

54  
А-90

С. 111

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР  
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Л. В. ПИСАРЖЕВСКОГО

---

На правах рукописи

В. М. ОДРИН

**Исследование взаимодействия  
катализатора с реакционной средой  
в системе окислы ванадия—нафталин**

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель —  
доктор химических наук Г. П. КОРНЕЙЧУК

Киев — 1967

111

54

A90

OK

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации В. М. Одрина, прислать свои отзывы и принять участие в заседании Ученого Совета Института физической химии имени Л. В. Писаржевского АН УССР, посвященном защите этой диссертации.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института (Киев, ул. Б. Китаевская, 97).

Ориентировочная дата защиты 6 июня 1967 г.

О дне и времени защиты будет сообщено за 10 дней в газете.

Ученый секретарь совета кандидат химич. наук  
(М. М. Алексанкин)

Дата рассылки автореферата 6 мая 1967 г.

Для развития теории подбора катализаторов необходимы знания каталитических свойств индивидуальных химических соединений, а также истинных кинетических зависимостей процессов на катализаторах определенного химического состава.

Однако, в большинстве работ не изучали активности соединений строго определенного состава. Такое положение объясняется прежде всего тем, что все катализаторы вступают в химическое взаимодействие с компонентами реакционной среды, образуя при этом один или несколько продуктов взаимодействия.

Реакции изменения химического состава контакта и каталитические реакции — процессы взаимосвязанные и взаимообусловленные, поэтому установление основных закономерностей протекания одних проливает свет и на характер протекания других.

Целью настоящей работы было решение следующих задач:

1. Исследование комплекса процессов, протекающих в системе окислованадиевый катализатор — нафталино-воздушная смесь, в их взаимодействии.

2. Изучение процессов изменения состава поверхностного слоя контакта.

3. Отыскание основных закономерностей в системе окислованадиевый катализатор — нафталино-воздушная смесь, являющейся примером систем катализатор — реакционная среда, в которых наблюдается значительная зависимость каталитической активности от состава контакта.

В двух первых главах диссертационной работы изложено состояние проблемы: взаимодействие катализатора с реакционной средой, дан подробный анализ имеющихся теоретических и экспериментальных работ по этой проблеме, а также изложены соображения автора диссертации об основных закономерностях процессов взаимодействия в системах катализатор — реакционная среда.

В третьей главе изложены основные данные о взаимодействии катализатора с реакционной средой в системе окислованадиевый катализатор — нафталино-воздушная смесь, и обоснована целесообразность выбора этой системы для экспериментального поиска основных закономерностей взаимодействия катализатора с реакционной средой.

В IV—VII главах приведен и проанализирован экспериментальный материал, полученный нами при изучении комплекса процессов изменения химического состава окиснованадиевого катализатора при окислении нафталина.

### **1. Исследование изменения химического состава окиснованадиевого контакта в процессе окисления нафталина**

Отдельные процессы из всего комплекса процессов, протекающих в системе окиснованадиевый катализатор — нафталино-воздушная смесь, имеют различную природу, различную скорость и различным образом влияют на каталитическую активность контакта. Следовательно, для изучения их необходимо было использовать различные химические, физические и физико-химические методы.

#### **Методика эксперимента**

Всегда имеющее место в ходе каталитического окисления нафталина восстановление  $V_2O_5$  до низших окислов ванадия изучалось с помощью микрогравиметрического и химического анализа, а накопление поверхностных соединений — с помощью микрогравиметрического и элементорганического анализа. Для исследования влияния указанных процессов на активность и избирательность окиснованадиевого катализатора проводилось изучение безградиентным методом активности и избирательности контакта на разных стадиях изменения его состава в различных режимах обработки.

Химический анализ контактов, подвергнутых обработке реакционной смесью в различных режимах катализа, и химический анализ продуктов каталитических реакций производился по известным из литературы методикам. По обычной методике элементорганического анализа находили содержание углерода в исходных образцах катализатора и в образцах, работавших в различных режимах.

