

УДК 542.943.7, 955.1

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПИЛЕНА

*Алхазов Т. Г., Аджамов К. Ю., Ханмамедова А. К.*

Рассмотрено окисление пропилена в различные кислородсодержащие продукты: акролеин, акриловую кислоту, ацетон и уксусную кислоту на простых и сложных окисных катализаторах.

Обсуждается роль отдельных компонентов активных катализаторов окисления пропилена.

Библиография — 110 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	950
II. Окисление пропилена в акролеин и акриловую кислоту . . . . .	950
III. Окисление пропилена в ацетон и уксусную кислоту . . . . .	958

## I. ВВЕДЕНИЕ

Каталитическое окисление пропилена является одним из основных методов получения мономеров и промежуточных продуктов органического синтеза. Возрастающая потребность народного хозяйства в таких важных соединениях как альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты обуславливает необходимость разработки новых более экономичных методов их синтеза. Вопросом первостепенной важности является подбор активных и высокоселективных катализаторов этих процессов. Среди сложных окисных катализаторов избирательного окисления пропилена наибольшее распространение получили катализаторы, содержащие молибден.

В настоящее время литература, посвященная изучению каталитического окисления пропилена в акролеин весьма обширна. Подробно изучена кинетика процесса, имеются достоверные данные по механизму образования акролеина на некоторых катализаторах, разработаны высокоеффективные промышленные катализаторы.

В последние годы возросло число работ, в которых рассматривается окисление пропилена в акриловую и уксусную кислоты, ацетон и окись пропилена. Разработка процесса получения акриловой кислоты в настоящее время находится на стадии полупромышленных испытаний, ацетона и уксусной кислоты — на уровне лабораторных исследований, окиси пропилена — на стадии поиска активного катализатора.

Описание процессов, в которых в качестве основных продуктов образуются такие кислородсодержащие соединения как пропионовый альдегид, пропионовая кислота, формальдегид, муравьиная кислота и ацетальдегид, в литературе практически отсутствуют. Названные соединения, как правило, получаются в качестве побочных продуктов в различных процессах окисления пропилена.

## II. ОКИСЛЕНИЕ ПРОПИЛЕНА В АКРОЛЕИН И АКРИЛОВУЮ КИСЛОТУ

Среди индивидуальных окислов наиболее активным катализатором окисления пропилена в акролеин является закись меди [1].

Процесс окисления пропилена в акролеин на окисно-медном катализаторе был разработан на промышленном уровне, однако применение молибдата висмута позволило достичь более высоких показателей, а также начать исследования в области синтеза сложных молибденсодержащих окисных систем.

В 1978 г. Келкс опубликовал обзор [2], который затрагивает лишь часть проблемы на примере окисления пропилена в основном на молиб-

датах висмута. Обзор физико-химических и катализитических свойств молибдатов висмута, включая структурные особенности и данные о кинетике и механизме окисления пропилена, также представлена в работе [3]. В настоящем обзоре мы попытались обобщить разрозненные данные, опубликованные в последние годы по окислению пропилена.

Можно считать установленным, что молибдат висмута  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  практически неактивен [4]. Для его структуры характерно наличие октаэдров из атомов кислорода вокруг иона молибдена, которые чередуются со слоями из ионов висмута. Структура молибдатов  $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  менее изучена, однако выявлено, что в них содержится больше кислородных вакансий, чем в  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ . Среди молибдатов висмута  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  обладает средней активностью, а  $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и двухфазные катализаторы (смесь  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  и  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ) имеют примерно одинаковую высокую активность. Методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) показано [4], что в катализаторах  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  отношения  $\text{Bi}/\text{Mo}$  на поверхности и в объеме одинаковы. В двухфазных образцах с отношением в объеме  $\text{Bi}:\text{Mo}$ , равным от 1:1 до 2:1, это отношение на поверхности равно единице, при увеличении содержания Mo оно постепенно уменьшается, а при увеличении Bi — очень медленно возрастает. Предполагается, что катализитическая активность определяется поверхностью фазой с отношением  $\text{Bi}:\text{Mo} \approx 1$ .

Одним из факторов, определяющих активность и селективность молибдатов висмута, является высокая скорость диффузии кислорода в кристаллической решетке.

Используя в качестве меченых реагентов  $^{18}\text{O}$  и  $\text{CD}_3\text{—CD=CH}_2$  Келкс и сотр. установили [5], что на молибдатах висмута ( $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ) акролен образуется исключительно по окислительно-восстановительному механизму и в реакции участвует кислород нескольких приповерхностных слоев решетки (от 79 до 280 монослоев — у  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  и от 13 до 47 монослоев — у  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ). Окисление акролена в  $\text{CO}_2$  осуществляется также кислородом кристаллической решетки.

Для  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  определены энергии активации удаления ионов  $\text{O}^{2-}$ , связанных с молибденом и висмутом и находящихся между их слоями [6, 7]. Энергия активации удаления ионов  $\text{O}^{2-}$ , связанных с атомами молибдена, существенно меньше ее значения для ионов кислорода, связанных с висмутом. В соответствии с этим, по мнению авторов [6, 7], экспериментальные данные указывают, что при селективном окислении адсорбирующийся углеводород взаимодействует с  $\text{O}^{2-}$ , связанным с висмутом, объясняется образованием кислородных вакансий в слое молибдена в ходе предварительного восстановления  $\text{Bi—Mo}$ -окисного катализатора; вакансии, образовавшиеся у ионов  $\text{Bi}^{3+}$ , заполняются ионами  $\text{O}^{2-}$ , связанными с  $\text{Mo}^{6+}$ , а кислород из газовой фазы заполняет вакансии у ионов  $\text{Mo}^{6+}$ . Такой механизм миграции ионов  $\text{O}^{2-}$  обеспечивает стационарное окислительное состояние катализатора и объясняет повышенную активность и селективность молибдатов висмута по сравнению с индивидуальными окислами.

Введение в молибдат висмута различных добавок влияет на его структуру и энергию связи кислорода в решетке. С применением  $^{18}\text{O}_2$  в качестве метки изучена селективность окисления пропилена в акролене на молибдате висмута, модифицированного  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Pb}$  [8]. На основании того, что содержание  $^{18}\text{O}$  в акролене и  $\text{CO}_2$  одинаково, а в  $\text{H}_2\text{O}$  — занижено, сделано предположение, что в катализаторе имеется два типа атомов кислорода: активных в присоединении к пропилену и активных в удалении H-атомов. Показано, что катализатор, содержащий  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Mg}$  имеет структуру  $\alpha\text{-MnMoO}_4$  и при его применении селективность окисления пропилена в акролене достигает 93—97%, тогда как на катализаторе, содержащем  $\text{Sr}$ ,  $\text{Pb}$  или  $\text{Ba}$  — селективность меньше (71—87%) и катализатор имеет структуру шеелита. Различная реакционная способность кислорода в решетке определяется модифицирующим действием добавок.

При введении в состав молибдатов висмута  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  небольших количеств фосфора (0,2 масс.%) наблюдается его переход в  $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . При содержании фосфора более 1,3 масс.% образуется тройное химическое соединение  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  [1].

