

ленних активних центрах кислорода (или CO) и дальнейшее взаимодействие их с CO (или O<sub>2</sub>) из газовой фазы. Показано, что кинетические зависимости скорости реакции окисления CO от концентрации реагентов на цеолитном Cu/ZSM-5 катализаторе можно описать механизмом типа Или-Ридила, в соответствии с которым взаимодействие CO с адсорбированным кислородом осуществляется из газовой фазы или из слабо адсорбированного состояния.

**SUMMARY.** The catalytic analysis of CO oxidation mechanisms at Cu/ZSM-5 which account the formation of intermediate substances at the surface due to adsorption oxygen (or CO) at partially reduced active centers and their next interaction with CO (or O<sub>2</sub>) was carried out. It was shown that kinetic dependences of reaction rate of CO oxidation from reagent concentration at Cu/ZSM-5 zeolite catalyst can be described by Ili-Ridil's type mechanism; according to this mechanism the CO interaction with adsorbed oxygen is carry out from gaseous phase or weak-adsorbed state.

1. *Tung C.-H., Wang H, Jing Y.-M.* // J. Amer. Chem. Soc. -1998. -**120**, № 21. -P. 5179—5186.
2. *Некрасов Н.В., Слинкин А.А., Кучеров А.В. и др.* // Кинетика и катализ. -1997. -**38**, № 1. -С. 90—93.
3. *Горященко С.С., Алимов М. А., Федоровская Э.А. и др.* // Там же. -1994. -**35**, № 4. -С. 588—590.
4. *Mosqueda-Jimenez B.I., Jentys A., Seshan K. et al.* // J. Catal. -2003. -**218**, № 2. -P. 348—353.
5. *Cruz R.S., Mascarenhas A.J.S., Andrade H.M.C.* // Appl. Catal. B: Environmental. -1998. -**18**, № 3—4. -P. 223—231.
6. *Vi Y., Lu G.* // Ibid. -2003. -**41**, № 3. -P. 279—286.
7. *Олексенко Л.П., Кузьмич И.В., Яцимирский В.К., Зуб В.Я.* // Теорет. и эксперим. химия. -2000. -**36**, № 5. -С. 301—306.
8. *Корнейчук Г.П., Остаюк В.А., Болдырева Н.А.* // Катализ и катализаторы. -Киев: Наук. думка, 1984. -Вып. 22. -С. 77—79.
9. *Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н.* Кинетические модели каталитических реакций. -Новосибирск: Наука, 1983.
10. *Яцимирский К.Б.* Применение метода графов в химии. -Киев: Наук. думка, 1971.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 28.05.2005

УДК 541.128.13

**В.М. Жизневський, В.В. Гуменецький, О.О. Мацьків, І.Д. Іваськів**

## **ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМУ ПРОМОТУВАННЯ ЛУЖНИМИ КАТІОНАМИ КАТАЛІЗАТОРА ОКИСНЮВАЛЬНОГО ДЕГІДРУВАННЯ БУТЕНУ-1**

Досліджено вплив лужних промоторів на каталітичні властивості катализатора Fe–Te–Mo–O<sub>x</sub> в реакції окиснювального дегідрування бутену-1 в бутадіен-1,3. Встановлено механізм промотуючої дії лужних металів на каталітичні властивості катализатора. Показано, що на поверхні свіжоприготованого катализатора багато слабозв'язаного кисню, який приймає участь в реакціях глибокого окиснення; у міру вилучення цього кисню з поверхні реакційною сумішшю селективність парціального окиснення значно підвищується.

У нашій попередній роботі [1] показано, що невеликі домішки лужних металів до Fe–Te–Mo–O катализатора підвищують його вибірковість у реакції парціального окиснення. При цьому домішки літію підвищують не тільки вибірковість катализатора, але і його активність.

