

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗАКИСИ НИКЕЛЯ И ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЛИТИЯ И ХРОМА ПРИ ПАРОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ *n*-ПРОПАНОЛА

И. ДРЕВЕНИ и Ф. МАРТА

Институт общей и физической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

(Поступило в редакцию 20 июня 1972 г.)

Изучена каталитическая активность и селективность действия чистой закиси никеля и с добавками лития и хрома при парофазном окислении *n*-пропанола. Реакция проводилась в проточной системе смесью равных объемов кислорода и азота. Определены кинетические параметры процесса. Основными продуктами реакции являются пропионовый альдегид, ацетальдегид, углекислый газ и вода. Закись никеля показала высокую каталитическую активность и малую избирательность. Добавки лития повышали, — хрома снижали каталитическую активность закиси никеля. В обоих случаях основное влияние добавок проявлялось при малых концентрациях последних, до 1 ат.%. Добавки не оказывали существенного влияния на состав образующихся продуктов.

Введение

Каталитическая активность чистой и дотированной разными добавками закиси никеля в реакциях окисления рассматривается в ряде работ. В большинстве случаев, в качестве модельных веществ применялись CO, насыщенные и ненасыщенные углеводороды или NH₃. Весьма мало работ, в которых рассматривалась бы гетерогенная каталитическая реакция окисления алифатических спиртов. Д. Г. Клиссоурски и Г. К. Близнаков [1] изучали каталитическое окисление метанола до формальдегида на различных окислах металлов. Технически лучшими катализаторами процесса являются Fe₂O₃—MoO₃ и MnO₂—MoO₃, высокая каталитическая активность и селективность последнего обусловлена образующимся MnMoO₄. Авторы определили, что найденная у окислов металлов IV периода каталитическая активность и селективность относительно формальдегида и рассчитанная для этих же окислов Г. К. Борешковым [2, 3] энергия активации замены кислорода показывает одинаковую зависимость. Аналогичные результаты получились [4, 5] при окислении насыщенных и ненасыщенных углеводородов. Знание энергии связи кислорода является весьма важным моментом при выборе катализатора.

Механизм каталитического окисления нельзя характеризовать только кинетическими параметрами и продуктами процесса. Применение методов оптической спектроскопии, в том числе ИК-спектроскопии, позволяет изучить происходящие на поверхности катализатора процессы. Ю. М. Шекочихин и сотрудники [6] провели такие исследования при разложении и окислении чистым кислородом этанола на катализаторах NiO и Cr₂O₃. Они нашли, что

этанол на обоих катализаторах в присутствии кислорода хемосорбционно связывается с образованием поверхностных эфиров ($\text{Me}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$).

Японские авторы [7], изучая механизм окисления олефинов до кетонов, рассмотрели окисление тетра-бутанола и этанола на $\text{Co}_3\text{O}_4-\text{MoO}_3$ катализаторе. Они установили, что этанол при температурах около 200°C избирательно окисляется до ацетальдегида, но при более высоких температурах образуются в основном уксусная кислота и углекислый газ. Образование ненасыщенных углеводородов не наблюдалось. В то время, пока из числа вторичных спиртов окисление изопропанола до ацетона неоднократно изучалось, окисление *n*-пропанола рассматривалось очень немногими исследователями.

Для изучения каталитической активности закиси никеля в качестве модельной реакции нами было избрано парофазное окисление *n*-пропанола. Задача данной работы заключается в изучении влияния температуры приготовления закиси никеля и добавок Li^+ и Cr^{3+} на ее каталитическую активность и кинетические параметры реакции.

Методика исследования

Каталитическое окисление *n*-пропанола в паровой фазе проводили в точной системе в обычном трубчатом реакторе при нормальном давлении смесью равных объемов кислорода и азота, которая насыщалась соответствующим количеством *n*-пропанола. Скорость пропускания реакционной смеси во всех случаях составляла 120 мл/мин. Температура зоны реакции поддерживалась с помощью электрического нагревателя. Температура катализатора замерялась термопарой. Реакционная смесь после прохождения реактора непосредственно попадала в приемник газового хроматографа, снабженного детектором теплопроводности, и выпускалась в атмосферу. Реакционная смесь находилась в приемнике в течение одной минуты перед проведением ее анализа. Таким образом была достигнута удовлетворительная воспроизводимость отдельных опытов. Для фракционирования органических компонентов применяли трехметровую колонну, наполненную 20%-ной полиэтиленгликолью-400. В колонне поддерживалась температура 85.5°C , газом-носителем служил водород. Анализ газообразных продуктов проводили также на трехметровой колонне, наполненной силикагелем с размерами гранул $0.15-0.30$ мм, при температуре 45°C с применением в качестве газа-носителя гелия.