В. М. Власенко, М. Т. Русов и Г. Е. Юзефович применяли микрогравиметрический метод в сочетании с обычной проточно-циркуляционной установкой. Ранее Г. П. Корнейчук были предложены более простые по сравнению с проточно-циркуляционной установкой безградиентные реакторы. Нам представлялось перспективным применить их и в микрогравиметрических исследованиях.

Эта задача решалась тремя способами:

- 1) совмещением весов известной конструкции с безградиентным реактором известной конструкции;
- 2) созданием такого безградиентного реактора, который наиболее удачно совмещался бы с весами выбранной конструкции;

3) разработкой конструкций и реактора и весов, учитывая при конструировании каждого в отдельности необходимость их последующего совмещения.

### **1. Стеклянный безградиентный реактор с поршневым турбулизатором и пружинными весами**

Катализатор в виде кусочков или порошка размещается в корзинке из подходящего материала, взятого в виде сетки, и подвешивается на пружине. Изменение веса в процессе работы регистрируется с помощью катометра. Безградиентность по концентрациям и изотермичность вдоль слоя катализатора достигается с помощью поршневого турбулизатора. В процессе работы корзинка с катализатором с помощью трубки, служащей также карманом для термомпары, боковым выступом прижимается к стеклянной сетке, перегораживающей внутреннюю трубку реактора, что позволяет устранить раскачивание на пружине корзинки с катализатором и точно измерить температуру контакта. При взвешивании работа поршневого турбулизатора приостанавливается, и корзинка с катализатором освобождается.

### **2. Стеклянный безградиентный реактор с винтовым металлическим циркуляционным насосом и пружинными весами**

Принцип его работы аналогичен описанному выше. Основное различие состоит в том, что безградиентность достигается с помощью металлического винтового циркуляционного насоса, помещенного и уплотненного с помощью стеклонитей во внутреннем цилиндре реактора.

В рабочем положении реактора корзинка с катализатором опускается на 1—1,5 см; сетка, создающая дополнительное сопротивление, здесь устранена. В этом приборе можно производить взвешивание и непрерывно, без растяжения пружины и остановки насоса, создающего равномерный поток, что позволяет чаще производить замеры и исключает нарушения безградиентности.

### **3. Металлический безградиентный реактор с центробежным циркуляционным насосом и вынесенными весами**

Принципиальное устройство безградиентного аппарата аналогично вышеописанным. Различие состоит в том, что в коаксиально расположенный внутренний цилиндр реактора помещен центробежный циркуляционный насос и применены коромысловые дифференциальные демпферные весы, вынесенные из реактора. Проволока подвеса с катализатором проходит в реактор

через отверстие в крышке, которое запирается с помощью закрепленного на проволоке металлического конуса и рычажного приспособления. При взвешивании проволока подвеса освобождается от натяжения разгрузкой рычажного приспособления, конус опускается ниже отверстия, корзинка с катализатором свободно повисает на коромысле весов, а работа циркуляционного насоса прекращается.

Первый из описанных приборов состоит целиком из стекла, поэтому может быть применен для исследования процессов с агрессивными средами. Второй реактор лишен этого преимущества, зато в нем можно производить непрерывный контроль изменения весов.

Общий недостаток этих приборов — большой объем, благодаря чему требуется большой отрезок времени для установления стационарных условий течения процесса.

Реактор с центробежным циркуляционным насосом имеет малый объем вследствие чего в нем быстро устанавливаются стационарные условия; циркуляционный насос обеспечивает безградиентность даже в случае значительного сопротивления шихты катализатора; весы не требуют термостатирования. Однако, с помощью их нельзя осуществлять контроль за изменением веса без остановки насоса.