Відомо, що реакція окиснювального дегідрування бутену-1, також, як і інші реакції парціального окиснення олефінів, відбувається за стадійним окиснювально-відновним механізмом [2]. Передбачається, що при цьому хемосорбція олефіну йде на багатовалентному катіоні (наприклад, Mo<sup>6+</sup>) з наступним його відновленням (до Mo<sup>5+</sup>), а хемосорбція кисню на основному каті-

оні, наприклад, у нашому випадку на відновленому катіоні заліза Fe<sup>2+</sup>, що реокиснюється до Fe<sup>3+</sup> й далі бере участь у стадії реокиснення відновлених катіонів Mo<sup>5+</sup> у Mo<sup>6+</sup>. Отже, хемосорбція олефіну відбувається на кислотному, а кисню — на основному центрі катализатора. Відомо, що на поверхні катализаторів окиснення є кислотні центри різної природи (бренстедівські, льюїсівські) та різної сили. Показано [3], що на сильних кислотних центрах олефін може міцно (незворотно) хемосорбуватися з розривом хімічних зв'язків у молекулі й утворенням продуктів глибокого окиснення. У такий спосіб промотор, що вводиться (лужний метал), повинен у першу чер-

© В.М. Жизневський, В.В. Гуменецький, О.О. Мацьків, І.Д. Іваськів, 2006

гу блокувати сильні кислотні центри поверхні та може утворювати на ній основні центри. У першому випадку повинна підвищуватися селективність, а в другому — активність каталізатора, якщо процес лімітує стадія взаємодії кисню з активним центром.

Для встановлення механізму промотуючої дії лужних катіонів, що вводять у каталізатор, вивчено окремо їхнє відновлення бутеном і реокиснення киснем в імпульсній установці. Механізм промотуючої дії лужних катіонів до  $\text{FeTe}_{0.55}\text{MoO}_x$ -каталізатора окиснювального дегідрування бутену-1 досліджували в проточній установці з імпульсною подачею відновлюючого (ВІ) або окиснюючого (ОІ) імпульсів об'ємом  $0.71 \text{ см}^3$ . Імпульсний реактор був включений в газову схему хроматографа з повним хроматографічним аналізом продуктів на виході з реактора двома датчиками — катарометром (аналіз газів) та ПІД (аналіз інших продуктів).

В реактор завантажували  $0.3 \text{ г}$  каталізатора, нагрівали до  $723 \text{ К}$  з продуванням газом-носієм (He) на протязі 2 год. Потім охолоджували до  $653 \text{ К}$  і подавали імпульси (20 імпульсів) чистого бутену-1 (ВІ), а згодом, в цих же умовах — кисню (ОІ).

В кожному імпульсі розраховували об'єм та швидкість утворення продуктів реакції; об'єм та швидкість вилучення  $\text{O}_2$  з поверхневого шару каталізатора (за продуктами окиснення); швидкість реокиснення поверхневого шару каталіза-

тора при подачі ОІ (за різницею поміж поданим  $\text{O}_2$ , витраченим на продукти окиснення необоротно хемосорбованого бутену-1, та того, що вийшов із реактора).

Для досліджень брали оптимальні за виходом бутадієну-1,3 каталізатори, які були визначені при вивченні впливу концентрації промотора на каталітичні властивості отриманого каталізатора.

Динаміка відновлення і реокиснення вихідного каталізатора та найбільш ефективного за швидкістю утворення бутадієну-1,3 (промотованого Na) та найменш ефективного (промотованого Rb) наведені на рисунку, а результати, отримані в 1-му і в 20-му імпульсах відновлення та реокиснення всіх каталізаторів, — в табл. 1 і 2.

Бачимо (рисунок), що на всіх каталізаторах селективність за бутадієном-1,3 підвищується в міру відновлення контакту, однак на вихідному каталізаторі це підвищення незначне й починаючи з 6-го імпульсу селективність дещо знижується. Швидкість перетворення бутену-1 на вихідному каталізаторі спочатку росте до 4–5-го імпульсів, а далі помітно знижується. На промотованих каталізаторах підвищення швидкості немає — вона весь час від імпульсу до імпульсу знижується.