Приготовление катализаторов. Чистые катализаторы закиси никеля и дотированные разными добавками, изготовлялись термическим разложением соли NiCO_3 (ч. д. а.) при температуре 500°C в течение 5 часов в атмосфере воздуха. Затем еще в течение 5 часов образцы прокаливались при 500, 700 или 900°C (NiO_{500} , NiO_{700} , NiO_{900}). Полученные таким способом окислы были спресованы в таблетки диаметром 3 мм (при давлении 2 атм., 3 сек.).

Добавки в катализатор вводились следующим образом: рассчитанное количество $\text{Li}_2(\text{COO})_2$ или $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворялось в воде, затем соответствующее количество порошкообразного NiCO_3 суспендировалось в этих растворах. На водяной бане сначала провели упаривание, затем сушили при $120-150^\circ\text{C}$ и при вышеописанных условиях проводили термическое разложение. Количество добавок ионов металлов выражено в атомных процентах

(ат. %). Количество катализатора было всегда постоянным и составляло 3.92 г. Применяемый *n*-пропанол был производства „Рэанал” аналитической чистоты. Кислород и азот применялись промышленные, которые очищались пропусканием через 30%-ный раствор КОН, затем барботировались через концентрированную серную кислоту. Газы перед поступлением в реактор проходили через ловушку, охлажденную до -70°C .

Условия эксперимента. В опытах проведенных без катализаторов было определено, что окисление *n*-пропанола в паровой фазе становится заметным выше 270°C , что соответствует данным, полученным при окислении алифатических спиртов [8]. Поэтому каталитическое окисление нами проводилось ниже этой температуры, в той области, в которой изотермические условия протекания процесса могли быть сохранены для определения кинетических параметров реакции. В соответствии с данными ряда авторов [2, 4, 9, 10], мы нашли, что активность катализаторов сначала резко снижается, затем устанавливается определенный стационарный уровень активности. При этом скорость реакции не изменяется уже со временем. Поэтому перед проведением измерений мы в течение 10—15 часов пропускали реакционную смесь в условиях опытов через реактор. Воспроизводимость результатов, получаемых после такой предварительной обработки катализаторов, была удовлетворительной.

Экспериментальные данные

За прохождением реакции окисления *n*-пропанола следили газохроматографическим анализом реакционной смеси. Определялись исходные концентрации *n*-пропанола, состав образующихся продуктов и количество непрореагировавшего спирта. Состав образующихся в результате реакции продуктов был следующим: пропионовый альдегид, ацетальдегид, углекислый газ, вода и в некоторых случаях обнаруживались еще пропионовая и уксусная кислоты, а также два не идентифицированных точно соединения. Из данных анализа рассчитывали превращение *n*-пропанола $X = \Delta n_{\text{ОН}}/n_{\text{ОН}_0}$ и селективность относительно пропионного альдегида и углекислого газа $S_{\text{альд}} = n_{\text{альд}}/\Delta n_{\text{ОН}}$, $S_{\text{CO}_2} = \frac{1}{3}n_{\text{CO}_2}/\Delta n_{\text{ОН}}$, где $n_{\text{ОН}_0}$ и $\Delta n_{\text{ОН}}$ количество молей *n*-пропанола соответственно до реакции и вступивших в реакцию. Скорость реакции (V) может быть рассчитана из степени превращения *n*-пропанола аналогично окислению олефинов [4]:

$$V = \frac{F}{S} \cdot \frac{x}{1+r_0} = k \frac{1}{[1+r_{\text{O}_2}]^m} \cdot \frac{1}{[1+r]^n} \cdot P^{(m+n)}, \quad (1)$$

где F — скорость прохождения газо-паровой смеси, S — вес катализатора, $1/[1+r_0]$, $1/[1+r]$ и $1/[1+r_{\text{O}_2}]$ молярные доли соответственно *n*-пропанола и кислорода, P — общее давление (1 атм.). С помощью уравнения (1) графическим способом можно определить порядки реакции относительно кислорода (m) и *n*-пропанола (n), а также можно рассчитать кажущуюся константу реакции (k). Кажущуюся энергию активации процесса (E) находили на основании уравнения Аррениуса, как тангенс угла наклона прямой зависимости $\log X - 1/T$.

Была изучена зависимость активности и селективности катализатора — закиси никеля от температуры прокаливания образцов и проведения реакции

окисления. Данные, показывающие величины степени превращения и селективности при 220 °С и 33.5 мм рт. ст. давления *n*-пропанола, а также описанные Г. К. Близнаковым [11] соотношения O/Ni, представлены на рис. 1.