Примененный без весов этот реактор может служить типовым для исследования активности и избирательности катализаторов.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

Описанные выше приборы разработаны для исследования изменения состава катализатора непосредственно в ходе катализа и одновременного изучения кинетики каталитического процесса.

Из литературных данных известно, что в процессе окисления одних соединений, назовем их соединениями I-го класса, даже при большом избытке кислорода, происходит восстановление  $V_2O_5$ , тогда как при окислении других соединения II-го класса, этого не наблюдается.

Механизм получения из исходной  $V_2O_5$  активного контакта, т. е. механизм процесса формирования, не известен. Известно лишь, что постепенное увеличение активности исходной  $V_2O_5$  в ходе каталитического окисления нафталина происходит, по-видимому, вследствие восстановления  $V_2O_5$ , а также увеличения поверхности контакта. Можно было дать два объяснения тому факту, что  $V_2O_5$  восстанавливается углеводородно-воздушными смесями, содержащими большой избыток кислорода по отношению к углеводороду.

Первое — дается в работе Ройтера и Юза. Они представляют это явление как результат установления динамического равновесия между всеми стадиями каталитической реакции и реакциями взаимодействия катализатора с реакционной средой.

Второе — может быть дано на основании допущения, сделанного ранее Понграттем, согласно которому устойчивость  $V_2O_5$  при катализе, в условиях избытка кислорода и высокой температуры, объясняется образованием прочных лакообразных соединений.

В случае справедливости первого объяснения изменение веса контакта во времени под влиянием восстановления, при постоянном режиме обработки реакционной смесью, должно представлять собой функцию, стремящуюся к пределу, соответствующему стационарному составу. Процесс восстановления может быть изучен, в первом приближении, одним весовым методом только, если скорости восстановления и образования поверхностных соединений несоизмеримы.

В случае справедливости второго объяснения восстановление и образование поверхностных соединений — это один и тот же процесс, приводящий к значительному увеличению веса исходного контакта, и, следовательно, с помощью весового метода его можно изучить с высокой степенью точности.

Путем изучения кинетики восстановления  $V_2O_5$  нафталином, нафталино-азотной смесью, установлено, что нафталин восстанавливает пятиокись ванадия при прочих равных условиях быстрее, чем водород.

Показано, что скорость каталитического окисления нафталина на окислованадиевом контакте более чем на порядок превышает скорость восстановления  $V_2O_5$  нафталином и скорость окисления  $V_2O_5$  кислородом воздуха, а это является свидетельством в пользу протекания процесса окисления в адсорбционном слое, а не через попеременное окисление — восстановление контакта.

Суммарное изменение веса, полученное экспериментально с помощью весов Мак-Бэна, сопоставляется с расчетным, полученным с учетом уменьшения веса за счет восстановления  $V_2O_5$  до  $V_2O_4$  (химический анализ) и увеличения веса за счет накопления органических веществ (элементоорганический анализ). В случае катализа изменение веса за счет восстановления и за счет накопления органических веществ оказывается соизмеримым. Суммарное изменение веса ( $\Delta G$ ) представляет собой алгебраическую сумму двух величин: изменения веса за счет восстановления катализатора и изменения веса за счет удержания катализатором органических веществ. В случае преобладания процесса восстановления над процессом накопления органических веществ  $\Delta G < 0$ ; в случае преобладания процесса накопления  $\Delta G > 0$ . При рассмотрении данных таблицы I видно, что при  $415^\circ C$  и  $360^\circ C$  величина  $\Delta G < 0$  — преобладающий процесс — вос-

становление, а при  $320^{\circ}\text{C} - \Delta G > 0$  — преобладающий процесс — накопление органических веществ.

Из данных таблицы 1 видно также, что с ростом температуры от  $320^{\circ}\text{C}$  до  $415^{\circ}\text{C}$  уменьшается количество накапливающихся органических веществ. Это, очевидно, связано прежде всего с возможностью протекания при низких температурах таких адсорбционных процессов, которые не идут при более высоких температурах.

