

# 在Fe-Zn-Mg-Cr尖晶石结构催化剂 上丁烯-2氧化动力学

邓增群 金韵 俞启全\* 庞礼

(北京大学 化学系)

用玻璃外循环无梯度反应器研究了在Fe-Zn-Mg-Cr尖晶石结构催化剂上丁烯-2氧化脱氢动力学。丁烯-2氧化脱氢动力学服从三步骤Redox机理。用脉冲法研究了催化剂用丁烯-2还原及还原催化剂用氧再氧化步骤。用脉冲法测定了丁烯-2吸附热。丁烯-2及丁二烯深度氧化动力学服从经验速度方程。用正交设计法估计了动力学方程的参数。丁烯-2氧化脱氢速度比丁烯-1要快。

铁系尖晶石结构丁烯氧化脱氢催化剂，由于丁二烯收率及其选择性好，含氧副产物很少，有效地防止环境污染，引起国内外广泛注意<sup>[1,2]</sup>。此类催化剂的丁烯氧化脱氢一般认为是按Redox机理进行<sup>[3,4]</sup>，但其动力学用经验或半经验方程描述<sup>[5,6]</sup>，本文试图对丁烯-2氧化脱氢的Redox反应机理动力学进行研究，并对深度氧化动力学进行探讨。

## 实验部分

### 1. 催化剂及其X衍射分析

催化剂用共沉淀法制备，将分析纯铁、镁铬硝酸盐及氯化锌溶液用 $(\text{CH}_3)_2\text{NOH}$ 沉淀，pH为6—7，沉淀老化3小时，120℃烘干1小时，350℃分解2小时，700℃活化2小时。催化剂组成为 $\text{Fe}_{4.8}\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}$ （原子比）。催化剂比表面积为 $28.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。经X衍射分析催化剂为尖晶石结构<sup>[7]</sup>（图1）。动力学实验后催化剂经X衍射分析无物相变化。

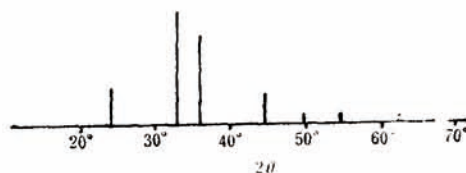


图1  $\text{Fe}_{4.8}\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}$  催化剂的X衍射分析  
Fig. 1 The X-ray powder patterns of  $\text{Fe}_{4.8}\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}$  catalyst

### 2. 丁烯-2氧化脱氢动力学实验

动力学研究采用外循环无梯度反应器，循环比约为50—60，满足无梯度反应器的要求<sup>[8]</sup>。改变催化剂颗粒大小及循环速度，证实用30—40目催化剂及本实验条件下，无内、外

\* 1986年10月23日收到初稿，1987年4月10日收到修改稿。

表1  $P_{C_4H_8}$  及  $P_{O_2}$  对  $r_D$  及  $r_{CO_2}$  的影响

Table 1 The effects of partial pressure of butene-2 and oxygen ( $P_{C_4H_8-2}$  and  $P_{O_2}$ ) on the rates of formation of butadiene and carbon dioxide ( $r_D$  and  $r_{CO_2}$ )