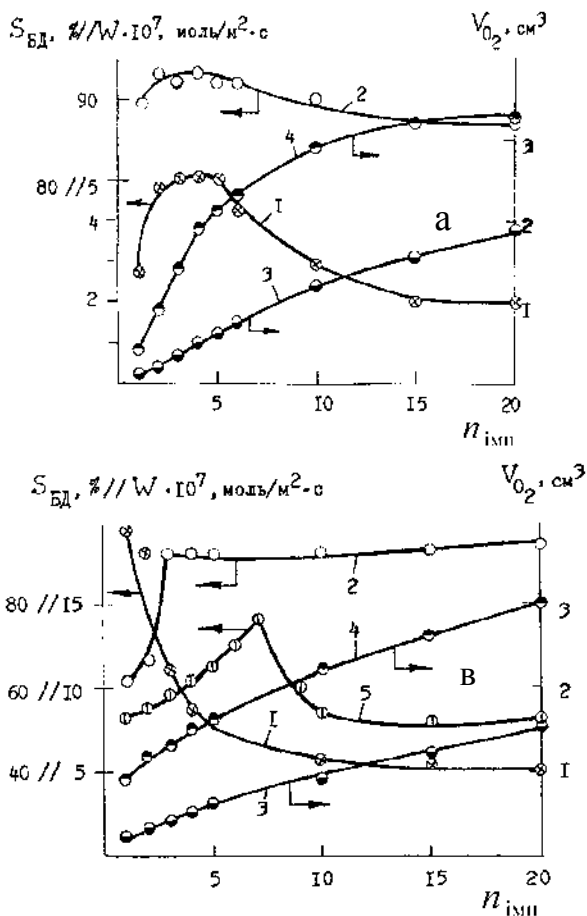
По кількості бутену-1 ( $V_{C_4}$ ), що прореагував у 1-му імпульсі відновлення (ІВ), каталізатори розташовуються в ряд (табл. 1):  $\text{K} > \text{Cs} > \text{Na} > \text{Li} > \text{Rb} > \text{K}_0$ , де  $\text{K}_0$  — вихідний каталізатор; по кількості бутадієну-1,3 ( $V_{\text{БД}}$ ), що утворився у цьому ж імпульсі (табл. 1):  $\text{Rb} > \text{Na} > \text{K} \approx \text{Li} > \text{Cs} > \text{K}_0$ ; по

Т а б л и ц я 1

**Результати імпульсного відновлення та реокиснення каталізатора Fe–Te–Mo–O, промотованого катіонами лужних металів** (імпульсна установка,  $g_{\text{кат}} = 0.3 \text{ г}$ ,  $V_{\text{імп}} = 0.71 \text{ см}^3$ ,  $V_{\text{п}} = 0.56 \text{ см}^3/\text{с}$ ,  $T = 653 \text{ К}$ )