Таблица 1

Изменение химического состава катализатора в процессе, измеряемое анализом соотношения  $V^{+5}:V^{+4}$  и содержания углерода в контакте и измерением суммарного изменения веса катализатора в ходе процесса

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Степень превращения, %	Уменьшение веса контакта за счет восстановления, мг/г	Увеличение веса за счет накопления органических примесей в расчете на углерод, мг/г	Суммарное изменение веса контакта (по весам Мак Бэна) мг/г	Удельная поверхность $\text{м}^2/\text{г}$
320	3	-1,7	+3,47	+3,1	3,0
360	12	-8,7	+1,22	-7,1	3,2
415	20	-3,0	+9,84	-2,5	3,1

Изучение данных таблицы 1 позволяет утверждать, что справедливо первое из возможных, изложенных выше объяснений восстановления  $V_2O_5$  нафталино-воздушными смесями, содержащими избыток кислорода.

Изучение изменения состава контакта при постоянной температуре процесса от концентрации нафталина и продуктов его окисления (см. таблица 2) позволяет утверждать, что глубина

Таблица 2

Зависимость изменения веса катализатора в ходе катализа от степени превращения окисляемого нафталина ( $C_n = 66 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $t = 415^{\circ}\text{C}$ )

Скорость потока нафталино-воздушной смеси, мл/мин.	Степень превращения нафталина, %	Изменение веса катализатора, мг/г
450	33,5	-2,22
200	44,2	-1,85
100	58,4	-1,20
50	69,2	-1,02

$C_n$  — концентрация нафталина;  
 $t$  — температура.

восстановления пропорциональна концентрации нафталина, а количество накапливающихся на поверхности органических веществ — концентрации продуктов его окисления.

## II. Исследование изменения поверхностного состава окиснованадиевого контакта при каталитическом окислении нафталина

В многочисленных работах последних лет для изучения физической и химической адсорбции, а также изменения валентного состояния ионов в поверхностном слое окислов был успешно применен метод ИК-спектроскопии. Поэтому нами было решено применить этот метод и для изучения процессов изменения химического состава поверхностного слоя окиснованадиевого катализатора, а в сочетании с кинетическим методом и для изучения взаимосвязи этих процессов с каталитическими реакциями окисления нафталина. Применение ИК-спектроскопического метода в комплексе с другими физическими и физико-химическими методами может помочь решению ряда вопросов, связанных с характером воздействия реакционной смеси на катализатор и влиянием этого воздействия на его каталитические свойства, а также с химией поверхности окислов ванадия, помещенных в атмосферу нафталина и продуктов его окисления.

### Методика эксперимента

Обычный окиснованадиевый катализатор обладает низкой удельной поверхностью: таблетированная  $V_2O_5$ —3—5  $\text{м}^2/\text{г}$ , крупнокристаллическая —0,1—0,2  $\text{м}^2/\text{г}$ . Интенсивные полосы поглощения органических молекул, хемосорбированных на окислах, удавалось наблюдать в ИК-спектрах образцов, когда удельные поверхности окислов были порядка 100  $\text{м}^2/\text{г}$ . Поэтому при разработке методики эксперимента нашей основной задачей было получить величину удельной поверхности на порядок большую, чем в обычном окиснованадиевом контакте.

Эту задачу решали путем приготовления пленок окислов ванадия напылением  $V_2O_5$  в вакууме  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  мм рт. ст. на хлористый натрий и путем отделения высокодисперсного слоя низших окислов, образующихся при катализе, от низкодисперсной исходной  $V_2O_5$ . Характеристика исследованных контактов дана в таблице 3.