Данные рис. 1 показывают, что с повышением температуры прокаливания закиси никеля резко понижается степень превращения, а избирательность относительно пропилового альдегида, наоборот, резко повышается.

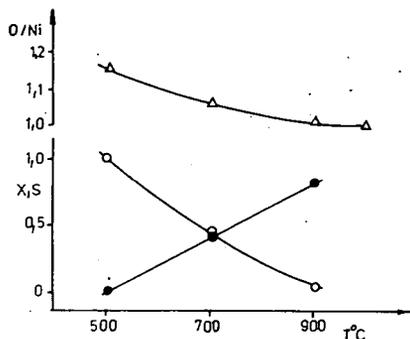


Рис. 1. $T_{\text{реакц}} = 220$ °С; ○ — степень превращения *n*-пропанола; ● — селективность относительно пропилового альдегида; △ — соотношение O/Ni, согласно [11]

Исключение составляет только катализатор NiO₉₀₀, содержащий 0.2 ат. % Li⁺ у которого степень превращения возрастала, но селективность не изменялась с повышением температуры.

Изменения степени превращения и селективности в зависимости от температуры проведения реакции представлены на рис. 2. Если, вследствие высокой активности катализатора NiO₅₀₀ скорость реакции уже при 210 °С достигает взрывной характер, то на катализаторе NiO₉₀₀ только выше 270 °С замечается некоторое саморазогревание. Поэтому для изучения влияния металлических добавок и определения кинетических характеристик процесса, нами применялись только катализаторы прокаленные при 700 и 900 °С.

Степень превращения и селективность в зависимости от температуры при применении катализаторов с металлическими добавками изменялся аналогично предыдущему.

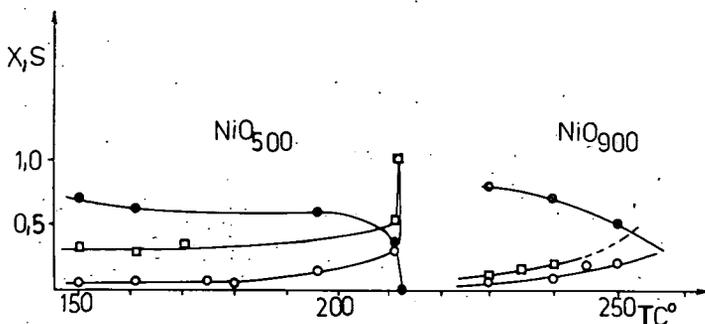


Рис. 2. ○ — степень превращения *n*-пропанола; ● — селективность относительно пропилового альдегида; □ — селективность относительно CO₂

На основании полученных зависимостей скорости реакции окисления *n*-пропанола от температуры, нами были рассчитаны кинетические параметры процесса в присутствии катализаторов NiO₇₀₀ и NiO₉₀₀. Полученные данные представлены в таблице I.

На прямой аррениусовой зависимости для катализатора NiO₇₀₀ в интервале температур 205—210 °С обнаруживается излом (см. рис. 3), который хорошо согласуется с данными Г. К. Близнакова [11] и Юнко Кондо [12] и объясняется ими происходящим вблизи точки Нееля переходом антиферромагнит \neq парамагнит. На антиферромагнитной закиси никеля, если температура

Таблица I

Катализатор T _{прокал.} , °С; состав, ат. %.	Энерг. активации (E), ккал/моль P _{ОН} =33,5мм рт. ст. O ₂ :N ₂ =1:1		Порядок реакции n-P _{ОН} =33,5; 47,5; 62,5 мм рт. ст. O ₂ :N ₂ =1:1 m-P _{ОН} =33,5 мм рт. ст. O ₂ :N ₂ =2:1; 1:1; 1:2.			lgk + 7 $\frac{1}{s-1} \frac{1}{s-1}$ mol ^{1-(m+n)} l ^(m+n)	lg k ₀
	T _{реакц.} , °С		T°С	n	m		
NiO ₅₀₀	150—212						
NiO ₇₀₀	190—235	36.58	225	0.50	0.53	2.98	12.44
NiO ₇₀₀ +	0.2 а % Cr	14.95	225	0.94	0.36	3.40	2.96
	0.5 а % Cr	34.39		1.02	1.12	4.80	12.88
	+ 1 а % Cr	30.87		—	—	—	—
	2 а % Cr	26.06		0.78	1.06	4.30	8.73
5 а % Cr	8.92	0.38	0.47	1.61	0.52—2		
NiO ₉₀₀	230—260	30.18	240	0.04	0.26	0.71	6.56
NiO ₉₀₀ +	0.2 а % Li	19.66	240	2.12	0.77	6.86	8.23
	+ 0.5 а % Li	26.06		0.05	0.79	1.22	5.32
	2 а % Li	22.40		0.39	0.35	1.96	4.50

