], что селективное окисление пропилена в акролеин или акриловую кислоту на окисных катализаторах имеет место из-за образования аллильных комплексов на первичной стадии реакции, определяющей общую скорость окисления в целом.

Целью настоящей работы является изучение окисления пропилена на $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{MoO}_3$ катализаторе с применением кинетического метода вымораживания радикалов в сочетании с ЭПР спектрометром [2], позволяющим выяснить, возникают ли свободные радикалы в ходе окисления пропилена на этом катализаторе и переходят ли они с поверхности в газовую фазу.

Вначале представлялось важным изучить стадию зарождения радикалов в системе, не содержащей катализатор. Предполагалось, что первичным актом при гомогенном окислении пропилена является его взаимодействие с кислородом с образованием аллильного радикала [3]



с последующим быстрым образованием аллилперекисных радикалов по реакции



Исследования проводились по методике, с помощью которой изучались реакции зарождения радикалов при окислении водорода [4], различных насыщенных углеводородов [5], распаде галогидных алкилов [6] и алифатических аминов [7].

Во избежание дальнейших превращений образовавшихся радикалов опыты по окислению пропилена проводились в кварцевом реакторе ($l=8$ см, $d=0,8$ см) при низких давлениях (0,15 тор) и больших линейных скоростях струи.

Реакция изучалась в области 588—735°C. При этом в узле вымораживания был зарегистрирован спектр, соответствующий суммарному спектру радикалов HO_2 и RO_2 .

Измеренная эффективная энергия активации, вычисленная из скорости накопления радикалов при различных температурах и $\tau_x = 0,05$ с, оказалась равной ≈ 113 кДж/моль. Учитывая энергию активации ионели перекисных радикалов (42 кДж/моль), получаем значение истинной энергии активации, равное 155 кДж/моль, что близко к эндотермике реакции [1]. Следовательно, зарождение радикалов имеет место преимущественно в газовой фазе. Проводить измерения в области низких температур не удалось из-за низкой концентрации вымороженных радикалов.

Далее исследовалась реакция окисления пропилена в системе, содержащей Vi-Mo катализатор, при атмосферном давлении в интервале 400—500°C.

В кварцевом реакторе, заполненном кусочками стаблетированного Vi-Mo-O весом 0,3 г и удельной поверхностью 1,5 м²/г, был осуществлен подбор условий, приводящих к максимальному выходу акролеина. Найдено, что максимальный выход акролеина наблюдается при 450°C и соотношении $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 2 : 7$.

На рис. 1 приведены кинетические кривые расходования пропилена и накопления продуктов реакции при 450°. Как видим, в продуктах обнаружены: акролеин (кр. 2), в максимуме достигающий 2,8 об.%, ацетальдегид (кр. 3) — 1,3 об.%, окись пропилена (кр. 4) — 0,6 об.% и диаллил (кр. 7) — 0,006 об.%. Кривые 5 и 6 показывают ход накопления CO_2 и CO , соответственно. В следах найден пропионовый альдегид. В условиях больших превращений пропилена ($\tau_x \geq 0,2$ с) появляются перекисные радикалы. Сопоставление кинетических кривых расходования исходного вещества и образования продуктов реакции с кинетикой накопления вымороженных радикалов позволяет предположить, что зафиксированные радикалы получаются в результате дальнейшего окисления продуктов реакции. Так, в условиях $\tau_x \geq 0,2$ с сильно уменьшаются концентрации акролеина (кр. 2) и диаллила (кр. 7).

Повышение температуры до 500° приводит к резкому уменьшению выхода акролеина и росту перекисных радикалов.

Полученные данные позволяют заключить, что, по всей вероятности, аллилперекисные радикалы не выходят с поверхности Vi-Mo-O катализатора в объем, а непосредственно на катализаторе превращаются в про-

дукт окисления—акролеин, и частично рекомбинируют в диаллил. Эти данные согласуются с данными работы [8], в которой при взаимодействии смеси пропилена с кислородом с Vi-Mo-O в газовой фазе аллильный радикал не был обнаружен масс-спектральным методом. В то же время авторами [8, 9] было показано, что при взаимодействии пропилена со смешанными окислами марганца— Mn_2O_3 и Mn_3O_4 , а также с ZnO с поверхности катализаторов десорбируют аллильные радикалы, обнаруженные с помощью масс-спектрометра.