Катализаторы в виде пленок (I тип) обрабатывали реакционной смесью в металлическом реакторе с центробежным циркуляционным насосом (вариант 2 — без весов), а смесь воздуха с каждым из продуктов окисления нафталина — в ампулах. Для изучения адсорбции образцы пленок и вещества помещали в

Таблица 3

## Характеристика исследованных катализаторов

Тип катализатора	Исходный материал	Размер гранул в мм	Толщина слоя в мм	Удельная поверхность в м <sup>2</sup> /г			
				до работы		после работы	
				всего контактная	активной составляющей	всего контактная	активной составляющей
I. Пленка окислов ванадия на хлористом натрии	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , марки особо чистый, пластинки—35x8x2	—	0,05—0,1	0,1	30	—	—
II. Плавильная V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> на кварцевом носителе	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ч. д. а., очищенный речной песок	1—2	0,013	0,027	3,5	0,05	6,5
III. Таблетированная V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , дробленая	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , полученная напылением и окислением	1—2	1—2	9,5	9,5	9,6*	9,6*

ампулы, откачивали, запаивали (вакуум 10<sup>-3</sup> мм рт. ст.) и выдерживали в ультратермостате при 99° С. Катализаторы II и III типов обрабатывали в прочном реакторе из нержавеющей стали.

Катализаторы I типа не требовали дополнительной обработки для ИК-спектроскопического исследования. С катализаторов II и III типов снимался наружный слой низших окислов и приготавливались таблетки с NaCl и KBr и взвеси в вазелиновом масле. Отделение наружного слоя производилось встряхиванием образцов в виброкамере, а также увлажнением пыли, уносимой потоком реакционной смеси, фильтром из NaCl. Спектры всех образцов снимались в атмосфере воздуха при комнатной температуре на приборах ИКС-14А и UR-10 в области 650—1800 см<sup>-1</sup>, а в некоторых случаях от 400 см<sup>-1</sup> до 4000 см<sup>-1</sup>. Спектральная ширина щели варьировалась в основном в пределах 3—7 см<sup>-1</sup>. Скорость записи спектра на приборе ИКС-14А изменяли от 21 см<sup>-1</sup>/мин. до 187 см<sup>-1</sup>/мин, а на UR-10 — от 31 до 150<sup>-1</sup>/мин.

Была определена удельная поверхность образцов по методу БЭТ, данные приведены в таблице 3. Образцы пленок были подвергнуты также рентгеноструктурному анализу.

\* Без поверхностного слоя, снятого для ИК-спектроскопического исследования.

## Результаты экспериментов и их обсуждение

Для выяснения строения и характера связи с поверхностью соединений, образующихся в процессе катализа, пленки окислов, предварительно прогретые в атмосфере воздуха при 400—410° С для удаления примесей и окисления низших окислов, а также пленки свеженанесенные и пленки, восстановленные водородом при 400—410° С, обрабатывались при этой же температуре нафталино-воздушной смесью. В результате такой обработки в спектрах пленок появляются полосы поглощения в области 1100—1200 см<sup>-1</sup> с максимумом у 1150 см<sup>-1</sup>. По мере увеличения времени обработки растет интенсивность этих полос. Пленка содержит несколько миллиграммов окислов, и поэтому степень превращения нафталина на трех—четыре загружаемых в реактор пленках близка к нулю. Следовательно, полосы в области 1100—1200 см<sup>-1</sup> образуются в результате воздействия на поверхность контакта нафталина, а не продуктов его окисления. Была исследована термическая устойчивость соединений, вызывающих это поглощение. Полосы поглощения в области 1100—1200° С оставались неизменными при прогреве пленок в атмосфере воздуха вплоть до 500±10° С. Этот факт позволил высказать предположение о неорганической природе соединений, ответственных за появление указанных полос. Наличие этих полос и в спектрах образцов контакта II и III типов, т. е. в отсутствие подложки из хлористого натрия, позволяет утверждать, что эти соединения не связаны со взаимодействием окислов с подложкой.