| Каталізатор            | 1-й імпульс |                 |                  |                   |                   | 20-й імпульс |                 |                  |                  | Разом за 20 імпульсів |                  |                  |
|------------------------|-------------|-----------------|------------------|-------------------|-------------------|--------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------------|------------------|------------------|
|                        | ВІ          |                 |                  |                   | ОІ                | ВІ           |                 |                  | ОІ               | ВІ                    |                  | ОІ               |
|                        | $V_{C_4}$   | $V_{\text{БД}}$ | $V_{\text{O}_2}$ | $V'_{\text{O}_2}$ | $V'_{\text{O}_2}$ | $V_{C_4}$    | $V_{\text{БД}}$ | $V_{\text{O}_2}$ | $V_{\text{O}_2}$ | $V_{C_4}$             | $V_{\text{O}_2}$ | $V_{\text{O}_2}$ |
| Fe–Te–Mo, $\text{K}_0$ | 5.7         | 5.1             | 6.2              | 3.6               | 40                | 4.5          | 4               | 5                | 0                | 136                   | 190              | 327              |
| 0.1 Li                 | 38.7        | 19.0            | 118              | 108               | 63                | 15.8         | 8.4             | 27               | 0                | 425                   | 743              | 578              |
| 0.1 Na                 | 44.2        | 22.6            | 134              | 122               | 57                | 22.3         | 20.3            | 25               | 5                | 518                   | 627              | 397              |
| 0.05 K                 | 59.0        | 19.8            | 226              | 216               | 46                | 18.6         | 17.8            | 16               | 2                | 423                   | 546              | 223              |
| 0.05 Rb                | 37.0        | 22.9            | 88.0             | 76                | 19                | 9.8          | 9.7             | 8                | 5                | 291                   | 303              | 146              |
| 0.1 Cs                 | 54.0        | 14.2            | 220              | 213               | 10                | 4.8          | 4.5             | 4                | 0                | 206                   | 368              | 84               |

Примітка.  $V_{C_4}$ ,  $V_{\text{БД}}$ ,  $V_{\text{O}_2}$ ,  $V'_{\text{O}_2}$ ,  $V_{\text{O}_2}$  — відповідно об'єм ( $V_i \cdot 10^{-2}$ ,  $\text{см}^3$ ) бутену-1, що прореагував, бутадієну-1,3, що утворився, загальний об'єм вилученого з каталізатора кисню, об'єму слабозв'язаного кисню (утворення  $\text{CO} + \text{CO}_2$ ) і кисню, що витратився на реокиснення каталізатора; ВІ — імпульс відновлення, ОІ — імпульс реокиснення,  $V_{\text{імп}}$  — об'єм імпульсу,  $V_{\text{п}}$  — швидкість потоку.



Відновлення бутеном-1 і реокиснення киснем вихідного каталізатора Fe-Te-Mo-O в імпульсній установці (а); каталізатора Fe-Te-Mo-O, промотованого натрієм (Na/Mo=0.1) (б) та рубідієм (Rb/Mo=0.05) (в). 1 — швидкість перетворення бутену-1; 2 — селективність за бутадієном-1,3; 3, 4 — відповідно об'єм вилученого (відновлення) і поглиненого (реокиснення) кисню; 5 — швидкість перетворення бутену-1 при повторному (після реокиснення) відновленні.  $V_{imp} = 0.71 \text{ см}^3$ ;  $V_{п} = 0.56 \text{ см}^3/\text{с}$ ; 673 K; 0.3 г каталізатора;  $n_{imp}$  — номер імпульса.

кількості вилученого кисню в цьому імпульсі:  $K > Cs > Na > Li > Rb > K_0$ .

Отже, найбільша кількість рухливого кисню на поверхні повністю окисненого каталізатора є в контактi, промотованого калієм. Цей же каталізатор має й найбільшу кількість слабозв'язаного кисню (на окисненій поверхні), тобто такого, з якого утворюються продукти глибокого окиснення ( $CO$ ,  $CO_2$ ). По вмісту такого кисню каталізатори розташовуються в ряд (табл. 1), аналогічний до попереднього. По кількості кисню решітки, вилученого з каталізатора в 1-му імпульсі (кисень, що пішов на утворення бутадієну-1,3), видно, що найбільше він рухливий у Rb- і Na-вмісних каталізаторів. Крім того, у всіх промотованих контактi він більш рухливий, ніж у вихідному контактi, наприклад, на каталізаторі, промотованому рубідієм, бутадієну-1,3 утворилося в 1-му імпульсі в 4 рази більше, ніж на вихідному. По кількості поглинутого кисню в 1-му імпульсі реокиснення каталізатора отриманий ряд (табл. 1):  $Li > Na > K > K_0 > Rb > Cs$ .