прокаливания была больше 500 °С, а температура реакции ниже 210 °С, то рассчитанная энергия активации меньше, чем при парамагнитном катализаторе. В этих двух разных состояниях характер адсорбции также различается [12]. На рис. 3, на кривой обозначенной *Δ* отсутствие нижнего участка может обуславливаться действием CO₂ как яда катализатора. Малая активность катализатора NiO₉₀₀ не позволила нам обнаружить излом на аррениусовской зависимости.

Результаты полученные с применением катализатора NiO₇₀₀ с добавками хрома. При проведении реакции окисления *n*-пропанола на катализаторе NiO₇₀₀ с различным количеством довлённого Cr³⁺, обнаруживается первоначальное снижение превращения с увеличением содержания хрома, а затем после достижения Cr³⁺ 1 ат. % степень превращения практически остается постоянной. Избирательность при этом изменяется как показано на рис. 4.

Аналогичные результаты были получены при окислении CO [11, 13], если в качестве добавки был введен In³⁺ [2] при гомомолекулярной реакции обмена кислорода. Подобного характера изменения были обнаружены, но с противоположным направлением, при окислении NH₃ на NiO₉₀₀ [14]. Относительно полученных энергий активации, данные, описанные в литературе, расходятся. Согласно [2, 13] Cr³⁺ не влияет или незначительно уменьшает энергию акти-

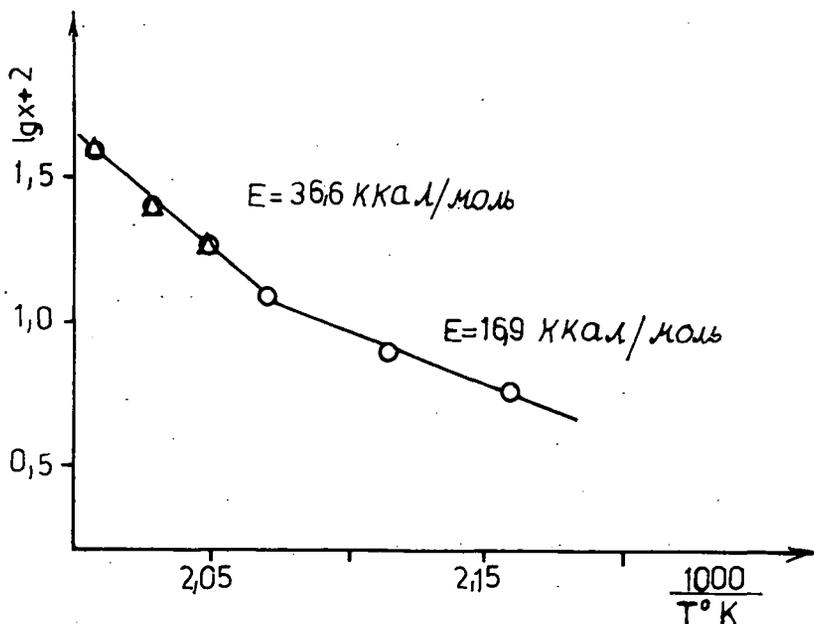


Рис. 3. NiO_{700} ; \circ — свежий катализатор; \triangle — катализатор проработавший 40 часов

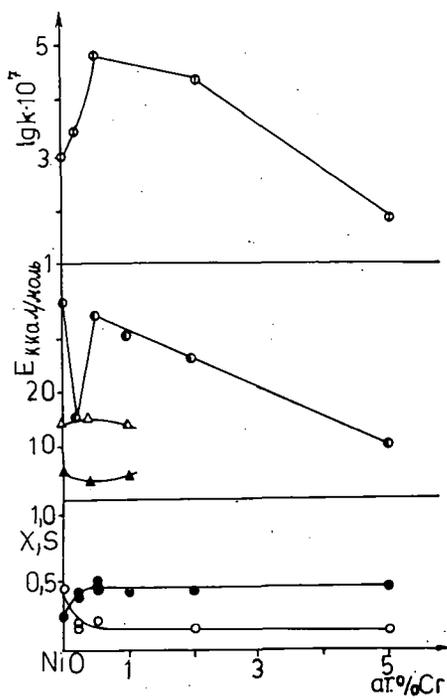


Рис. 4. \circ — степень превращения n -пропанола; \bullet — селективность относительно пропионового альдегида; \oplus — $\lg k$, при $225 \text{ } ^\circ\text{C}$; \ominus — общая энергия активации реакции окисления n -пропанола; \blacktriangle — энергия активации при окислении CO на антиферромагнитной закиси никеля ($60\text{--}120 \text{ } ^\circ\text{C}$), по [11]; \triangle — энергия активации при окислении CO на парамагнитной закиси никеля, свыше $250 \text{ } ^\circ\text{C}$, по [11]