$t/^\circ C$	$P/kPa$			$r_D \times 10^2$ $mol\ g^{-1}\ h^{-1}$	$r_{CO_2} \times 10^2$ $mol\ g^{-1}\ h^{-1}$	$t/^\circ C$	$P/kPa$			$r_D \times 10^2$ $mol\ g^{-1}\ h^{-1}$	$r_{CO_2} \times 10^2$ $mol\ g^{-1}\ h^{-1}$
	$P_{O_2}$	$P_{C_4H_8-2}$	$P_{C_4H_8}$				$P_{O_2}$	$P_{C_4H_8-2}$	$P_{C_4H_8}$		
300	7.24	1.39	0.39	0.75	0.014	300	1.98	7.94	0.35	0.67	0.019
	8.08	1.91	0.46	0.88	0.021		2.81	7.89	0.40	0.76	0.021
	8.14	2.96	0.48	0.93	0.025		4.43	7.88	0.45	0.86	0.026
	8.48	4.25	0.48	0.92	0.024		5.39	8.02	0.48	0.92	0.026
	8.51	5.58	0.55	1.06	0.028		6.86	8.23	0.50	0.96	0.027
	8.43	7.60	0.56	1.09	0.028		8.67	8.46	0.51	0.99	0.027
	8.24	9.69	0.47	0.91	0.027		11.2	8.71	0.56	1.08	0.029
	8.36	11.9	0.50	0.96	0.030		13.7	8.92	0.59	1.13	0.030
	8.39	14.1	0.47	0.90	/		18.3	9.11	0.64	1.23	0.032
	8.38	16.4	0.47	0.67	0.023						
320	7.50	1.22	0.55	1.34	0.033	320	1.05	7.98	0.83	2.00	0.063
	7.83	1.71	0.60	1.60	0.036		1.66	7.88	1.04	2.52	0.080
	8.14	2.61	0.22	1.98	0.049		2.41	7.75	1.17	2.84	0.093
	8.22	3.78	0.91	2.24	0.051		3.48	7.62	1.30	3.13	0.099
	8.30	5.18	0.96	2.31	0.062		4.66	7.60	1.45	3.48	0.132
	8.23	7.17	0.96	2.33	0.066		6.08	7.66	1.51	3.64	0.138
	8.23	9.18	0.94	2.28	0.068		8.23	7.77	1.58	3.80	0.155
	8.22	11.7	0.80	1.93	0.068		10.5	7.77	1.60	3.87	0.163
	8.04	13.7	0.71	1.71	0.063						
	8.25	16.2	0.61	1.49	0.093						
340	7.62	0.97	0.79	3.01	0.107	340	0.99	7.99	0.85	3.25	0.090
	7.55	1.44	0.92	3.50	0.114		1.58	7.88	1.03	4.03	0.134
	7.70	2.24	1.17	4.49	0.155		2.50	7.72	1.19	4.63	0.157
	7.82	3.35	1.33	5.08	0.171		3.59	7.69	1.26	4.90	0.184
	7.98	4.77	1.37	5.24	0.181		4.85	7.76	1.25	4.86	0.197
	7.98	6.84	1.28	4.91	0.181		6.17	7.75	1.35	5.25	0.249
	7.81	9.00	1.11	4.22	0.190		8.16	7.91	1.41	5.49	0.289
	7.80	11.6	0.90	3.45	0.182		10.6	7.86	1.48	5.76	0.321
	7.85	13.8	0.79	3.02	0.183		13.1	7.82	1.62	6.30	0.376
	7.83	16.2	0.70	2.70	0.198		16.4	7.74	1.78	6.90	0.391
360	7.51	1.01	0.73	4.84	0.230	360	10.5	8.00	0.67	4.60	0.188
	7.47	1.40	0.94	6.24	0.280		1.73	7.34	0.97	6.47	0.260
	7.51	2.18	1.21	8.10	0.310		2.22	7.23	1.47	10.1	0.351
	7.71	3.16	1.49	9.97	0.364		3.20	7.13	1.75	12.1	0.474
	7.82	4.48	1.58	10.6	0.378		4.36	6.98	2.42	13.9	0.560
	7.90	6.60	1.48	9.85	0.380		5.88	6.93	2.25	15.4	0.639
	7.63	8.71	1.37	9.13	0.379		7.59	7.11	2.44	16.4	0.737
	7.75	11.3	1.18	7.88	0.341		7.85	6.84	2.45	16.9	0.920
	7.46	13.4	1.07	7.16	/		12.3	6.81	2.55	17.6	1.07
	7.88	15.9	0.96	6.42	0.390		18.3	6.85	2.63	18.1	1.15