Отже, стадію реокиснення, що видно і по

швидкості реокиснення (табл. 2,  $W_{O_2}^{oc}$ ), прискорюють тільки катіони Li, Na, K. Об'єм поглиненого кисню (табл. 1) і швидкість реокиснення знижуються від Li до Cs, тобто зі зменшенням електронегативності катіона промотора. Строгої кореляції між активністю промотованих каталізаторів і фізико-хімічними властивостями катіона промотора не спостерігається. Якщо вважати, що каталізатор, промотований рубідієм, випадає із закономірності, то можна передбачити, що активність (кількість бутену, що прореагував або ж швидкість його перетворення) знижується від Cs до Li, тобто зі зменшенням основності або ж радіуса катіона промотора. При цьому активність промотованих каталізаторів за швидкістю перетворення бутену-1 (табл. 2) приблизно на порядок вища, ніж вихідного. По швидкості утворення бутадієну-1,3 промотовані контакти теж в 3—6 разів активніші від вихідного.

Однією із характерних відмінностей промотованих каталізаторів є те, що на поверхні свіжо-приготованих і не оброблених реакційною сумішню контактiв утримується велика кількість слабо-

**Швидкість деяких процесів при імпульсному відновленні та реокисненні каталізаторів Fe–Te–Mo–O, промотованих лужними металами** (імпульсна установка,  $g_{\text{кат}} = 0.3$  г,  $V_{\text{імп}} = 0.71$  см<sup>3</sup>,  $V_{\text{п}} = 0.56$  см<sup>3</sup>/с,  $T = 653$  К)

| Промотор і його вміст у каталізаторі, М/Мо | 1-й імпульс                  |                 |                              |                              | 20-й імпульс                 |                 |                              | $V_{\text{O}_2} \cdot 10^2, \text{см}^3$ |
|--|------------------------------|-----------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|--|
|  | BI·10 <sup>7</sup>           |                 |                              | OI·10 <sup>7</sup>           | BI·10 <sup>7</sup>           |                 |                              |  |
|  | $W_{\text{C}_4}^{\text{BC}}$ | $W_{\text{БД}}$ | $W_{\text{O}_2}^{\text{BC}}$ | $W_{\text{O}_2}^{\text{OC}}$ | $W_{\text{C}_4}^{\text{BC}}$ | $W_{\text{БД}}$ | $W_{\text{O}_2}^{\text{BC}}$ |  |
| Fe–Te–Mo, K <sub>0</sub>                   | 2.66                         | 2.37            | 3.8                          | 18.6                         | 2.1                          | 1.86            | 2.3                          | 22.8                                     |
| 0.1 Li                                     | 26.9                         | 13.3            | 86.0                         | 46.0                         | 11.0                         | 8.4             | 19.6                         | 186                                      |
| 0.1 Na                                     | 30.9                         | 15.4            | 93.6                         | 39.5                         | 15.6                         | 13.8            | 17.1                         | 112                                      |
| 0.05 K                                     | 41.7                         | 13.6            | 154                          | 31                           | 13.0                         | 12.2            | 10.9                         | 261                                      |
| 0.05 Rb                                    | 19.6                         | 12.1            | 46.6                         | 10                           | 5.2                          | 4.9             | 4.2                          | 107                                      |
| 0.1 Cs                                     | 31.4                         | 8.2             | 128                          | 5.8                          | 2.8                          | 2.6             | 2.3                          | 246                                      |

П р и м і т к а.  $W_{\text{C}_4}^{\text{BC}}$ ,  $W_{\text{БД}}$ ,  $W_{\text{O}_2}^{\text{BC}}$ ,  $W_{\text{C}_4}^{\text{OC}}$ ,  $V_{\text{O}_2}$  — відповідно швидкості (моль/м<sup>2</sup>·с) перетворення бутену у відновному імпульсі, утворення бутадієну-1,3, видалення кисню каталізатора відновленою сумішшю, поглинання кисню каталізатором при його реокисненні та об'єм кисню (слабозв'язаного), що витратився на утворення СО та СО<sub>2</sub> у перших 3-х імпульсах відновлюваної суміші.