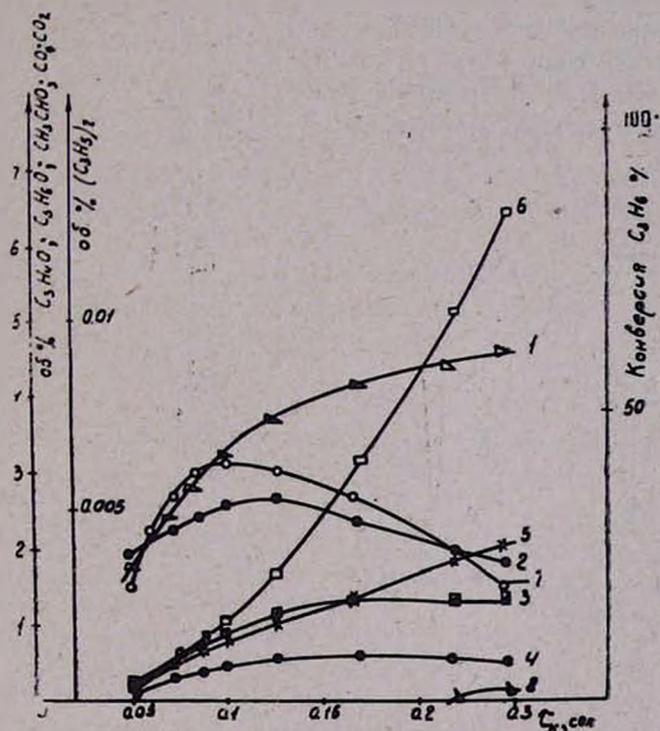


Рис. 1. Кинетика окисления пропилена в акролеин на катализаторе при $T = 450^\circ\text{C}$. 1 — конверсия пропилена, 2—6 — накопление акролеина, ацетальдегида, пропионового альдегида, CO_2 , CO , соответственно, 7 — накопление диаллила, 8 — радикалы.

Важно было получить и записать спектры ЭПР аллильных аллилперекисных радикалов и изучить их реакционную способность при взаимодействии с различными катализаторами. Для этого изучался распад диаллила и аллилгалондов, являющихся гораздо более эффективными их источниками, чем реакция окисления пропилена, поскольку энергия связи C-Hal значительно ниже, чем энергия соответствующей C-H связи в пропилене (365 кДж/моль).

Аллильные радикалы были получены путем термического разложения диаллила и йодистого аллила при $250\text{--}280^\circ$, а также бромистого и хлористого аллилов при $350\text{--}450^\circ$.

Эксперименты проводились в струе при давлении в реакторе, не превышающем 0,1 тор. Во всех случаях был записан одинаковый спектр (рис. 2а), совпадающий со спектром аллильных радикалов, теоретически рассчитанным в работе [10]. Добавки молекулярного кислорода позволили получить и записать спектр аллилперекисных радикалов (рис. 2б). Концентрация последних в идентичных условиях эксперимента оказалась в несколько раз выше, чем аллильных радикалов. Наличие кислорода, по-видимому, помогает десорбции образовавшихся радикалов с поверхности за счет теплоты реакции радикала с молекулярным кислородом.

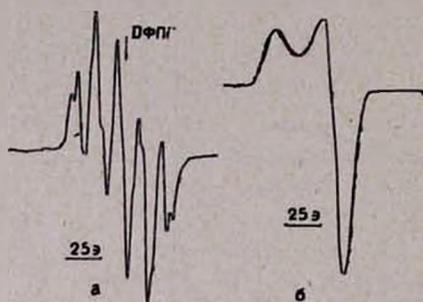


Рис. 2. Спектры ЭПР: а — аллильных радикалов, б — аллилперекисных радикалов.

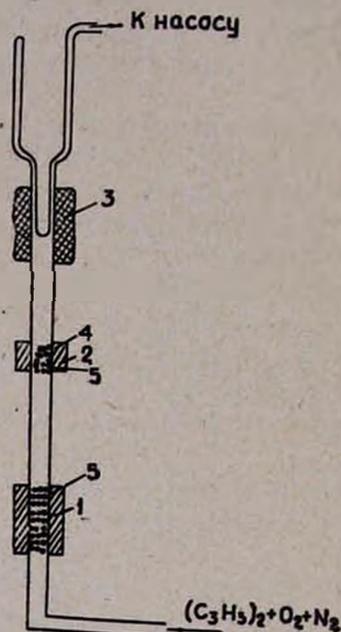


Рис. 3. Установка для изучения взаимодействия аллилперекисных радикалов с различными катализаторами. 1, 2 — электрические печи, 3 — резонатор спектрометра ЭПР, 4 — катализатор, 5 — кварцевая насадка.