续表 1

380	7.35	1.09	0.65	8.37	0.573	380	1.38	8.45	0.39	7.75	0.343
	7.41	1.46	0.87	11.2	0.592		2.17	8.44	0.54	10.5	0.424
	7.55	2.21	1.18	15.4	0.736		2.91	8.32	0.63	12.4	0.588
	7.54	3.21	1.45	18.7	0.834		3.93	8.22	0.73	14.3	0.598
	7.68	4.55	1.55	20.0	0.890		5.27	8.21	0.89	17.4	0.740
	7.64	6.57	1.52	19.5	0.913		6.57	8.20	1.01	19.9	0.861
	7.56	8.83	1.25	16.0	0.989		8.55	8.25	1.15	22.7	1.09
	7.62	11.37	1.07	13.7	0.771		10.7	8.13	1.27	24.9	1.33
	7.63	13.7	0.89	11.5	0.801		12.8	8.12	1.36	26.8	1.58
	7.63	16.3	0.67	8.61	0.910						
400	6.86	1.22	0.51	12.7	0.89	400	1.20	8.56	0.276	6.52	0.52
	7.46	1.66	0.67	16.7	1.18		1.96	8.56	0.399	9.42	0.84
	7.40	2.50	0.87	21.9	1.49		2.54	8.50	0.45	10.9	0.97
	7.39	3.58	1.06	26.7	1.92		3.55	8.30	0.64	15.3	1.17
	7.28	4.90	1.14	28.7	2.65		4.75	8.25	0.69	16.6	1.67
	7.30	6.77	1.17	25.5	4.11		6.19	8.31	0.81	19.6	2.47
	7.32	11.4	0.84	21.2	4.01		7.60	7.98	0.92	22.3	4.82
	7.12	13.9	0.52	16.2	3.80		9.17	8.15	1.00	24.1	5.14
	7.46	16.1	0.51	12.7	3.93		10.3	8.01	1.03	24.8	8.74

扩散影响。丁烯-2为工业原料,其组成:丁烷28.3%,顺-丁烯-2 29.6%,反-丁烯-2 42.1%。丁烯-1、反-丁烯-2、顺-丁烯-2、CO<sub>2</sub>。色谱分析用固定相为60—80目6201担体,固定液为邻苯二甲酸二丁酯及β,β'-氧二丙腈;O<sub>2</sub>、CO用5A分子筛及活性炭分析,均用H<sub>2</sub>作载气,室温,热导检测。

丁烯-2分压 $P_{C_4H_8-2}$ 及O<sub>2</sub>分压 $P_{O_2}$ 对丁二烯生成速度 $r_D$ 及CO<sub>2</sub>生成速度 $r_{CO_2}$ 的影响如表1所示。其中 $P_{C_4H_8}$ 为丁二烯分压。

### 3. 丁烯-2及丁二烯深度氧化动力学实验

为了提高丁烯-2氧化脱氢的丁二烯收率和选择性,须知丁烯-2及丁二烯的深度氧化规律,为此我们研究了丁烯-2及丁二烯分压对CO<sub>2</sub>生成速度 $r_{CO_2}$ 的影响实验,其实验结果列入表2。

### 4. 丁烯-2吸附热的测定

吸附是多相催化的重要步骤,是了解反应机理的重要信息,吸附热又是重要的动力学参数。我们用脉冲法测定了丁烯-2的吸附热<sup>[9]</sup>,其理论根据是

$$\ln V_g = Q_{C_4H_8-2}/RT + \Delta S_{C_4H_8-2}/R \quad (1)$$

其中 $V_g$ 为比保留体积(ml g<sup>-1</sup>), $Q_{C_4H_8-2}$ 为丁烯-2吸附热(kJ mol<sup>-1</sup>), $\Delta S_{C_4H_8-2}$ 为丁烯-2吸附熵, $R$ 为气体常数。 $V_g$ 根据下式由实验求得

$$V_g = \frac{F_{N_2}(t_{C_4H_8-2} - t_{He})}{w} \quad (2)$$

其中 $F_{N_2}$ 为载气N<sub>2</sub>的流速(ml min<sup>-1</sup>), $t_{C_4H_8}$ 为丁烯-2的保留时间, $t_{He}$ 为惰性气体He的死时间, $w$ 催化剂重量,实验中 $F_{N_2} = 44.4$  ml min<sup>-1</sup>, $w = 1.182$  g,根据(1)式,将实验值以 $\ln V_g$ 对

1/T作图2, 根据(1)式将实验值作最小二乘法, 求得丁烯-2的吸附热为 31.9 kJ mol<sup>-1</sup>.