вации, а согласно Г. К. Близнакову [11], ниже температуры Нееля энергия активации имеет невысокие значения и уменьшается, а выше этой температуры — большая и несколько повышается с увеличением содержания Cr^{3+} (см. рис. 4).

В условиях наших экспериментов только весьма узкий интервал температур, который более-менее совпадал с областью температуры Нееля, позволял рассчитать энергию активации. NiO_{700} при применяемых нами температурах уже находится в парамагнитном состоянии (см. рис. 3). При проведении окисления на катализаторе NiO_{700} с разным количеством добавленного хрома, величина кажущейся константы реакции в зависимости от содержания Cr^{3+} уменьшается, проходя через максимум, соответствующий 1 ат. % Cr^{3+} . В то же самое время, энергия активации снижается, проходя через минимум, при 0.2 ат. % Cr^{3+} (см. рис. 4). Минимум совпадает с наименьшим значением порядка реакции рассчитанного относительно кислорода. Кинетические характеристики процесса, полученные на катализаторах с различным количеством добавленного хрома представлены в табл. I.

Результаты полученные с применением катализатора NiO_{900} с добавками лития. С увеличением содержания Li^+ в катализаторе NiO_{900} степень превращения при окислении *n*-пропанола повышается, а селективность, проходя через минимум при 0.2 ат. % Li^+ , снижается. Данные представлены на рис. 5.

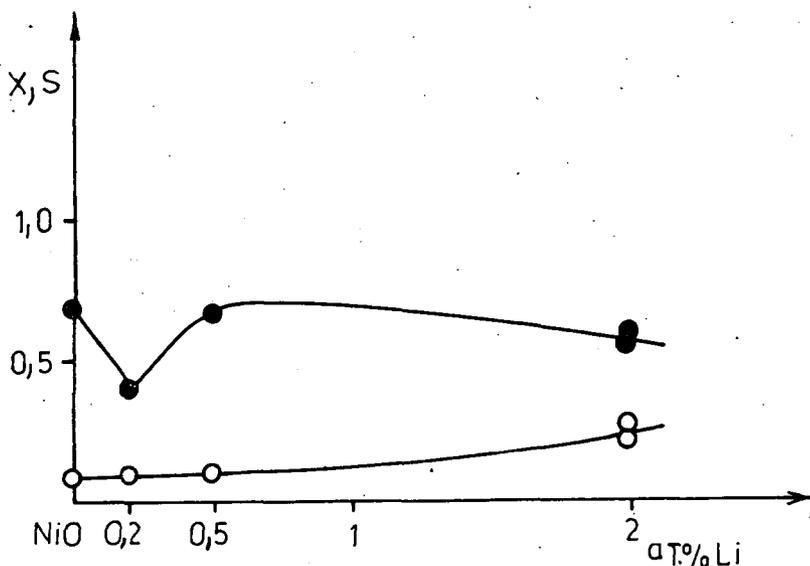


Рис. 5. NiO_{900} ; $T=240^\circ\text{C}$; ○ — степень превращения *n*-пропанола; ● — селективность относительно пропионового альдегида

Порядок реакции относительно *n*-пропанола и относительно кислорода, а также кажущаяся константа скорости реакции с увеличением содержания лития проходят через максимум. Кажущаяся энергии активации реакции в этих же условиях проходит через минимум.

Аналогичные результаты были получены А. Белянским и сотрудниками, которые детально изучали каталитическую активность NiO_{1000} с добавками лития при окислении CO , удельную поверхность катализаторов [10, 16, 17], их магнитные [18] и электрические свойства [19, 20]. Эти авторы показали, что