Тройное химическое соединение обнаружено также в системе  $\text{Bi}-\text{Mo}-\text{Fe}$  [9–11]. Предполагается, что добавление  $\text{Fe}^{3+}$  приводит к заполнению катионных вакансий в  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  и к образованию по крайней мере двух форм тройных соединений с соотношениями  $\text{Bi} : \text{Fe} : \text{Mo} = 1 : 1 : 1$  и  $3 : 1 : 2$ . По-видимому, ионы  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в этих соединениях способны к взаимному обмену без существенных структурных изменений. Каталитическая активность  $\text{Bi}-\text{Mo}-\text{P}$ - и  $\text{Bi}-\text{Mo}-\text{Fe}$ -окисных систем приписывается наличию тройных соединений.

При исследовании механизма парциального окисления пропилена на  $\text{Bi}-\text{Mo}$ - и  $\text{Cu}$ -окисном катализаторах были широко использованы методы меченых атомов и спектроскопии [12–16]. Опыты с дейтерированым пропиленом позволили доказать, что лимитирующей стадией реакции образования акролеина является отрыв атома водорода от метильной группы.

Было показано, что при взаимодействии аллильных радикалов (полученных термическим разложением 3,3-азопропена) на поверхности  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и молибдатов висмута образуется значительно больше побочных продуктов (например  $\text{CO}_2$ , ацетальдегида), чем при конверсии пропилена или аллилиодида в аналогичных условиях [17]. В связи с этим выдвинуто предположение, что окисление пропилена протекает без образования свободного аллильного радикала. Эти данные, а также результаты опыта по окислению аллилового спирта позволили авторам работы [18] предложить механизм селективного окисления пропилена, согласно которому осуществляется переход от  $\pi$ -аллилмolibдата к  $\sigma$ -аллилмolibдату, прежде чем происходит отрыв второго атома водорода с образованием акролеина и восстановленной формы катализатора.

На основании сопоставления продуктов, образующихся при окислении пропилена на окиси висмута и молибдатах висмута, было сделано заключение [19–21], что диссоциативная адсорбция пропилена с отрывом первого атома водорода происходит на катионе висмута, а роль молибдена сводится к изменению энергии связи кислорода с катализатором.

В литературе также широко представлены работы, авторы которых придерживаются противоположного мнения, согласно которому аллильный комплекс образуется на поливалентном ионе молибдена [22–30]: олефин, взаимодействуя с кислородной вакансней вблизи иона молибдена, образует  $\pi$ -аллильный комплекс молибдена, который затем окисляется кислородом катализатора в продукты реакции. Роль висмута сводится к облегчению дегидратации и восстановлению поверхности катализатора.

Окисление пропилена и акролеина в акриловую кислоту было изучено на  $\text{Te}-\text{Mo}$ -окисной системе с различными добавками [31]. По селективности окисления пропилена в акриловую кислоту катализаторы в зависимости от введенных в них добавок располагаются в ряд  $\text{V} > \text{Mn} > \text{Sn} > \text{Ti} > \text{W} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Bi} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Cu}$ . При окислении акролеина ряд несколько изменяется  $\text{V} > \text{Sn} > \text{Ti} > \text{Co} > \text{W} > \text{Cr} > \text{Bi} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Mn}$ .

Оптимальным катализатором окисления как пропилена, так и акролеина в акриловую кислоту является  $\text{Te}-\text{Mo}$ -окисная система, содержащая 25 масс.%  $\text{V}$ . Симбатность изменения каталитических свойств образцов в зависимости от содержания ванадия позволила предположить, что окисление пропилена в акролеин и акриловую кислоту происходит на одних и тех же активных центрах катализатора.

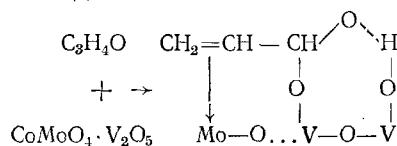
Введение теллура в  $\text{Cr}-\text{Mo}$ -окисную систему существенно увеличивает выход целевых продуктов — акролеина и акриловой кислоты [32]. Изучение поверхностных комплексов, образующихся при адсорбции олефинов, и кислотности поверхности позволило заключить, что и  $\text{CO}_2$ , и

акриловая кислота получаются при разрушении карбоксилатных комплексов, которые формируются на апротонных кислотных центрах. Наличие на поверхности протонодонорных центров и отсутствие активного слабо связанного кислорода благоприятствуют образованию кислот.

Каталитические свойства Со—Мо-окисной системы, активной в реакции окисления пропилена в акриловую кислоту, существенно определяются фазовым составом. Максимум выхода акриловой кислоты соответствует наибольшему содержанию в катализаторе активной фазы ( $b\text{-CoMoO}_4$ )<sup>1</sup>. Формирование активной фазы молибдата кобальта в большей степени зависит от условий синтеза образцов (рН среды, температуры осаждения, концентрации растворов исходных солей, температуры прокаливания) [33, 34].

Введение добавок окислов висмута, хрома или железа в молибдат кобальта приводит к изменению содержания активной фазы и оказывает влияние на селективность окисления пропилена в акролеин [34].

Введение ионов ванадия в молибдат кобальта повышает скорость образования акриловой кислоты из акролеина в 40 раз, ионов меди — в 28 раз. Наименьший эффект оказывают ионы никеля [29]. Характерно, что при введении этих же ионов в молибдат кобальта скорость превращения пропилена в акролеин уменьшается. Сделано предположение, что эти добавки блокируют молибдат-анионы, ответственные за образование  $\pi$ -аллильных комплексов в молибдатах. Данные ЭПР-спектроскопии показали, что при взаимодействии катализатора с пропиленом и акролеином изменяется валентное состояние ионов молибдена, а также вводимых добавок, в частности, при модифицировании поверхности ионами ванадия легко образуются восстановленные центры  $V^{4+}$  и  $V^{3+}$ , обуславливающие валентные переходы. В процессе комплексообразования акролеина с ионами поверхности катализатора возможно взаимодействие как по  $C=C$ , так и по  $C=O$ -связи. Поскольку скорость превращения акролеина в акриловую кислоту намного превышает скорость окисления пропилена в этом же направлении, авторы работы [29] считают, что в случае акролеина взаимодействие осуществляется по  $C=O$ -связи и предлагают следующую схему окисления на молибдате кобальта с добавкой ванадия:



Введение добавок теллура и фосфора в Со—Мо-окисную систему приводит к повышению активности катализатора: превращение пропилена — 80%, избирательность по акриловой кислоте достигает 50%, а по акролеину — 20% [35]. Исследование фазового состава Со—Мо—Te—P-окисного катализатора показало, что он состоит из  $\alpha\text{-CoMoO}_4$ <sup>2</sup>,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TeO}_2$  и химического соединения —  $\chi$ -фазы<sup>3</sup>. В работе [35] показано, что активным компонентом катализатора при окислении пропилена в акролеин является трехокись молибдена, промотированная двуокисью теллура, а при окислении акролеина в акриловую кислоту —  $\alpha\text{-CoMoO}_4$ .