При обработке пленок катализатора нафталино-воздушной смесью в присутствии 1 г таблетированной V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (форконтакта), когда степень превращения нафталина достигала 50—60%, в ИК-спектре появляются полосы в областях 1550—1610 и 1300—1400 см<sup>-1</sup>, характерные для солей органических кислот и соответствующие антисимметричному и симметричному колебаниям карбоксильного иона. Следовательно, в ходе каталитического окисления нафталина, в результате взаимодействия контакта (низших окислов ванадия) с продуктами окисления нафталина, образуются солеобразные поверхностные соединения. Сравнение спектра солеобразного соединения, образующегося в ходе катализа, с полученными нами спектрами солей малининовой и фталевой кислот, образование которых можно было бы считать наиболее вероятным, а также со спектрами солей бензойной, щавелевой и угольной кислот, образование которых также можно было допустить при окислении 1,4-нафтохинона, фталевого и малининового ангидридов, показывает, что спектр поверхностного соединения очень близок спектру малининовой кислоты и значительно отличается от спектров остальных солей. Следовательно, поверхностные солеобразные соединения представляют собой поверхностные малеаты.

Вопрос о том, за счет какого из продуктов окисления нафталина образуется это солеобразное соединение решался с помощью обработки пленок контакта в статических условиях смеси с воздухом каждого из продуктов окисления нафталина в отдельности. Этот метод позволил нам установить, что поверхностные малааты образуются в результате взаимодействия с контактом 1,4-нафтохиона и малеинового ангидрида.

Изучение окисления пленок, полученных напылением, при температурах от 200 до 500° С, а также их рентгеноструктурный анализ показали, что при температурах 400° С и выше уже протекает взаимодействие окислов с хлористым натрием с измеримой скоростью. Следовательно, обнаруженные солеобразные соединения могли представлять собой малааты натрия. Поскольку положение полос поглощения карбоксильного иона почти не чувствительно к металлу, то на основании одних только спектров нельзя решить, имеет ли место образование малаатов ванадия или натрия, или и тех и других. Для выяснения этого вопроса было проведено сопоставление концентрации поверхностных малаатов с концентрацией ионов ванадия и ионов натрия на поверхности. Проведенные приближенные расчеты показывают, что концентрация малаатов на единице поверхности пленок и массивного контакта одинакова и составляет 30—40%, концентрация ионов натрия в образующихся соединениях окислов с хлористым натрием не более 10%. Следовательно, солеобразные соединения, обнаруженные на пленках окислов ванадия, нанесенных на хлористый натрий, представляет собой, во всяком случае преимущественно, малааты ванадия. Этот вывод удалось подтвердить и экспериментально: на массивном окиснованадиевом катализаторе и на катализаторе, нанесенном на инертную пленку, SiO<sub>2</sub>, образуются такие же поверхностные малааты, как и на катализаторе в виде пленок.

Откачка поверхностных малаатов до 10<sup>-5</sup> мм рт. ст. при 360° С в течение 7,5 часа не приводит к изменению спектра. Окисление малаатов воздухом уже протекает при этой температуре, но скорость этого процесса невелика: наблюдается постепенное уменьшение интенсивности полос карбоксилата. Значительная прочность связи малаатов с поверхностью позволяет утверждать, что они являются продуктами побочных реакций взаимодействия окислов ванадия с реакционной средой, а не промежуточными продуктами каталитической реакции.

Анализ спектров образцов массивного окиснованадиевого катализатора и катализатора, нанесенного на SiO<sub>2</sub>, подвергавшихся длительной обработке нафталино-воздушной смесью, позволяет заключить, что на обычном окиснованадиевом контакте, достигнувшем стационарного состояния и длительно работавшем в этом состоянии, не образуется в измеримых количествах никаких других соединений, помимо малаатов и соединений, обладающих

поглощением в области 1100—1200 см<sup>-1</sup>. Этот вывод позволил высказать некоторые предположения о процессе отработки окиснованадиевого катализатора, протекающем при его длительной работе в промышленных условиях. Представляло интерес получить также сведения о механизме образования обнаруженных нами поверхностных малаатов, а также механизме взаимодействия контакта с исходным окисляющимся веществом — нафталином и основным продуктом его окисления — фталевым ангидридом, которые не образуют в ходе каталитического процесса прочных поверхностных соединений с контактом. Для этого было проведено изучение адсорбции всех этих соединений.