зв'язаного кисню. Так, на вихідному каталізаторі об'єм кисню решітки, що вступив у реакцію (іде на утворення бутадієну-1,3) відноситься до об'єму слабозв'язаного кисню (утворення СО, СО<sub>2</sub>) як 1/1, а на промотованих, відповідно, як 7/10. Тому вихідний каталізатор й у першому імпульсі відновлення має порівняно високу селективність за бутадієном-1,3, що не властиво промотованим контактам, на яких більше половини бутену-1 в першому імпульсі перетворюється в продукти глибокого окиснення. Однак цей слабозв'язаний кисень майже повністю поглинається першим імпульсом відновлення. У наступних імпульсах селективність за бутадієном-1,3 на промотованих каталізаторах швидко росте і досягає величини, що переважає селективність вихідного контакту. Отже, можна припустити, що введені промотори створюють центри додаткової адсорбції кисню на поверхні каталізатора, що бере участь у реокисненні відновлених активних центрів і утворенні продуктів глибокого окиснення, але, очевидно, перша із цих реакцій має привілеگیю над другою, тому що селективність активованого каталізатора в стаціонарних умовах є вищою, ніж вихідного. Можливо, що після обробки каталізатора реакційною сумішшю центри хемосорбції кисню здобувають іншу природу, на якій кисень хемосорбується у більш міцній формі. Розглянемо результати 20-го імпульсу.

За кількістю бутену-1, що прореагував у цьому імпульсі відновлення, каталізатори розташо-

вуються в ряд: Na>K>Li>Rb>Cs>K<sub>0</sub>, який відрізняється від отриманого в першому імпульсі. Після відновлення каталізаторів двадцятьма імпульсами значно знизилася активність цезійвмісного контакту — приблизно на порядок. Для інших каталізаторів це зниження не настільки високе, але все-таки активність їх в 2–3 рази нижча від первісної. Найменше зниження спостерігається на непромотованому контакті (в 1.3 рази). Знизилася при цьому також і швидкість утворення бутадієну-1,3 (табл. 2), правда в меншій мірі, ніж загальна швидкість перетворення бутену. За швидкістю утворення бутадієну-1,3 отриманий ряд, аналогічний до попереднього, котрий не співпадає з рядом за швидкістю витрати кисню каталізатора: Li>Na>K>Rb>Cs>K<sub>0</sub>. У цьому ряді знижується електронегативність і зростає основність та розмір катіона.

По загальній кількості перетвореного бутену-1 за 20 імпульсів відновлення вивчені каталізатори розташовуються в ряд: Na>Li>K>Rb>Cs>K<sub>0</sub>, а за кількістю вилученого кисню за ці імпульси — в ряд Li>Na>K>Cs>Rb>K<sub>0</sub>.

Отже, найбільша кількість кисню видаляється з каталізаторів, промотованих катіонами, що мають високу електронегативність, і вона знижується з ростом основності промотора, тобто від Li до Cs. Причому між цими крайніми каталізаторами спостерігається різниця в два рази. Бачимо (табл. 1), що промотовані контакти в плинні поданих 20 імпульсів кисню повністю не реокисню-

ються, причому найбільш активні контакти (Li, Na) реокиснюються швидше, ніж менш активні (Cs). Останній каталізатор за 20 імпульсів реокиснення поглинув менше третини вилученого кисню.