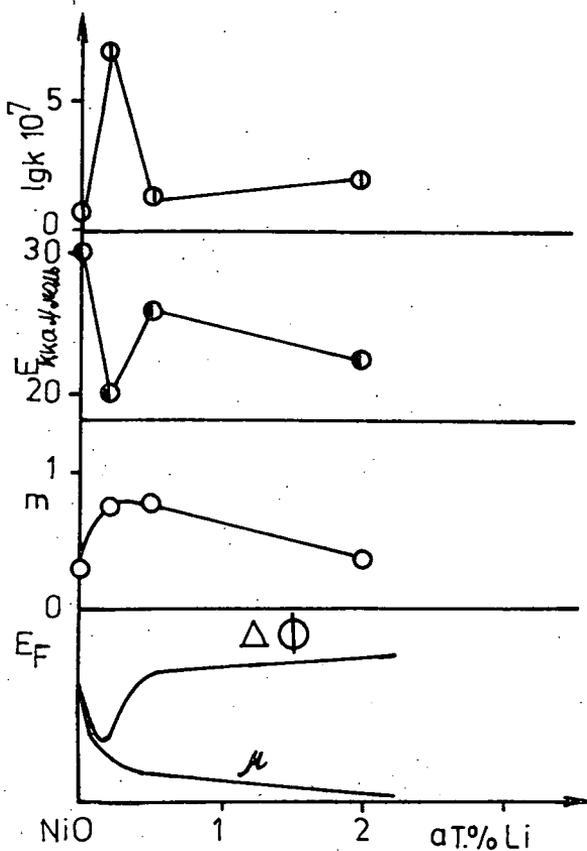


Рис. 6. $T=240^\circ\text{C}$; \odot — $\lg k$; \bullet — общая энергия активации; \circ — порядок реакции относительно кислорода

полученные кинетические параметры, как для стехиометрических, так и для имеющих избыток кислорода реакционных смесей, изменяются с повышением содержания лития и проходят через экстремальные значения при тех же концентрациях Li^+ ат. % (примерно 0.2 ат. %), при которых наблюдаются экстремумы физических свойств катализаторов и удельной поверхности.

Ввиду того, что реакцию окисления *n*-пропанола мы проводили на катализаторах, приготовленных аналогичным образом как в работе [16], то разность в температурах прокаливания на 100° особо не отразилась на соотношении O/Ni (см. рис. 1). Исходя из этого, мы попытались найти связь между кинетическими данными, полученными нами, и определенными в работе [21] величинами уровней Ферми. На рис. 6 представлены зависимости логарифма константы скорости реакции, кажущейся энергии активации относительно *n*-пропанола, порядка реакции относительно кислорода и уровней Ферми NiO_{1000} катализатора от концентрации добавок лития. Положение уровня Ферми на поверхности катализатора обозначено $\Delta\Phi$, а в объеме — μ . Значения $\Delta\Phi$ и μ до содержания Li^+ 0.13–0.2 ат. % симбатно снижаются, что может быть отнесено за счет образования центров акцепторного характера. При дальнейшем повышении концентрации лития значения μ продолжают снижаться, а величины $\Delta\Phi$ растут. Такое положение позволяет предположить образование здесь центров донорного характера.

Обсуждение результатов

Изучалась каталитическая активность закиси никеля в процессе окисления *n*-пропанола в паровой фазе в присутствии избытка кислорода. В согласии с рядом исследователей [1, 3, 4, 6, 14] мы нашли, что для закиси никеля характерны высокая каталитическая активность и малая селективность. Закись никеля как полупроводник *p*-типа обладает избытком кислорода. Как на основании полученных, так и анализа литературных данных; можно прийти к выводу, что снижение каталитической активности и константы скорости реакции с одновременным ростом кажущейся энергии активации при повышении температуры прокаливания обусловлена уменьшением O/Ni (см. рис. 1), которое проявляется также в изменениях физических свойств катализатора [11].

У катализатора NiO₇₀₀ с добавками хрома до концентрации последнего, достигающего 1 ат. %, снижается каталитическая активность, затем при больших содержаниях хрома активность оставалась без существенных изменений. Общепринято представление, что Cr³⁺ внедряется в структуру катализатора по уравнению реакции:

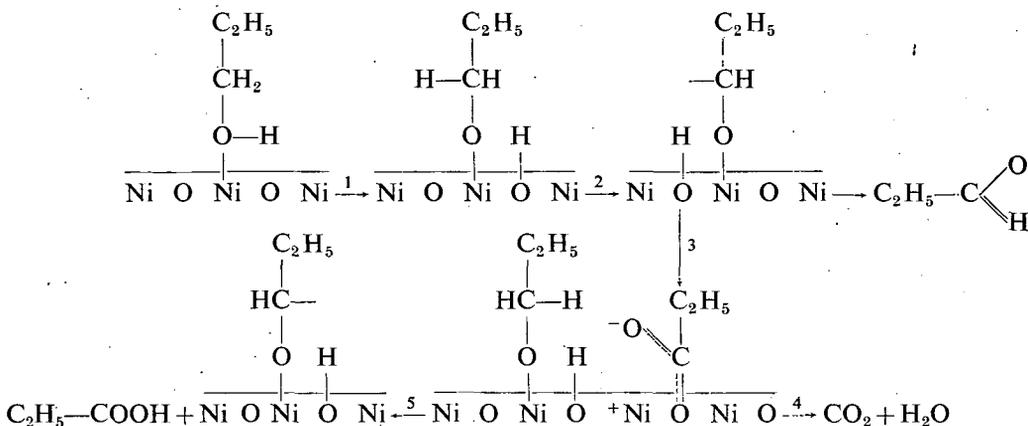


в соответствии с которой внедрение катиона Cr³⁺ уменьшает количество дефектных мест Ni³⁺ и избыток кислорода, что приводит к снижению характера *p*-типа и смещению температуры Нееля [11]. В условиях наших экспериментов NiO₇₀₀ может рассматриваться как парамагнитная окись, на которой энергия активации реакции окисления высокая. При введении ионов хрома энергия активации снижалась, а константа скорости реакции возрастала (см. рис. 4), но при концентрациях Cr³⁺ выше 1 ат. % оба параметра уменьшались. Такой параллелизм может объясняться тем, что при больших содержаниях хрома избыточное содержание кислорода в катализаторе уменьшается и, вследствие этого антиферромагнитный характер усиливается с соответствующим снижением энергии активации. С другой стороны, в результате снижения каталитической активности, происходит также уменьшение константы скорости реакции. О снижении активных центров поверхности свидетельствует, повидимому, и уменьшение величин log *k*₀. Для выяснения влияния добавок хрома представляется необходимым проведение изучения процесса окисления на катализаторе приготовленной при температурах близких к температуре Таммана, когда температура проведения реакции будет выше температуры Нееля.

Введение лития в катализатор NiO₉₀₀ приводило к усилению *p*-характера и каталитической активности. На чистом NiO₉₀₀ порядок реакции относительно кислорода составляет 0.26, поверхность почти покрыта кислородом и уровень Ферми располагается высоко. Внедрение небольших количеств Li⁺ (0.2 ат. %) по акцепторному типу приводит к увеличению содержания кислорода в катализаторе, к снижению уровня Ферми и адсорбционной способности относительно кислорода, что в свою очередь привело к повышению порядка реакции относительно кислорода. Более высокие концентрации лития, однако, вызывают противоположное действие на поверхности: повышается уровень Ферми и уменьшается порядок реакции относительно кислорода. Согласно изложенным выше, содержание кислорода в поверхностном слое должно уменьшаться,

а адсорбционная способность к кислороду должна возрастать. Такое положение легко объясняется донорным характером внедрения лития. Полученные нами порядки реакции относительно кислорода изменялись в зависимости от концентрации лития, подобно найденным при окислении СО в работе [16]. Однако, порядок реакции относительно спирта возрастала, проходя через максимальное значение при 0.2 ат. % лития, в противоположность наблюдавшемуся снижению при окислении СО, когда величина порядка реакции резко падала с 1 до 0.3, а выше 0.24 ат. % содержания лития уже не изменялась. Но пока окисление СО можно весьма просто рассматривать, как взаимодействие адсорбированного СО с кислородом, окисление пропанола проходит через множество последовательных или параллельных стадий. Таким образом, изменения порядка реакции относительно *n*-пропанола нельзя однозначно связывать с насыщенностью поверхности (Θ). Константа скорости реакции окисления *n*-пропанола возрастала с усилением акцепторного характера катализатора. Суммарная энергия активации в соответствии с этим снижалась. Направление же реакции сдвигалось в сторону образования углекислого газа, что хорошо видно на рис. 5, где селективность относительно пропионового альдегида достигает минимума при концентрации Li^+ равной 0.2 ат. %. Со снижением акцепторного характера уменьшалась константа скорости реакции и увеличивалась энергия активации и среди продуктов реакции возрастала доля пропионового альдегида. Внедрение дальнейших количеств лития привело к усилению донорного характера катализатора и уменьшению скорости окисления СО. В наших опытах при концентрации Li^+ 2 ат. %, константа скорости несколько возрастала, а энергии активации уменьшалась. Такое положение становится понятным, если учесть, что с усилением донорного характера уменьшается окислительная способность, но относительная насыщенность поверхности возрастает. Если из этих двух факторов преобладает последний, то это способствует дальнейшему окислению пропионового альдегида, что может привести к возрастанию скорости реакции. Эти представления подтверждает также уменьшение избирательности относительно пропионового альдегида (см. рис. 5).