В настоящее время сформировались некоторые общие представления о принципах селективного окисления олефинов и, в частности, пропилена [36, 37]. При селективном окислении для активации молекулы пропилена необходимо, чтобы катализатор обладал определенными кислотно-основными свойствами для отрыва  $\alpha$ -водорода и образования аллильной группы. Кроме того, катализатор должен обладать соответствующими

<sup>1</sup> Здесь  $b\text{-CoMoO}_4$  — модификация молибдата кобальта, характеризующаяся октаэдрическим кислородным окружением молибдена.

<sup>2</sup> Здесь  $\alpha\text{-CoMoO}_4$  — низкотемпературная модификация молибдата кобальта с четырехкоординированным молибденом и шестикоординированным кобальтом.

<sup>3</sup> Здесь  $\chi$ -фаза — химическое соединение, образующееся в Te—Мо-окисной системе при  $t = 425\text{--}450^\circ\text{C}$  [35].

окислительно-восстановительными параметрами для связывания этой группы путем переноса электронов с  $\pi$ -орбитали аллила на  $d$ -орбитали катиона и создания на ней определенного заряда, так как от знака этого заряда зависит дальнейшее направление реакции.

В результате нуклеофильного присоединения ионов кислорода из кристаллической решетки к активированному углеводородному комплексу образуется молекула продукта, содержащая кислород.

Таким образом, ионы кислорода, внедренные в кристаллическую решетку катализатора, являются нуклеофильными реагентами, не обла-

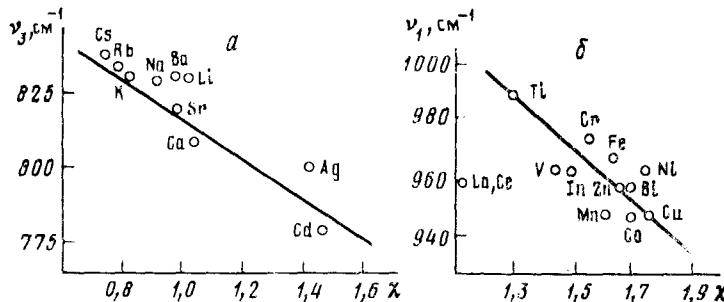


Рис. 1. Сопоставление волновых чисел ( $\nu_1$  и  $\nu_3$ ) характерных полос поглощения  $\text{Mo}=\text{O}$  (а) и  $\text{Mo}-\text{O}$ -связей (б) в ИК-спектрах молибдатов с электроотрицательностью ( $\chi$ ) катионов

дающими окисляющими свойствами, а катионы кристаллической решетки в процессе селективного окисления действуют как окислитель, активируя углеводороды и образуя углеводородный остаток с электрофильтральными свойствами. Однако вопрос о том, какие свойства катиона на поверхности катализатора влияют на процесс активации олефина, остается открытым.

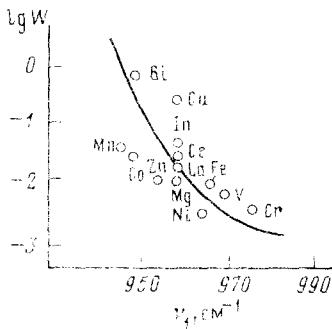


Рис. 2. Удельная скорость образования ( $W$ ) продуктов аллильного окисления на молибдатах в зависимости от волновых чисел полос поглощения  $\text{Mo}=\text{O}$ -связи в ИК-спектрах

В литературе высказывалось мнение, что наличие в структуре двойных связей металла—кислород характерно для катализаторов парциального окисления [38, 39]. Для молибдатов различных элементов было показано: на молибдатах, содержащих в кристаллической решетке связи  $\text{Mo}=\text{O}$ , протекает окисление через аллильную группировку. В катализаторах полного окисления — таких, как молибдаты элементов первой и второй групп со структурой шеелита связи  $\text{Mo}=\text{O}$  нет. Предполагается [30], что направление окисления олефина не зависит от природы металла ( $M$ ), а определяется лишь электрононой структурой связи: небольшая полярность  $M=\text{O}$ -связи благоприятствует селективному окислению; в случае сильно полярной связи вероятна электрофильтральная атака  $\pi$ -электронов олефина и разрыв двойной  $\text{C}=\text{C}$ -связи.

Установлено [39], что в зависимости от природы катионов, входящих в состав молибдатов, изменяется частота колебаний  $\text{Mo}=\text{O}$ - и  $\text{Mo}-\text{O}$ -связей: с увеличением электроотрицательности соответствующих элементов полосы поглощения молибден-кислородных связей смещаются в низкочастотную область, что свидетельствует об увеличении

лабильности этих связей (рис. 1); при этом скорость превращения пропилена в направлении аллильного окисления возрастает (рис. 2).

Формированию двойных метал-кислородных связей могут способствовать образующиеся на поверхности в ходе реакции кислородные вакансии, что предполагается в механизме окисления пропилена в акролеин на уран-сурьмяном катализаторе [40], а также введение добавок, что показано на примере молибдата кадмия с добавкой теллура [41].

В ряде работ [42–50] отмечалось активирующее действие избытка трехокиси молибдена на катализитические свойства молибдатов в различных реакциях окисления олефинов. Предполагалось, что избыток трехокиси молибдена необходим для поддержания стехиометрического состава поверхностного слоя при уносе молибдена в процессе катализа

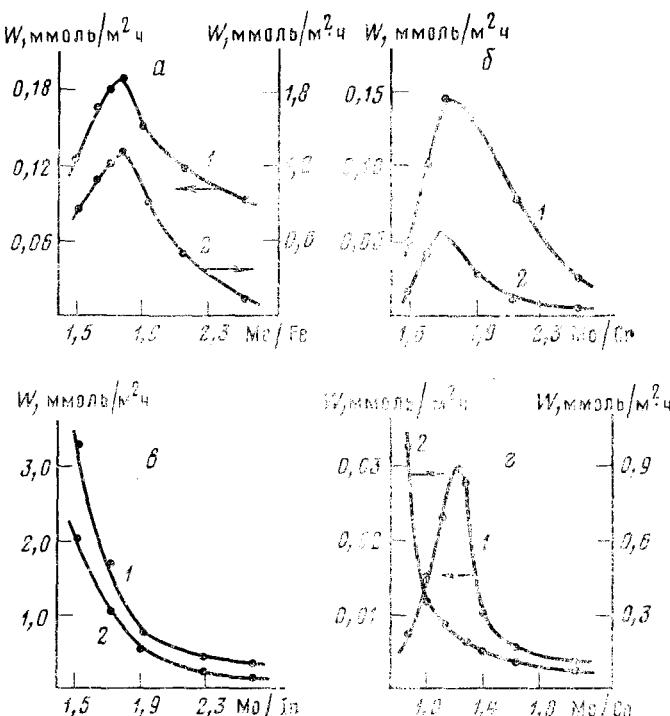


Рис. 3. Изменение удельных скоростей образования акролеина (1) и  $\text{CO}_2$  (2) в зависимости от отношения  $\text{Mo/M}$ , где  $\text{M}$ :  
а — Fe; б — Cr; в — In; г — Co [50]

[46], способствует полному взаимодействию исходных солей при синтезе нормального молибдата [48], а также, по-видимому, обуславливает образование дефектной структуры [42, 43, 49, 50].