Каталізатори, промотовані натрієм і рубідієм, піддавалися повторному відновленню бутену-1 після їх реокиснення киснем. Встановлено, що на каталізаторі, промотованому натрієм в першому імпульсі повторного відновлення, загальна швидкість перетворення бутену-1 (рисунк, б) була значно нижчою, ніж в першому імпульсі першої серії. У такий спосіб, незважаючи на те, що поверхнею контакту поглинено  $3.94 \text{ см}^3$  кисню, він не відновив своєї первісної активності. Вона була у другій серії дослідів у 1.96 (30.9/15.8) рази нижчою, ніж у першій. У міру подачі імпульсів бутену активність знижувалася і після 20 імпульсів зменшилася у два рази, а в порівнянні з первісною (свіжий каталізатор) в 4.48 (30.9/6.9) разів. По бутадієну-1,3 різниця у швидкостях перших імпульсів була незначною.

У перших двох імпульсах першої серії дослідів утворювалося багато продуктів глибокого окиснення за рахунок слабозв'язаного на поверхні кисню, а в другій серії такого кисню було дуже мало. Отже, після обробки каталізатора реакційною сумішшю центри слабкої адсорбції кисню, що були, змінюють свою природу. У всякому разі після подачі 20 імпульсів кисню на відновлену поверхню кількість CO і CO<sub>2</sub>, що утворилися, була такою ж, як і на поверхні відновленої двадцятьма імпульсами бутену-1. Можливо, що поданий кисень у першу чергу заповнює ті, що є, кисневі вакансії у решітці каталізатора. Отже, основна відмінність першої серії дослідів по відновленню каталізатора від другої є такою, що в першому випадку на поверхні контакту є багато слабозв'язаного кисню, що перетворює бутен у продукти глибокого окиснення.

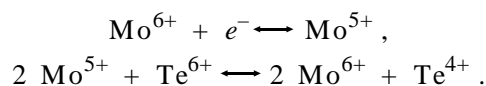
На каталізаторі, промотованому рубідієм (рисунк, в), швидкість витрати бутену-1 в першому імпульсі повторного відновлення була вищою, ніж в 20-му першої серії, але нижчою, ніж в першому імпульсі першої серії. У другій серії дослідів загальна швидкість перетворення бутену-1 (рисунк, в) спочатку зростала до 7-го імпульсу (максимум  $13.9 \cdot 10^{-7}$  моль/м<sup>2</sup>·с), а потім зменшувалася до 10-го імпульсу (до  $8 \cdot 10^{-7}$  моль/м<sup>2</sup>·с) і далі залишалася практично сталою. Імовірно підвищення швидкості можна пояснити утворенням на поверхні продуктів ущільнення, які можуть утворювати активні центри дегідрування [4].

Бачимо (табл. 2), що на вихідному каталіза-

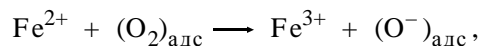
торі швидкість реакції реокиснення поверхні каталізатора, відновленого 20-ма імпульсами бутену-1, в першому імпульсі реокиснення є вищою від швидкості стадії видалення кисню в першому імпульсі відновлення, а на промотованих контактах, навпаки, швидкість стадії видалення кисню є вищою від швидкості його поглинання ( $W_{\text{O}_2}^{\text{OC}} < W_{\text{O}_2}^{\text{BC}}$ ). Отже, промотори підвищують рухливість решіткового кисню, що також видно і з порівняння швидкостей видалення кисню з решітки контакту ( $W_{\text{O}_2}^{\text{BC}}$ ) на вихідному і промотованому каталізаторах. Так, наприклад, на каталізаторі, промотованому калієм, ця швидкість (табл. 2) в першому імпульсі в 40 (154/3.8) разів вища, ніж на вихідному, щоправда, у 20-му імпульсі різниця не є такою значною (~ в 5 разів).

Швидкість стадії реокиснення в першому імпульсі підвищують тільки Li, Na і K, а Rb і Cs, навпаки, трохи знижують швидкість цієї стадії у порівнянні з непромотованим каталізатором.