Специальными опытами было показано, что аллильные радикалы не погибают на пути от реактора до узла вымораживания в условиях проведения эксперимента. Это определялось путем постепенного удаления реактора от узла вымораживания на расстояние до 30 см. За одинаковое время накопления концентрация вымороженных радикалов оставалась практически неизменной при изменении расстояния от зоны реакции до узла вымораживания. Увеличение S/V за счет помещения в реактор кварцевой насадки привело к пропорциональному увеличению концентрации аллильных радикалов при распаде вышеуказанных соединений, что позволило сделать заключение об их гетерогенном образовании.

Изучение поведения аллилперекисных радикалов проводилось на вакуумной струевой установке, приведенной на рис. 3. Смесь диаллила со следами кислорода, 22-кратно разбавленная азотом, при давлении 0,1 тор поступала в реактор, заполненный насадкой, помещенный в печь, нагретую до 660°, в котором осуществлялся распад диаллила и образо-

вание радикалов RO_2 . Далее радикалы RO_2 направлялись во второй реактор, также заполненный инертной насадкой, служащей поддержкой для катализатора. При комнатной температуре было изучено взаимодействие радикалов $C_3H_5O_2$ с различными катализаторами: 3% MoO_3 на MgO , MnO_2 и $Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3$. Вначале определялась концентрация вымороженных радикалов в отсутствие катализатора, затем на насадку помещались кусочки стаблетирированных образцов.

В случае $Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3$ интенсивность вымороженных радикалов уменьшалась в 2 раза. В присутствии MnO_2 все радикалы, попадающие на поверхность катализатора, взаимодействовали с ней, поскольку в уале вымораживания сигнал ЭПР радикалов зарегистрирован не был. В присутствии же 3% MoO_3 на MgO концентрация радикалов оставалась неизменной.

Эксперименты по взаимодействию аллилперекисных радикалов с различными окислами носят качественный характер. В дальнейшем предполагается детальное изучение этого процесса с анализом продуктов реакции.

В заключение авторы выражают благодарность профессору Марголис Л. Я. и сотрудникам за предоставление окисных катализаторов и проявление интереса к работе.

ՊՐՈՊԻԼԵՆԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ-ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ա. ՄՈՒՐԱԴԻԱՆ, Կ. Գ. ՂԱԶԱՐԻԱՆ, Թ. Ա. ՂԱՐԻԲԻԱՆ Ե Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Հետազոտված է պրոպիլենի օքսիդացումը ակտիվին Bi_2O_3 , MoO_3 օքսիդային կատալիզատորի վրա, Ցույց է տրված, որ այդ կատալիզատորի մակերեսից ալիլային ռադիկալները չեն դետորված ծավալ:

Ալիլ և ալիլպերօքսիդային ռադիկալները ստանալու համար հետազոտված է նաև դիալիլի և ալիլհալոգենիդների թերմիկ քայքայումը և ուսումնասիրված է նրանց ռեակցիոնունակությունը:

ABOUT THE MECHANISM OF THE HETEROGENEOUS CATALYTIC OXIDATION OF PROPENE

A. A. MURADIAN, K. G. GAZARIAN, T. A. GARIBIAN
and A. B. NALBANDIAN

The oxidation of propene to acrolein on Bi—Mo catalysts has been studied. It has been shown that allyl radicals are not desorbed from the surface of these catalysts into the gas phase. The thermal decomposition of diallyl and allylhalides has been carried out in order to obtain allyl and allylperoxy radicals and to study their reactivity.

ЛИТЕРАТУРА

1. *C. R. Adams, T. J. Jennings, J. Cat., 3, 549 (1974).*
2. *А. Б. Налбандян, А. А. Мантациян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1971.*
3. *Л. Я. Марголис, Окисление углеводов на гетерогенных катализаторах, Изд. «Химия», 1977.*
4. *Т. А. Гарибли, А. А. Мантациян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 186, 5 (1969).*
5. *Т. А. Гарибян, Р. Р. Григорян, А. А. Мантациян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 25, 75 (1969).*
6. *К. Г. Газарян, Т. А. Гарибян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 31, 27 (1978).*
7. *К. Г. Газарян, Т. А. Гарибян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 236, 913 (1977).*
8. *Z. Dolejšek, J. Novakova, J. Cat., 37, 540 (1975).*
9. *P. J. Hart, H. R. Friedll, Chem. Comm., 11, 621 (1970).*
10. *H. Mc. Connel, D. Chesnut, J. Chem. Phys., 27, 984 (1957).*