表2 丁烯-2及丁二烯深度氧化实验  
Table 2 Tests of deep oxidation of butene-2 and butadiene

t/°C	P/kPa			r <sub>CO<sub>2</sub></sub> × 10 <sup>2</sup> mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	t/°C	P/kPa			r <sub>CO<sub>2</sub></sub> × 10 <sup>2</sup> mol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>
	P <sub>O<sub>2</sub></sub>	P <sub>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-2</sub>	P <sub>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub></sub>			P <sub>O<sub>2</sub></sub>	P <sub>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-2</sub>	P <sub>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub></sub>	
380	0.895	0.384	3.23	0.955	380	1.73	2.62	4.44	0.961
	1.05	0.694	4.59	0.960		1.71	2.71	4.35	0.852
	0.806	1.26	5.93	1.081		1.56	9.47	4.33	0.811
	1.39	1.55	5.01	0.906		1.76	16.63	2.82	1.06
400	0.271	2.58	4.47	1.11	400	0.586	11.3	4.16	0.989
	0.401	4.77	4.61	1.12		0.179	0.880	2.52	1.12
	0.406	7.47	4.36	1.07		0.313	9.815	4.30	1.12
	0.488	9.43	4.29	1.12		0.336	0.899	4.25	1.09
420	1.32	0.054	0.441	0.992	420	0.425	1.16	4.10	2.36
	0.701	0.117	1.22	1.63		0.412	3.53	3.65	2.62
	0.590	0.161	1.20	1.50		0.469	6.14	3.33	2.53
	0.459	0.227	1.99	2.16		0.453	9.49	2.74	2.47
	0.412	0.487	3.25	2.24		0.280	13.71	2.20	2.16

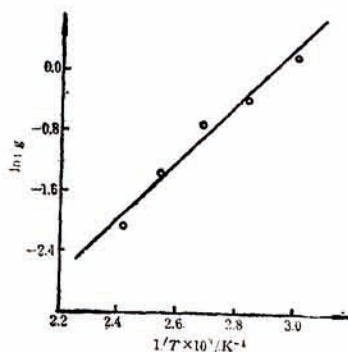


图2  $\ln V_g$ 与 $1/T$ 的关系  
Fig. 2 The relationship between the  $\ln V_g$  ( $V_g$ , the chromatographic retention volume for 1g catalyst) and  $1/T$ .

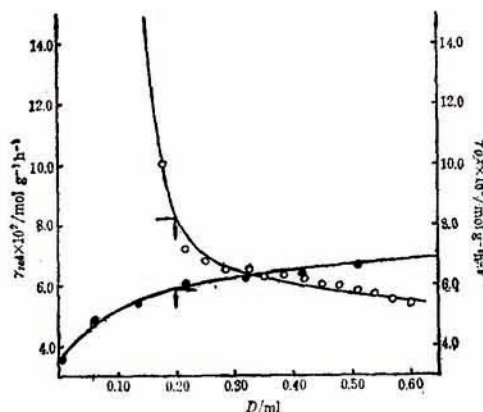


图3  $r_{red}$ 及 $r_{oxid}$ 与 $D$ 的关系  
Fig. 3 Relationship between the  $r_{red}$  (reduction rate of catalyst with butene-2),  $r_{oxid}$  (reoxidation rate of reduced catalyst with oxygen) and  $D$  (total consumption of oxygen of catalyst) (320°C)

## 5. 脉冲法研究Redox反应机理实验

脉冲法是研究Redox反应机理的有效方法<sup>[10]</sup>。为了证实反应按Redox机理进行, 我们进行了丁烯-2还原催化剂及还原催化剂再氧化的脉冲动力学实验, 其实验结果如图3所示。在脉冲还原实验前, 先将催化剂在500°C用O<sub>2</sub>吹扫1小时, 使催化剂处于完全氧化态。

为使问题简化, 我们控制丁烯-2的转化率在10%以下(第1, 2个丁烯-2还原脉冲除外), 可以近似地按微分反应器进行数据处理, 前人<sup>[10]</sup>曾按无梯度反应器进行数据处理。