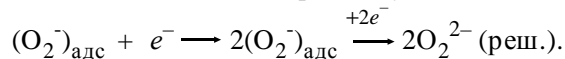
Механізм окиснювального дегідрування та окиснення олефінів розглядався в багатьох роботах. В роботі [5] передбачається, що основну роль в хемосорбції олефіну на Bi-Mo-O<sub>x</sub>-каталізаторах виконує йон вісмута, а автори [2, 6] вважають, що він хемосорбується на катіонах вищої валентності, наприклад, на Mo<sup>6+</sup>. У роботі одного з авторів статті [3] при вивченні ролі окремих компонентів каталізатора Fe-Te-Mo-O<sub>x</sub> встановлено, що найлегше відновлюється оксид телуру (Te<sup>6+</sup>), а найшвидше реокислюється Fe<sup>3+</sup>. Передбачається, що олефін хемосорбується на катіоні Mo<sup>6+</sup>, Te<sup>6+</sup> сприяє стадії реокиснення відновленого олефіном Mo<sup>6+</sup> до Mo<sup>5+</sup>:



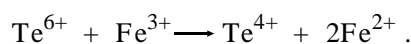
Оксид заліза Fe<sup>2+</sup> приймає участь у реакції активації кисню:



активація кисню може продовжуватися і далі:



Відновлення Fe<sup>3+</sup> до Fe<sup>2+</sup> може відбуватися з участю олефіна або Te<sup>6+</sup>:



Введений у каталізатор лужно-земельний промотор Ba<sup>2+</sup> має більшу, у порівнянні з Fe<sup>3+</sup>, основність, і тому буде легше віддавати електрони O<sub>2</sub>, адсорбованому на основному активному

центрі каталізатора, і, таким чином, буде прискорювати стадію реокиснення відновленого активного центру. Відомо [3], що лімітуючою стадією процесу окиснення ізобутилену на каталізаторі Fe-Te-Mo-O<sub>x</sub> є стадія реокиснення активних центрів — швидкість реакції не залежить від концентрації кисню при  $P_{O_2} > P_{min}$ , тому створення додаткових умов активації кисню пришвидшує реакцію окиснення.

**РЕЗЮМЕ.** Исследовано влияние щелочных промоторов на каталитические свойства катализатора Fe-Te-Mo-O<sub>x</sub> в реакции окислительного дегидрирования бутена-1 в бутадиен-1,3. Установлен механизм промотирующего действия щелочных металлов на каталитические свойства катализатора. Показано, что на поверхности свежеприготовленного катализатора много слабосвязанного кислорода, принимающего участие в реакциях глубокого окисления; по мере извлечения кислорода с поверхности реакционной смесью селективность парциального окисления значительно повышается.

**SUMMARY.** Effect of alkaline promoters on catalytic properties of Fe-Te-Mo-O<sub>x</sub> catalyst in the reaction of

oxidative dehydration of butane-1 to butadiene-1,3 has been investigated. Mechanism of promoting effect of alkaline metals on catalytic properties of the catalyst has been determined. It has been shown that on the surface of the newly prepared catalyst exists a large amount of weakly bound oxygen, which takes part in the deep oxidation reactions; along with extraction of that oxygen from the surface by reaction mixture selectivity of partial oxidation significantly increases.

1. Двонцова Е., Жизневский В.М. // Тез. докл. 1-й Междунар. науч. конф. чехословацких аспирантов и студентов в СССР с участием молодых ученых соц. стран. -М.: Изд-во МГУ, 1988. -С. 116, 117.
2. Batist P., Kapteijns C., Lippens B., Schuit G. // J. Catal. -1967. -7, № 1. -Р. 33—49.
3. Жизневский В.М. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -М.: МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1982.
4. Гасанова Н.И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Баку: АЗИНЕФТЕХИМ, 1980.
5. Berington I.D., Grasselli R.K. // J. Catal. -1979. -59, № 1. -Р. 79—99.
6. Марголис Л.Я., Фирсова А.А. // Проблемы кинетики и катализа. Т. 16. -М.: Наука, 1975. -С. 98—129.

Національний університет "Львівська політехніка"

Надійшла 26.07.2005