На основании рентгенографических, ИК-спектроскопических и кондуктометрических данных, а также по результатам измерения плотности молибдатов кобальта, железа и хрома, содержащих избыточное количество  $\text{MoO}_3$ , было установлено, что избыточное содержание трехокиси молибдена в определенных пределах приводит к образованию дефектной структуры, представляющей собой твердый раствор. Дефектная структура обуславливает значительное увеличение каталитической активности системы в реакции окисления пропилена [50–52] (рис. 3).

Вероятность растворения трехокиси молибдена в молибдате обусловлена близостью их структурных фрагментов, представляющих чередующиеся кислородные октаэдры и тетраэдры, заселенные катионами соответствующих металлов [53]. Степень замещения катионов в структуре молибдатов на ион молибдена в значительной степени определяется близостью их ионных радиусов, а также конфигурацией электронных оболочек; отсутствие подобного соответствия, например, в случае мо-

либдатов индия и висмута, приводит к образованию механической смеси молибдата с трехокисью молибдена [50].

На примере изоструктурных молибдатов кобальта и магния было показано, что введение избыточной  $\text{MoO}_3$  приводит не только к существенному повышению скоростей окисления пропилена в акролеин, но и к практически одинаковому их численному значению, что свидетельствует о формировании близких по составу активных центров [54].

Положительное влияние избыточного содержания одного из компонентов на активность и селективность катализатора также установлено и в других случаях. Так, в  $\text{Fe}-\text{Sb}$ -окисной системе селективность химического соединения  $\text{FeSbO}_4$  в аллильном окислении значительно возрастает, если  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  присутствует в избыточном количестве [55]. Сделано предположение, что  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  подавляет присутствие свободной окиси железа в системе, которая активна при глубоком окислении [56, 57]; предполагается также вероятность образования новых химических соединений —  $\text{FeSb}_2\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  [58]. В работе [59] высказано мнение, что причина высокой селективности системы  $\text{FeSbO}_4-\text{Sb}_2\text{O}_4$  — взаимодействие на границах их фаз.

Сопоставление активности катализаторов с соотношением  $\text{Sb} : \text{Fe} = 1$  и  $\text{Sb} : \text{Fe} = 2$  в реакции окисления пропилена в акролеин в окислительной и восстановительной средах позволило авторам работы [55] заключить, что уменьшении выхода  $\text{CO}_2$  при одновременном повышении образования акролеина связано с модифицированием свойств кислорода на поверхности катализатора; при избытке  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  на поверхности  $\text{FeSbO}_4$  образуется тонкий слой (менее 20 Å), обогащенный сурьмой, ответственный за селективное окисление пропилена в акролеин. На катализаторе  $\text{FeSbO}_4$  с нанесенным небольшим количеством ионов  $\text{Sb}^{5+}$  (1—2 ат. слоя) показана возможность значительного увеличения селективности окисления в акролеин [60].

Имеются данные о том, что избыток растворенного окисла в твердом растворе также приводит к повышению активности системы [61]. Показано, что в  $\text{Sb}-\text{Sn}$ -окисной системе, содержащей 5 масс.%  $\text{Sb}$ , сурьма присутствует в решетке  $\text{SnO}_2$  в виде ионов  $\text{Sb}^{5+}$ , а при более высоких концентрациях — как смесь  $\text{Sb}^{5+}$  и  $\text{Sb}^{3+}$ . При прокаливании происходит выделение окисной фазы, идентифицированной как двумерный слой  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . Наиболее селективным по акролеину является катализатор, содержащий 18,7 масс.%  $\text{Sb}$  и представляющий собой двухфазную систему. Работающий катализатор состоит из ориентированной пленки  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , нанесенной на твердый раствор  $\text{Sb}^{5+}-\text{SnO}_2$  [61].

Подбор активирующих компонентов к простым и бинарным окислам с целью повышения эффективности катализаторов привел к значительному усложнению их состава. В настоящее время в промышленном производстве используются многокомпонентные системы, а в большинстве патентов предлагаются катализаторы, в которых содержится не менее четырех различных элементов (табл. 1).

Фазовый состав большинства сложных катализаторов и функция их отдельных компонентов в настоящее время еще не выяснены. Обращает на себя внимание, что почти во всех представленных в табл. 1 катализаторах преобладает молибден.

Трехокись молибдена известна как малоактивный, но высокоселективный катализатор окисления пропилена в акролеин и обычно используется в смеси с другими окислами. В процессе синтеза сложного катализатора возможны различные формы взаимодействия  $\text{MoO}_3$  с составляющими окисными компонентами: образование химических соединений типа молибдатов, а также твердых растворов и механических смесей.

Высокую активность и селективность многокомпонентных окисных систем авторы работы [54] объясняют, предположив, что основная часть активных центров группируется на границе раздела между отдельными кристаллитами, где существуют разпородные ионы, имеющие различные заряды и координацию, и где процессы диффузии кислорода, адсорбции реагентов и переноса заряда осуществляются с наименьшими

ТАБЛИЦА 1  
Катализаторы окисления пропилена в акролеин и акриловую кислоту

Состав катализатора	Ссылки
$K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Cr_3BiP_{0,5}Mo_{12}O_x$	[62]
$Cr_{0,5}K_{0,1}Ni_{2,5}Co_{4,5}Fe_3BiMo_{12}O_x$	[63]
$Mo_{12}Cu_{0,1-9}Te_{0,2-0,9}Sb_{0,2-15}O_{36,8-85,5}$	[64]
$W_{0,5}Cs_{0,2}Ni_{2,5}Co_{4,5}Cr_3BiMo_{12}O_x$	[65]
$K_{0,07}Mg_{4,5}Fe_4Bi_2P_{0,5}Mo_{12}O_{51}$	[66]
$Mo_{12}BiFe_{12}Co_4NiBe_3P_{0,5}KO_x$	[67]
$Mo_{12}V_{2-14}Cu_{1-6}Cr_{0-1}W_{0-12}O_x$	[68]
$Ce_3W_{1,2}V_3Mo_{12}O_x$	[69]
$Mo_{12}Cu_{0,05-3}B_{0,001-3}P_{0,1-5}Sb_{0,001-1}V_{0,5}K_{0,05-5}O_x$	[70]
$Mo_{6-18}V_{0,1-6}Cu_{0,1-6}Ge_{0,1-6}O_x$	[71]
$Mo_{12}P_2Cr_{0,5}Zr_{0,5}Sn_{0,5}K_2O_x$	[72]

энергетическими затратами. При исследовании сложного катализатора общего состава  $M_{n+2}Mo_{12}Bi_{0,75}O_x$  были обнаружены фазы  $M^{2+}MoO_4$ ,  $Bi_2(MoO_4)_3$ ,  $MoO_3$ , а также сильно разрыхленного молибдата железа; часть ионов трехвалентного железа может частично проникать в окись молибдена и молибдат висмута, а часть двухвалентных катионов железа — растворяться в  $Me^{2+}MoO_4$  [73].