催化剂被丁烯-2还原速度 $r_{red}$ 及催化剂表面耗氧量 $D_{O_2}$ 计算如下:

$$r_{\text{red}} = \frac{C_{\text{C}_4\text{H}_8} F_{\text{He}} C_{\text{C}_4\text{H}_8}^0}{w \times 21800} \quad (\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}) \quad (3)$$

其中  $C_{\text{C}_4\text{H}_8}$  为尾气分析中含碳化合物丁二烯的浓度,  $F_{\text{He}}$  为 He 的流速 ( $\text{ml min}^{-1}$ ),  $C_{\text{C}_4\text{H}_8}^0$  为脉冲进样中丁烯-2 百分含量。

$$D_{\text{O}_2} = C_{\text{C}_4\text{H}_8}^0 \left[ \frac{1}{2} C_{\text{C}_4\text{H}_8} + \frac{3}{2} C_{\text{O}_2} \right] V \quad (4)$$

其中  $C_{\text{CO}_2}$  为尾气中  $\text{CO}_2$  浓度,  $V$  为定量管体积 (1.52 ml)。还原脉冲气体组成: 丁烯-2 占 73.5%, 丁烷占 26.5%。

还原催化剂再氧化步骤吸收的氧量  $D_A$  及氧化速度  $r_{\text{oxid}}$  计算:

$$D_A = \text{氧进料量} - \text{尾气中 } \text{O}_2 \text{ 剩余量} - \text{生成 } \text{CO}_2 \text{ 消耗氧量} \quad (5)$$

$$r_{\text{oxid}} = \frac{D_A \cdot F_{\text{He}}}{w \cdot 22400 \cdot V} \quad (6)$$

由于催化剂表面还原过程中, 有少量含碳化合物滞留, 故再氧化过程中有少量  $\text{CO}_2$  产生, 在计算催化剂再氧化步骤耗氧量  $D_A$  时加以扣除。氧化脉冲气体组成:  $\text{O}_2$  占 6.8%,  $\text{N}_2$  占 93.2%。

图 3 中的  $D$  为催化剂总耗氧量, 等于所有还原脉冲  $D_{\text{O}_2}$  之和, 也等于所有氧化脉冲  $D_A$  之和。

## 6. 丁烯-1 及丁烯-2 氧化脱氢速度的比较

Mo-Bi 体系催化剂的丁烯-1 氧化脱氢速度比丁烯-2 约大 4 倍<sup>[11]</sup>, 我国工业上以丁烯-2 为原料, 因此丁烯-1 与丁烯-2 氧化脱氢速度的比较是确定工业原料的重要信息。在 Fe-Zn-Mg-Cr 催化剂上丁烯-1 及丁烯-2 反应速度的比较如表 3 所示, 其中  $S$  为表示丁二烯选择性,  $P_{\text{C}_4\text{H}_8-1}$  表示丁烯-1 分压,  $r_{\text{iso}}$  表示丁烯异构化速度 ( $\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ )。从表 3 看出丁烯-1 异构化速度比丁烯-2 大一点, 二者选择性基本相同, 但丁烯-2 氧化脱氢速度比丁烯-1 平均约大 75%。因此 Fe-Zn-Mg-Cr 尖晶石结构的丁烯氧化脱氢催化剂, 用丁烯-2 原料是适宜的。

表3 丁烯-1与丁烯-2反应速度的比较

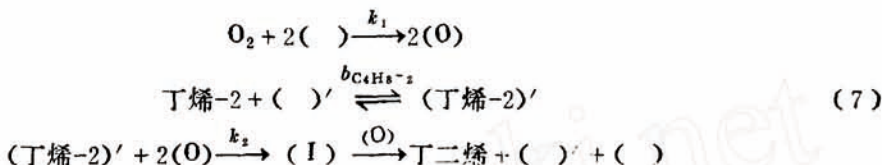
Table 3 Comparison between the reaction rate of butene-1 and butene-2