Добавка лития и хрома к катализатору мало влияли на качественный состав образующихся продуктов, происходили только изменения в соотношениях. Литий способствовал образованию углекислого газа, а хром — пропионового альдегида. На основании полученных нами экспериментальных данных нельзя сделать какие-нибудь заключения относительно механизма поверхностной реакции. Используя литературные данные [6], механизм поверхностной реакции может быть представлен следующим образом. На чистой закиси никеля спирты, согласно данным ИК-спектроскопии, хемосорбируются в виде поверхностного эфира [1], а кислород в этих условиях атомарно адсорбируется или хемосорбируется.



Выше 200 °С углеродный атом, находящийся в α положении, частично или полностью дегидрогенизируется [2], что приводит к образованию пропионового альдегида или поверхностного иона карбоксила [3]. При этом α -углеродный атом связывается с кислородом, находящимся на поверхности. Если на поверхности имеются сильные акцепторы протонов, то окисление может полностью завершиться [4]. Такими акцепторами протонов являются адсорбированные на поверхности атомы кислорода. Частичная дегидрогенизация β -углеродного атома и отщепление углекислого газа может привести к образованию ацетальдегида. Согласно работы [6], небольшие количества кислот образуются по пятой стадии приведенной выше реакционной схемы.

Литература

- [1] Klissourski, D. G., G. K. Bliznakov: Compt. rend. Acad. Bulg. Sci. 6, 18 (1965).
- [2] Борешков, Г. К., В. И. Горзопак, Л. А. Касаткина: Кинетика и катализ 7, 266 (1966).
- [3] Boreskov, G. K.: Disc. Far. Soc. 41, 263 (1966).
- [4] Cullis, C. F.: Ing. Eng. Chem. 59, 19 (1967).
- [5] Y. Morooka, Y. Morikawa, A. Ozaki: J. Cat. 7, 23 (1967).
- [6] Щечкохин, Ю. М., Методы исслед. катализа, катал. реакц. АН СССР, Сиб. отд. 1, 14 (1965).
- [7] S. Tan, Y. Moro-Oka, A. Ozaki: J. Cat. 17, 132 (1970).
- [8] Newitt, E. I.: Kinet. of Comb. reac. 559 (1965).
- [9] Bielanski, A., K. Dyrek, Z. Kluz: Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sci. chim. 13, 285 (1965).
- [10] Bielanski, A., R. Dziembaj, J. Sloczynski: Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sci. chim. 12, 609 (1967).
- [11] Близнаков, Г., Д. Механдиев, Б. Дякова: Кинетика и катализ 9, 269 (1968).
- [12] Y. Kondo, T. Uchijima, Y. Yoneda: Bull. Chem. Soc. Japan 40, 1040 (1967).
- [13] Кейер, Н. П., С. З. Позинский, И. С. Сазонова: Докл. АН СССР 106, 859 (1956).
- [14] Giordano, N. E. Cavaterra, D. Zema: J. Cat. 5, 325 (1966).
- [15] M. Dry, F. S. Stone: Disc. Far. Soc. 12, 28 (1959).
- [16] Bielanski, A., R. Dziembaj, J. Sloczynski: Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sci. chim. 14, 569 (1966).
- [17] Bielanski, A., K. Dyrek, Z. Kluz, I. Sloczynski, T. Tobiasz: Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sci. chim. 12, 675 (1964).
- [18] Bielanski, A., K. Dyrek, Z. Kluz: Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sci. chim. 13, 285 (1965).
- [19] Deren, J., J. Ziolkowski: Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sci. chim. 14, 443 (1966).
- [20] Deren, J., J. Novotny: Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sci. chim. 15, 115 (1967).
- [21] Bielanski, A., R. Dziembaj: Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sci. chim. 5, 269 (1968).

INVESTIGATIONS ON THE CATALYTIC PROPERTIES OF PURE,
LITHIUM- AND CHROMIUM-DOPED NICKEL OXIDE
IN THE VAPOUR PHASE OXIDATION OF *n*-PROPANOL

I. Dreveni and F. Márta

The catalytic activity and selectivity of pure lithium- and chromium-doped NiO have been studied in the vapour phase oxidation of *n*-propanol. The reaction has been carried out in continuous flow system with a mixture of nitrogen and oxygen and the kinetic parameters of the reaction have been determined. Propionaldehyde, acetaldehyde, CO₂ and water were the main products of the reaction.

The nickel oxide showed high catalytic activity and low selectivity. The addition of Li⁺ ion increased, that of Cr³⁺ ion decreased the catalytic activity. Essential changes in the kinetic parameters and activity have been observed only below 1 atom % of lithium and chromium ions. New products were not formed on the effect of doping.