В литературе приводятся многочисленные примеры взаимного проникновения ионов при нанесении  $MoO_3$  на «инертный» носитель [74—80]. Так, для трехокиси молибдена, нанесенной на  $SiO_2$ , существует граничная концентрация ( $\sim 8$  масс. %), выше которой образуются частицы полимолибдата и далее — кристаллиты  $MoO_3$ . Ниже этой концентрации в катализаторе обнаружены частицы кремниймолибденовой кислоты и бимолибдаты, а в структуре  $SiO_2$  появляются внедренные фрагменты  $Mo—O$  [74, 75]. Наряду с этим показано, что ионы  $Si$ , внедренные в  $MoO_3$ , стабилизируют гексагональную структуру  $MoO_3$  [76].

В Мо-окисном катализаторе, нанесенном на  $Al_2O_3$ , при содержании молибдена менее 9 масс. % после прокаливания молибден диспергированmonoслоем, а при большем содержании обнаружено некоторое количество объемной фазы [77]. Прокаливание вызывает перемещение атомов молибдена в объем  $\chi-Al_2O_3$ ; при этом по данным РЭС наблюдается смещение 3d-линий в спектре  $Mo$  в область более высоких энергий связи, обусловленное переходом  $Mo$  из ковалентного состояния в поверхностных оксианионах в более ионное в полостях кристаллической решетки [78].

При малом содержании молибдена (1,5 масс. %) практически весь молибден находится в тетраэдрических пустотах решетки  $Al_2O_3$  и не способен восстанавливаться. С увеличением его содержания повышается доля поверхностного молибдена в октаэдрической координации и возрастает способность катализатора к восстановлению [79]. При совместном нанесении разнородных ионов наблюдается взаимодействие между ними и подложкой. В системе  $CoO$  и  $MoO_3$  на  $Al_2O_3$  ионы молибдена препятствуют проникновению ионов кобальта вглубь решетки с образованием шпинели  $CoAl_2O_4$  и облегчают восстановление кобальта до металла. Появление металлического кобальта в свою очередь инициирует восстановление молибдена за счет атомизации молекул  $H_2$  и диффузии атомов водорода к ионам молибдена, т. е. за счет эффекта «spillover». Характерно, что в разных средах может формироваться различный состав поверхности: термообработка  $Co—Mo—Al$ -окисной системы на воздухе способствует обогащению ее поверхности ионами молибдена, а восстановление катализатора — ионами кобальта [78].

В процессе прокаливания происходит миграция ионов молибдена. При пропитке  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  последовательно растворами парамолибдата аммония и нитрата кобальта и последующем прокаливании при 500° С происходит перераспределение ионов кобальта и молибдена. В результате на поверхности катализатора образуется слой окиси молибдена, а слой окиси кобальта покрывает непосредственно поверхность носителя [80].

В настоящее время выдвинуто предположение, что в случае ряда нанесенных окисных катализаторов на основе молибдена ( $\text{MoO}_3$  на  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) на поверхности существуют закрепленные, стабилизированные соли гетерополикислот, которые ответственны за катализическую активность и селективность системы [81—84]. Известно, что  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{W(VI)}$ ,  $\text{V(V)}$  образуют гетерополикислоты (ГПК) с гетероатомами  $\text{P}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{As}$  и т. д., которые являются сильными многоэлектронными окислителями и одновременно неорганическими кислотами, обладающими высокой бренстедовской кислотностью [85—87]. ГПК используются в качестве гомогенных катализаторов для реакций парциального окисления органических веществ [88], в том числе олефинов [89]; однако идея об их определяющей роли в проявлении катализической активности окисных систем в гетерогенном катализе, на наш взгляд, требует дополнительных доказательств.

Закрепленные молибденовые катализаторы, содержащие определенным образом координированные ионы молибдена, оказались в несколько раз активнее и селективнее аналогичных катализаторов, приготовленных методом пропитки [90]. Активными центрами являются координационно иенаасыщенные ионы молибдена в сочетании с бренстедовскими кислотными центрами носителя. Таким образом, конструирование активной поверхности катализатора путем закрепления на его поверхности комплексов определенного состава, образование кластеров из нескольких одинаковых или различных атомов металла может оказаться эффективным средством повышения активности и селективности катализатора.

### III. ОКИСЛЕНИЕ ПРОПИЛЕНА В АЦЕТОН И УКСУСНУЮ КИСЛОТУ

Получение ацетона и его аналогов газофазным катализитическим окислением олефинов имеет много присущих по сравнению с другими способами (дешевое сырье, отсутствие корродирующих агентов, исключительное аппаратурное оформление и др.). В ряде работ предлагаются различные катализаторы и в том числе бинарные молибденосодержащие системы одностадийного окисления пропилена в ацетон [91—95].

Ранее было показано [91], что на окисной системе  $\text{Co}_3\text{O}_4$ — $\text{MoO}_3$  селективное образование ацетона происходит в области отношений  $\text{Co} : \text{Mo}$ , равных от 9 : 1 до 8 : 2.

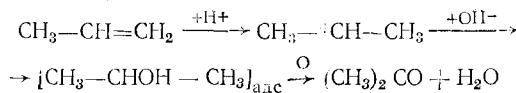
Продолжением этой работы явилось исследование окисления пропилена в ацетон на различных окислах, содержащих 10%  $\text{MoO}_3$  [92]. Наиболее эффективным в этой серии образцов явился  $\text{Sn}$ — $\text{Mo}$ -окисный катализатор; уже при 110—120° С начинается образование ацетона, а при 170° С селективность по ацетону составляет 80—85%.

Несколько уступает в эффективности  $\text{Sn}$ — $\text{Mo}$ -окисному катализатору  $\text{Ti}$ — $\text{Mo}$ -окисная система. Катализатор активен при 110° С, но скорость образования ацетона ниже, чем на  $\text{Sn}$ — $\text{Mo}$ -окисной системе. На обеих системах обнаружено образование изопропилового спирта при низких температурах.

$\text{Fe}$ — $\text{Mo}$ -окисный катализатор проявляет активность в формировании ацетона при температуре выше 150° С; скорость образования ацетона достигает максимума при 200° С (селективность 80%).  $\text{Cr}$ — $\text{Mo}$ -окисный катализатор активен при температуре выше 200° С. По активности в реакции образования ацетона этот катализатор приближается к  $\text{Co}$ — $\text{Mo}$ -окисной системе. На  $\text{V}$ — $\text{Mo}$ ,  $\text{Ni}$ — $\text{Mo}$ ,  $\text{Cu}$ — $\text{Mo}$  и  $\text{Zn}$ — $\text{Mo}$ -окисных катализаторах ацетон также образуется, но с низкой селективностью.

При изучении катализитических свойств Al—Mo-окисной системы [93—95], содержащей до 30 масс.% Mo, установлено, что пары воды значительно увеличивают катализитическую активность и селективность окисления пропилена в ацетон. Предполагаемыми активными центрами являются сочетания восстановленных и окисленных форм молибдена Mo(V) и Mo(VI). Активность катализатора в значительной степени определяется кислотностью поверхности, которую определяет наличие ионов Mo(V), образующихся при восстановлении катализатора. Ионы Mo(VI) принимают участие в окислении промежуточных продуктов. От кислотности поверхности в свою очередь зависит подвижность и реакционная способность OH-групп [94].