$t/^\circ\text{C}$	$S\%$	$P/\text{kPa}$				$r \times 10^2/\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$		
		$\text{O}_2$	$\text{C}_4\text{H}_8-1$	$\text{C}_4\text{H}_8-2$	$\text{C}_4\text{H}_8$	D	$\text{CO}_2$	iso-
300	97.4	6.81	0.05	8.30	0.46	0.88	0.02	0.09
	95.8	6.53	8.60	0.21	0.46	0.74	0.03	0.32
320	96.4	6.08	0.94	7.63	1.41	3.41	0.13	0.23
	96.7	6.50	8.17	0.28	0.90	1.84	0.06	0.62
340	95.5	6.16	0.11	7.72	1.34	5.21	0.25	0.42
	96.1	6.16	7.96	0.31	0.98	3.42	0.14	1.08
360	96.1	5.92	0.09	6.92	2.16	15.0	0.62	0.62
	95.2	5.86	8.08	0.25	0.91	5.78	0.29	1.62
380	96.0	6.59	0.08	8.19	0.97	19.1	0.81	1.55
	94.6	6.10	8.46	0.16	0.62	10.1	0.59	2.62
400	89.1	6.27	0.07	8.30	0.82	19.4	2.54	1.53
	91.9	6.08	8.57	0.10	0.57	13.5	1.19	2.46

# 实验结果讨论

## 1. 丁烯-2氧化脱氢的三步骤Redox机理动力学方程

从图3催化剂被丁烯-2还原及还原催化剂再氧化的脉冲实验看出, 催化剂中晶格氧参加了反应, 丁烯-2氧化脱氢按Redox机理进行。从表1看出, 各个反应温度保持 $P_{O_2}$ 基本相同时,  $r_D$ 随 $P_{C_4H_8-2}$ 的增加出现极大值, 这一事实不能用二步骤的Redox机理解释<sup>[12]</sup>, 从图2看出, 丁烯-2在催化剂上存化学吸附, 基于上述事实, 我们提出三步骤Redox机理如下:



其中( )、(O)分别为还原和氧化表面, (丁烯-2)'为丁烯-2吸附表面,  $\theta$ ,  $\theta_0$ 分别为氧化和还原表面的百分数。若( )与( )'相同, 根据稳态法推得

$$r = \frac{k_2 b_{C_4H_8-2} P_{C_4H_8-2}}{1 + b_{C_4H_8-2} P_{C_4H_8-2}} (1 - \theta)^2 \quad (8)$$

$$\theta = \frac{\sqrt{k_1^2 P_{O_2}^2 + 4k_1 P_{O_2} k_2 b_{C_4H_8-2} P_{C_4H_8-2} (1 + b_{C_4H_8-2} P_{C_4H_8-2})} - k_2 P_{O_2}}{2k_2 b_{C_4H_8-2} P_{C_4H_8-2} (1 + b_{C_4H_8-2} P_{C_4H_8-2})} \quad (9)$$

将表1的实验值, 按(8), (9)式三步骤Redox机理动力学模型, 用正交设计法估计动力学参数<sup>[13]</sup>, 求得的动力学参数作图4,  $E_1 = 63.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $E_2 = 136.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $r$ 的相对误差绝对值的平均值为15.2%, 丁烯-2吸附热为40.6  $\text{kJ mol}^{-1}$ , 与脉冲法测得值31.9  $\text{kJ mol}^{-1}$ 近似。

## 2. 丁烯-2及丁二烯深度氧化速度方程

用丁烯-2还原催化剂的脉冲实验结果表明, 第一个丁烯-2脉冲的丁二烯选择性为99%, 只有1%  $CO_2$ ; 以后的丁烯-2脉冲只有丁二烯生成, 这说明丁烯-2及丁二烯的深度氧化不用催化剂的晶格氧。根据表1、表2实验结果, 用正交设计法求动力学参数<sup>[13]</sup>, 丁烯-2及丁二烯深度氧化的速度方程为

$$\begin{aligned}
 r_{CO_2} &= k_0(C_4H_8-2) \exp(-E_{C_4H_8-2}/RT) P_{O_2}^A P_{C_4H_8-2} \\
 &+ k_0(C_4H_6) \exp(-E_{C_4H_6}/RT) P_{O_2}^C P_{C_4H_6}^d \\
 &= 1.59 \times 10^8 \exp(-140000/RT) P_{O_2}^{0.45} P_{C_4H_8-2}^{0.33} \\
 &+ 1.77 \times 10^8 \exp(-134000/RT) P_{O_2}^{0.29} P_{C_4H_6}^{0.47}
 \end{aligned}$$