В ИК-спектре адсорбированного нафталина обнаруживаются широкие полосы поглощения, совпадающие по своему положению с положением полос поглощения чистого нафталина, если учитывать наклон кривых, вызванных рассеянием света в пленках, и значительное уширение полос поглощения в спектре адсорбированного вещества. Поскольку наблюдающийся в этой области ряд полос поглощения в спектре кристаллического нафталина обусловлен колебаниями скелета молекулы, то можно предположить, что адсорбция нафталина при 100° С происходит без деструкции ядра.

В спектре адсорбированного 1,4-нафтохиона наблюдается сдвиг полос 1305 и 1332 см<sup>-1</sup> кристаллического вещества. Полосы поглощения в области 1290—1360 см<sup>-1</sup> являются, очевидно, характеристическими полосами поглощения *l*-хиноидных структур и возникают вследствие валентных колебаний С-С-связей в хиноидных ядрах, занимающих положение, промежуточное между одинарной и ароматической углерод-углеродной связью. Этот вывод был сделан нами на основании рассмотрения ИК-спектров целого ряда хинонов. Наблюдаемый сдвиг указанных полос в спектре адсорбированного 1,4-нафтохиона служит указанием на взаимодействие с контактом именно хиноидного ядра. Это подтверждается наличием в спектре адсорбированного 1,4-нафтохиона несмещенных полос у 1590 и 1668 см<sup>-1</sup>, принадлежащих С=С-связям бензольного ядра и карбонильной группе.

Из сопоставления спектров адсорбированного 1,4-нафтохиона и солеобразных соединений, образующихся в условиях катализа, можно заключить, что при высоких температурах происходит разрыв тех четырех С—С-связей хиноидного ядра, которые подвергаются деформации при адсорбции. При разрыве пары связей 1—9, 4—10 образуются прочные поверхностные малааты, а при разрыве пары — 1—2, 3—4 — непрочные фталаты, разлагающиеся с образованием фталевого ангидрида. Этот вывод подтверждается также квантово-механическим расчетом молекулы 1,4-нафтохиона, а также изучением спектров адсорбированных ангидридов. В спектре адсорбированного фталевого

ангидрида обнаруживаются интенсивные широкие полосы поглощения при 1397 и 1572  $\text{см}^{-1}$ , а в спектре адсорбированного малеинового ангидрида — 1412 и 1570  $\text{см}^{-1}$ . Эти пары полос характерны для карбоксильной группы в солях. В обоих спектрах отсутствуют полосы поглощения, характерные для напряженных пятичленных ангидридных колец и имеющиеся в спектре кристаллических ангидридов. Все это позволяет заключить, что при адсорбции на окислах ванадия ангидридов уже при 100° С образуются поверхностные солеобразные соединения. Поверхностные фталаты полностью скачиваются с поверхности контакта за 8—10 часов при 360° С и давлении 10<sup>-6</sup> мм рт. ст., тогда как поверхностные малеаты не удается десорбировать при этих условиях. Следовательно, малеаты связаны с поверхностью значительно более прочными связями, чем фталаты, последнее хорошо согласуется с тем, что обработка контакта при температурах катализа фтало-воздушной смесью не приводит к солеобразованию.

### Выводы

1. Разработана микрогравиметрическая методика исследования изменения химического состава катализаторов в ходе каталитического процесса. Предложен ряд конструкций безградиентных реакторов, совмещенных с пружинными весами и дифференциальными коромысловыми весами, применимых для изучения кинетики топохимических процессов изменения состава контакта в безградиентных условиях.