На основании проведенных исследований была предложена схема окисления пропилена в ацетон:



Авторы работы [94] предполагают, что промежуточный комплекс представляет собой изопропокси-группу. Кинетика образования ацетона при окислении пропилена на Fe—Mo-окисном катализаторе (Mo:Fe=1,5) изучалась при изменении парциального давления трех компонентов: водяного пара, пропилена и кислорода. Количество образующегося ацетона находится в линейной зависимости от изменения парциальных давлений водяного пара и пропилена, тогда как порядок по кислороду равен нулю. Скорость реакции описывается уравнением:

$$V = k \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{C}_3\text{H}_6}$$

В зависимости от температуры, а также от наличия или отсутствия воды в зоне реакции на молибдате железа может получаться ацетон или акролеин. В связи с этим Fe—Mo-окисный катализатор может быть охарактеризован как бифункциональный. Предполагается, что группы OH<sup>-</sup>, имеющиеся на поверхности в присутствии водяного пара, участвуют в гидратации пропилена, а ионы кислорода, связанные с молибденом, в образовании ацетона [96].

Сделано предположение [97], что механизм окисления пропилена в ацетон на Fe—Mo-окисном катализаторе включает стадию гидратации пропилена в изопропиловый спирт с последующим окислением вторичного спирта в ацетон.

По данным работы [98] при окислении пропилена на Sn—Mo-окисной системе образуются главным образом акролеин и акриловая кислота, а по данным работ [99, 100] — ацетон и уксусная кислота. О фазовом составе Sn—Mo-окисной системы данные также противоречивы; наряду с предположением о формировании механической смеси окислов, химического соединения или твердого раствора на основе SnO<sub>2</sub> [99] имеются работы, в которых доказывается образование твердого раствора на основе трехокиси молибдена [101]. Установлено, что фазовый состав и направление парциального окисления пропилена существенно зависят от метода приготовления катализатора — исходных веществ, температуры сiccаждения, прокаливания и т. д.

В работе [102] отмечено, что чистая SnO<sub>2</sub> практически не имеет на поверхности кислотных центров. По мере добавления к ней MoO<sub>3</sub> концентрация активных центров существенно увеличивается. Этот факт в какой-то степени подтверждается опытами, поставленными Бьютеном [103], заключающимися в нанесении MoO<sub>3</sub> на SnO<sub>2</sub> при высокой температуре с помощью водяного пара. Водяной пар взаимодействует с MoO<sub>3</sub>, образуя летучие частицы MoO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, которые переносятся через газовую фазу и оседают на поверхности SnO<sub>2</sub>. При этом активность образца в реакции окисления пропилена в ацетон и уксусную кислоту сильно повышается.

В работе [104] установлена симбатная зависимость между активностью Sn—Mo-окисного катализатора в реакции изомеризации буте-

ТАБЛИЦА 2

## Окисление пропилена на Sn—Mo- и Sn—Mo—Fe-окисных катализаторах [106]

Катализатор	t, °C	Выход продуктов реакции, масс. %			
		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	CH <sub>3</sub> COOH	CO <sub>2</sub>
Sn—Mo	175	0,1	8,2	1,9	3,7
Sn—Mo—Fe	175	3,1	11,3	0,5	0,3
Sn—Mo	200	0	9,3	5,3	9,0
Sn—Mo—Fe	200	2,1	18,5	2,0	1,9

на-1 и скоростью окисления пропилена в ацетон. Известно [105], что скорость изомеризации бутена-1 на окисных катализаторах зависит от кислотности поверхности, поэтому можно предположить, что активные центры, образованные комбинацией SnO<sub>2</sub> и MoO<sub>3</sub>, имеют, по-видимому, кислотную природу. В свою очередь кислотно-основные свойства образцов определяются методом синтеза. Например, при высоких температурах прокаливания на поверхности катализатора возможно протекание необратимой десорбции гидроксильных групп — кислотных центров, способствующих протеканию реакции образования ацетона; одновременно возрастает относительное количество ионов металлов, являющихся центрами окисления пропилена в акролеин.

В качестве добавок к Sn—Mo-окисной системе были исследованы окислы переходных металлов IV периода (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn) [106]. Исследовались образцы состава Mo:Sn:Me=3:1:0,15. Во всех случаях катализаторы представляли собою твердые растворы на основе MoO<sub>3</sub>. Введение добавок приводит к заметному изменению активности и селективности оловомолибденокислого катализатора. За исключением кобальта и титана, все добавки повышают селективность образования ацетона, однако достигаемый максимальный выход ацетона на трехкомпонентных катализаторах различен. При введении меди, цинка, марганца и ванадия максимальный выход ацетона меньше, чем в случае оловомолибденового катализатора. Введение хрома, никеля и железа приводит к повышению максимального выхода ацетона. В реакции образования уксусной кислоты наиболее эффективной является добавка 2 масс. % окиси железа (табл. 2).

Экспериментальные данные, полученные на Sn—Mo-окисном катализаторе [107] показали, что пропилен окисляется в ацетон в основном через изопропиловый спирт, а уксусная кислота образуется как из ацетона, так и из изопропилового спирта.

Аналогичное исследование было проведено на Sn—Mo—Fe-окисном катализаторе и сопоставлены скорости окисления продуктов превращения пропилена. При окислении изопропилового спирта на катализаторе с добавками ионов железа выход ацетона несколько больше, чем на Sn—Mo-окисном катализаторе, в то время как выход уксусной кислоты понижается в 2 раза, а углекислого газа — в 3,6 раза. Характерно, что кислотность Sn—Mo-окисного образца понижается при введении железа. На основании полученных результатов предлагается следующая схема окисления пропилена на оловомолибденжелезном катализаторе [107]:

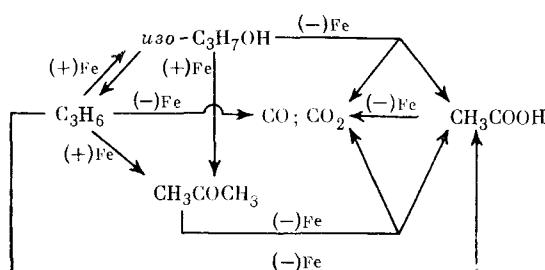


ТАБЛИЦА 3

Влияние ионов калия на удельную скорость образования продуктов реакции окисления пропилена на Sn—Mo—Fe-окисном катализаторе [108]

Катализатор	$t, ^\circ\text{C}$	$W, \text{ммоль/м}^2\cdot\text{ч}$			$S^*, \%$	$K^{**}, \%$
		$\text{CO}_2$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	$\text{CH}_3\text{COOH}$		
Sn—Mo—Fe	190	0,03	0,12	0,03	83	17
Sn—Mo—Fe	230	0,15	0,15	0,08	62	29
Sn—Mo—Fe+K***	190	0,02	0,30	0,02	94	21
Sn—Mo—Fe+K	230	0,15	0,50	0,04	87	39

\*  $S$  — селективность окисления пропилена в ацетон.

\*\*  $K$  — конверсия превращения пропилена.