其中丁烯-2及丁二烯深度氧化活化能分别为140  $\text{kJ mol}^{-1}$ 及134  $\text{kJ mol}^{-1}$ ; 相应的幂前因子分

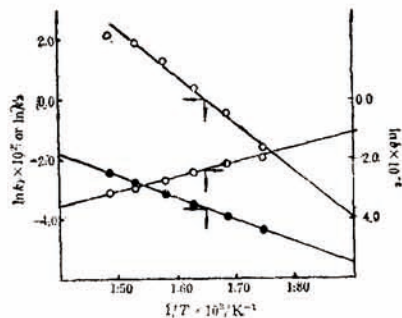


图4  $\ln k_1$ ,  $\ln k_2$ ,  $\ln b_{\text{丁烯-2}}$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系  
Fig. 4 The relationship between  $\ln k_1$  ( $k_1$ , rate constant of oxidation step),  $\ln k_2$  ( $k_2$ , rate constant of reduction step),  $\ln b_{\text{butene-2}}$  ( $b_{\text{butene-2}}$ , equilibrium constant of adsorption of butene-2) and  $\frac{1}{T}$

别为  $1.59 \times 10^8$  及  $1.77 \times 10^8$ ; 氧的反应级数分别为 0.45 及 0.29; 丁烯-2 及丁二烯的反应级数分别为 0.33 及 0.47。  $r_{\text{CO}_2}$  的相对误差为 19.7%。

### 参 考 文 献

- [1] Welch, L.M., Croce, L.J. et al, *Hydrocarbon Processing*, 1987, 57, 131.
- [2] 周望岳、陈献诚等, 催化学报, 1983, 4, 167.
- [3] Rennard, R.J., Kehl, W.L., *J. Catal.*, 1971, 21, 282.
- [4] Gibson, M.A., Hightower, J.W., *J. Catal.*, 1976, 41, 420.
- [5] Sterrett, J.S., McIlvied, H.G., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, 1974, 13, 54.
- [5] 惠从善等, 石油化工, 1984, 13, 305.
- [7] Патрушева, В.А., Елистеєв, А.А. и др., *Журн. неорг. хим.*, 1978, 21, 478.
- [8] Berty, J.B., *Chem. Eng. Progr.*, 1974, 70, 78.
- [9] Arita, K., Kuge, Y., Yoshikawa, Y., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1965, 38, 652.
- [10] Сазанова, Н.Н., Веняминол, С.А., Боресков, Г.К., *Кинет. хагем.*, 1974, 15, 419.
- [11] Adams, C.R., Vogt, H.H. et al, *J. Catal.* 1964, 5, 379.
- [12] Голодец, Г.И., "Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода" стр.139, *Наук Думка Киев*, 1977.
- [13] 俞启全、金韵、黄维, 北京大学学报, 1986, (6) 17.

## THE KINETICS OF OXIDATION OF BUTENE-2 OVER Fe-Zn-Mg-Cr SPINEL CATALYST

Deng Zengqun    Jin Yun    Yu Qiquan\*    Pang Li

(*Chemistry Department, Peking University*)

### ABSTRACT

The kinetics of oxidative dehydrogenation of butene-2 over Fe-Zn-Mg-Cr spinel catalyst has been investigated in a flow-recirculation glass reactor. The kinetics of oxidative dehydrogenation of butene-2 obeyed the Redox mechanism of three steps. The reduction step of catalyst with butene-2 and reoxidation step of reduced catalyst with oxygen were investigated by the pulse method. The heat of adsorption of butene-2 was determined by the pulse method. The kinetics of deep oxidation of butene-2 and butadiene obeyed the empirical rate equation. The values of parameters of kinetic equations were estimated by the method of orthogonal design. It has been shown that the rate of oxidative dehydrogenation of butene-2 was faster than the rate of butene-1.