2. С помощью комплекса методов контроля за изменением состава окиснованадиевого контакта в ходе катализа показано, что процесс восстановления  $\text{V}_2\text{O}_5$  является функцией концентрации нафталина, а процесс накопления на поверхности контакта органических соединений — функцией концентрации продуктов его окисления.

3. Скорость установления стационарного состава катализатора определяется не только соотношением скоростей каталитических реакций и скорости реакции восстановления катализатора, но и скоростями процессов, приводящих к образованию поверхностных соединений.

4. С помощью метода ИК-спектроскопии показано, что в ходе каталитического окисления нафталина на окиснованадиевом контакте образуются солеобразные поверхностные соединения типа малеатов ванадия.

5. Установлено, что солеобразные соединения образуются за счет взаимодействия с катализатором продуктов окисления нафталина — 1,4-нафтохинона и малеинового ангидрида, — а не за счет взаимодействия контакта с нафталином и основным продуктом его окисления — фталевым ангидридом.

6. Путем изучения скорости окисления солеобразных поверхностных соединений и скорости откочки их с поверхности контакта установлено прочность связи этих соединений с контактом и показано, что они поэтому не могут являться промежуточными продуктами каталитических реакций, а служат продуктами реакций катализатора.

7. Методом ИК-спектроскопии изучена адсорбция нафталина, фталевого и малеинового ангидридов и 1,4-нафтохинона на окиснованадиевом контакте при 100° С и проведено сравнение строения поверхностных соединений, образующихся в этом случае, с солеобразными поверхностными соединениями. Высказаны суждения о механизме образования поверхностных малеатов в ходе каталитического процесса.

8. При изучении массивных и нанесенных на  $\text{NaCl}$  и  $\text{SiO}_2$  окиснованадиевых контактов в различных режимах показана возможность применения метода ИК-спектроскопии для исследования изменения валентного состояния металлов в окислах, происходящего в ходе каталитического процесса, и взаимодействия катализатора с подложкой в нанесенных контактах.

### Основные материалы диссертации опубликованы в следующих статьях:

1. В. М. Одрин, Г. П. Корнейчук, Укр. хим. ж., 1964, 30, 47.
2. Г. П. Корнейчук, В. М. Одрин, Кинетика и катализ, 1964, 5, 938.
3. В. М. Одрин, И. Я. Качкурова, Л. М. Роев, Г. П. Корнейчук, ДАН СССР, 1965, 163, 410.
4. В. М. Одрин, Г. П. Корнейчук, Сб. «Катализ и катализаторы», 1, «Наукова думка», К., 1965, 155—168.
5. В. М. Одрин, Л. М. Роев, Сб. «Методы исследования катализаторов и каталитических процессов», 1, Изд-во СО АН СССР, Новосибирск, 1965, стр. 52.
6. В. М. Одрин, Л. М. Роев, Сб. «Катализ и катализаторы», 2, «Наукова думка», К., 1966, 134—149.
7. В. М. Одрин, Г. П. Корнейчук, Л. М. Роев, Кинетика и катализ, 1967 (в печати).
8. В. М. Одрин, Л. М. Роев, Г. П. Корнейчук, Сб. «Катализ и катализаторы», 4, «Наукова думка», 1967 (в печати).

### Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих совещаниях и конференциях:

1. Всесоюзная конференция по органическому катализу, Москва, 1959 г.
2. Всесоюзное совещание по гетерогенному каталитическому окислению органических соединений, Ленинград, 1965 г.
3. Всесоюзное совещание по методам исследования катализаторов и каталитических реакций, Новосибирск, 1965 г.

БФ 03208

24.IV 1967 г.

Объем 1 печ. л.

Зак. 1179—210

Киевская книжная типография № 5. Киев, Репова, 4.

КНИЖНИЦА  
УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ  
БИБЛИОТЕКА