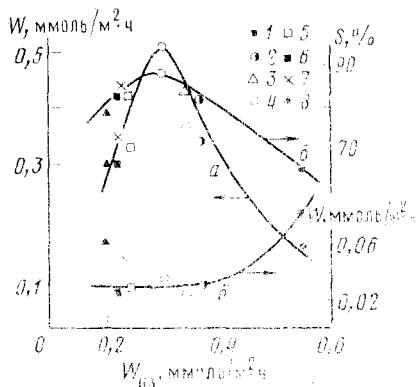
\*\*\* Количество введенного катализатора составляет 0,7 масс. %

На этой схеме показано влияние ионов железа (положительное — (+) Fe, отрицательное — (—) Fe) на активность Sb-Mo-катализатора в различных промежуточных реакциях окисления пропилена.

При введении элементов первой группы в состав Sb-Mo-Fe-катализатора его активность и селективность окисления пропилена в ацетон увеличиваются [108]. Активность этого катализатора зависит от количества вводимой добавки, и максимальной активностью обладает катализатор, содержащий 0,7 масс. % ионов калия. Видно, что максимальный выход ацетона достигается при относительно более высоких температурах (табл. 3).

Введение щелочных металлов в Sn—Mo—Fe-окисный катализатор приводит к снижению кислотности поверхности, тем большему, чем выше основность вводимой добавки. На рис. 4 показана зависимость

Рис. 4. Зависимость удельной скорости образования ацетона (a), уксусной кислоты (b) и селективности (S) окисления пропилена в ацетон (в) от скорости изомеризации ( $W_{\text{из}}$ ) бутена-1 в бутен-2 на Sn—Mo—Fe-окисном катализаторе с добавками элементов первой группы, где 1 — Sn—Mo—Fe; 2 — Sn—Mo—Fe—Li; 3 — Sn—Mo—Fe—Na; 4 — Sn—Mo—Fe—K; 5 — Sn—Mo—Fe—Pb; 6 — Sn—Mo—Fe—Cs; 7 — Sn—Mo—Fe—Cu; 8 — Sn—Mo—Fe—Ag [108]



удельной скорости образования продуктов реакции окисления пропилена от его кислотности, которая оценивалась по скорости изомеризации ( $W_{\text{из}}$ ) бутена-1 в изомерные бутены-2. С уменьшением кислотности скорость образования ацетона проходит через максимум, скорости образования уксусной кислоты и углекислого газа поникаются. Удельная скорость образования ацетона увеличивается в большей степени, чем уменьшается скорость образования уксусной кислоты и углекислого газа, следовательно, можно заключить, что наблюдаемое увеличение активности в основном определяется формированием новых активных центров.

Максимальная удельная скорость образования ацетона достигается на катализаторах с добавками ионов натрия и калия [108]. Увеличение основности ионов щелочных металлов приводит к увеличению скорости образования ацетона и снижению деструктивного окисления пропилена [108]. Можно заключить, что для достижения высокой активности и селективности катализатора в реакции окисления пропилена в ацетон необходимо оптимальное значение кислотности, которого можно достичь

введением в состав Sn—Mo—Fe-окисного катализатора определенного количества ионов щелочных металлов, в зависимости от их основности.

Введение добавок щелочных металлов в состав Sn—Mo—Fe-окисного катализатора отражается на РЭС образцов [108]. На поверхности Sn—Mo—Fe- и Sn—Mo—Fe—K-окисных катализаторов обнаружены только ионы олова, молибдена, кислорода, а ионы железа и калия отсутствуют, что свидетельствует об их внедрении в структуру  $\text{MoO}_3$ . Характерно, что при восстановлении промотированного катализатора в основном меняется валентное состояние ионов молибдена, а ионов олова практически не изменяется (рис. 5). В спектре восстановленного

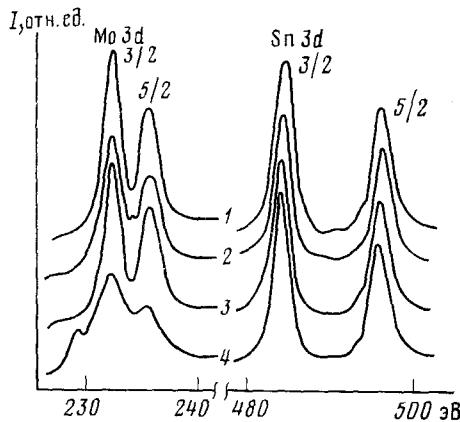
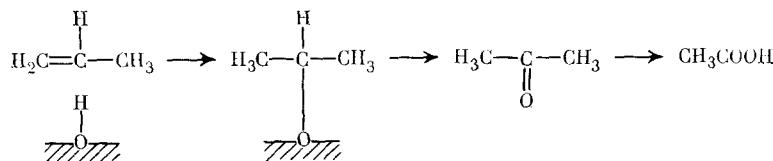


Рис. 5. Рентгеноэлектронные спектры Sn—Mo—Fe- и Sn—Mo—Fe—K-окисных катализаторов: 1, 3—Sn—Mo—Fe- и Sn—Mo—Fe—K-окисные образцы после прокаливания в атмосфере кислорода при  $250^\circ\text{C}$ ; 2, 4—Sn—Mo—Fe- и Sn—Mo—Fe—K-окисные образцы после вакуумирования при  $425^\circ\text{C}$

Sn—Mo—Fe-окисного катализатора имеется слабый сигнал, относящийся к  $\text{Mo}^{5+}$ , а в спектрах промотированного катализатора сигналы, относящиеся к восстановленным формам молибдена значительно усилены. Прочность связи  $\text{Mo}^{5+}$ —O меньше, чем  $\text{Mo}^{6+}$ —O, следовательно, введение ионов калия определяет лабильность молибден-кислородной связи. По-видимому, активирующее действие ионов щелочных металлов в составе Sn—Mo—Fe-окисного катализатора заключается в изменении валентного состояния молибдена, в результате чего возникают новые центры, на которых происходит парциальное окисление олефинов в кетоны.

Схема реакции окисления пропилена в ацетон на Sn—Mo-окисном катализаторе, включающая образование алcoxигруппы, была предложена Бьютеном [103]. При исследовании дейтероводородного обмена между пропиленом и  $\text{D}_2\text{O}$ , а также изопропиловым спиртом и  $\text{D}_2\text{O}$  [109] было показано, что атом водорода у среднего углеродного атома с трудом обменивается на дейтерий. Для объяснения этого факта была предложена схема, согласно которой пропилен, взаимодействуя с гидроксильной группой поверхности, превращается в изопропильную группу, связанную с кислородным атомом поверхности. Эта группа является промежуточным продуктом при окислении пропилена в ацетон и уксусную кислоту:

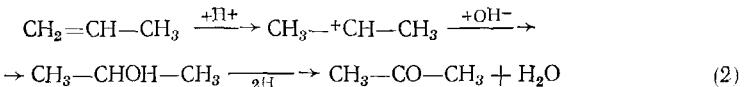
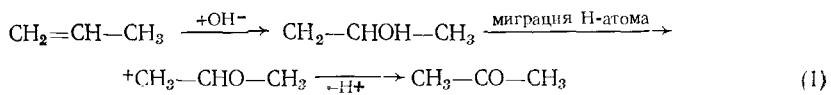


На основании ряда полученных данных автор работы [103] отрицает стадию образования изопропилового спирта в качестве промежуточного продукта в схеме реакции окисления пропилена в ацетон. Действительно, при окислении изопропилового спирта ацетона получается меньше предполагаемого количества и, кроме того, соотношение скоростей образующихся ацетона и пропилена не соответствует скоростям окисле-

ния пропилена в ацетон и уксусную кислоту, согласно предлагаемой выше схеме реакции.

Предложенный Бьютеном механизм, включающий отрыв атома водорода, связанного со средним углеродным атомом изопропильной группы, был подтвержден исследованием изотолного кинетического эффекта водорода при сравнении скоростей окисления пропена-2D ( $\text{CH}_2=\text{CD}-\text{CH}_2$ ) и недейтерированного пропилена [109].

Исследованию механизма реакции образования ацетона посвящены работы Моро-Ока и сотр. [91, 92]. Для определения источника кислорода в реакции образования ацетона был применен метод меченых атомов. Проведенные опыты на Sn—Mo-окисном катализаторе показали, что  $^{18}\text{O}$  обнаруживается только в ацетоне и содержание изотопа в нем равно содержанию  $^{18}\text{O}$  в воде, находящейся в реакционной системе. Следовательно, быстрый обмен адсорбированного кислорода с кислородом воды не имеет места, и по-видимому  $^{18}\text{O}$  переходит в ацетон путем непосредственного взаимодействия между адсорбированной водой и пропиленом [104]. На базе этих результатов предполагаются два механизма образования ацетона:

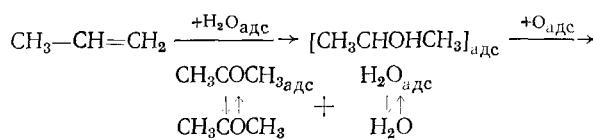


По первому механизму происходит присоединение OH-группы к  $\pi$ -связи олефина с образованием  $\sigma$ -комплекса, который превращается в карбонильное соединение с выделением атома водорода.

По второму механизму в результате присоединения протона образуется ион карбония, последующая атака его OH-группой приводит к образованию вторичного спирта, который окисляется в ацетон. Поскольку изопропиловый спирт был обнаружен в продуктах реакции, автор работы [104] предполагает более вероятным второй механизм образования ацетона.

На Sn—Mo—Fe-катализаторе [107, 110] предложена схема окисления пропилена, согласно которой ацетон при температуре ниже 150° С образуется в основном из изопропилового спирта, а выше 200° С — непосредственно из пропилена.

При окислении пропилена на промодифицированном Sn—Mo—Fe-катализаторе в интервале температур 170—210° С образование изопропилового спирта не было обнаружено [108]. Сопоставление скоростей накопления ацетона при окислении пропилена и изопропилового спирта показало, что изопропиловый спирт в основном превращается в пропилен и лишь небольшая часть его окисляется в ацетон. Это позволило предположить, что при окислении пропилена ацетон образуется не через изопропиловый спирт.



Пропилен взаимодействует с молекулярно-адсорбированной водой с образованием комплекса алкоголятиного типа. При взаимодействии с адсорбированным кислородом от комплекса отщепляется молекула воды и образуется ацетон. Нулевой порядок по кислороду указывает на то, что кислород не участвует в лимитирующей стадии образования ацетона. Однако в отсутствие кислорода образование ацетона не происходит.

дит, по-видимому, адсорбированный кислород участвует в окислении алкоголятного комплекса.

Пути образования уксусной кислоты при окислении пропилена на молибденсодержащих катализаторах описаны в работах [103, 104, 110].

Автор работы [104] считает, что уксусная кислота образуется в результате деструкции активированного комплекса пропилена по двойной связи, а автор работы [103] утверждает, что уксусная кислота — продукт окисления ацетона.

Изучение окисления ацетона и смеси пропилена с ацетоном [108, 110] показало, что при низких температурах ацетон практически не окисляется и уксусная кислота образуется из пропилена, а при высоких температурах — из пропилена и из ацетона. Имеющиеся в литературе противоречия относительно путей образования уксусной кислоты, по-видимому, связаны с температурными интервалами, в которых изучалась эта реакция.

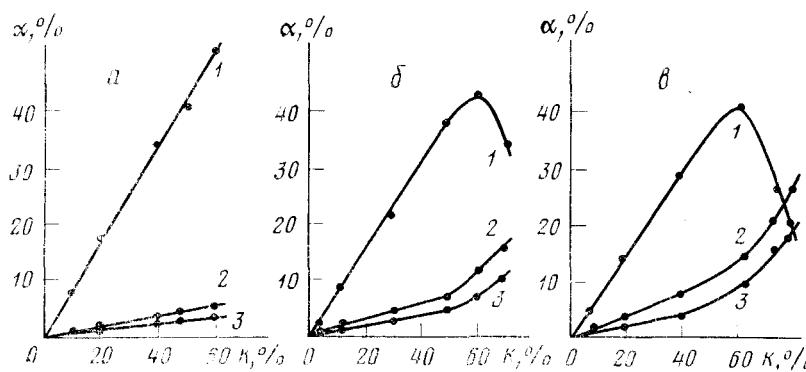


Рис. 6. Степень превращения пропилена ( $\alpha$ ) в ацетон (1), углекислый газ (2) и уксусную кислоту (3) в зависимости от конверсии пропилена ( $K$ ) при различных температурах реакции [110]: *a* — 190; *б* — 210; *в* — 230° С

На рис. 6 демонстрируются зависимости выходов ацетона, уксусной кислоты и углекислого газа от конверсии пропилена. При 190° С с увеличением конверсии пропилена выходы ацетона, уксусной кислоты и углекислого газа возрастают линейно, т. е. уксусная кислота образуется в результате деструктивного окисления пропилена по двойной связи. При 210 и 230° С выход ацетона проходит через максимум, а выходы уксусной кислоты и углекислого газа резко увеличиваются в результате последующего окисления ацетона.

\*  
\* \*

Таким образом, и в молибдатах, и в твердых растворах на основе  $\text{MoO}_3$  парциальное каталитическое окисление пропилена осуществляется на активных центрах, включающих молибден, однако направление окисления наряду с валентным состоянием катиона молибдена определяется также природой функциональных групп, входящих в состав этих центров.

На основании совокупности полученных данных по физико-химическим свойствам молибденсодержащих окисных систем можно заключить, что для создания эффективных катализаторов, представляющих интерес для практического использования, необходимы активирующие добавки, которые, растворяясь в структуре катализатора, способствуют появлению в ней дополнительных дефектов и участвуют в формировании активной поверхности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Марголис Л. Я. В кн.: Гетерогенное катализитическое окисление углеводородов. Л.: Химия, 1967, с. 197.
2. Keulks G. Adv. Catal., 1978, v. 27, p. 17.
3. Matsuyura I. Shokubai, Catalyst, 1979, v. 21, p. 409.
4. Matsuura I., Schuit R., Hirakawa K. J. Catal., 1980, v. 63, p. 152.
5. Krenzke L. D., Keulks G. W. Ibid., 1980, v. 61, p. 316.
6. Dadyburjor D. B., Ruckenstein E. I. J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 1563.
7. Dadyburjor D. B., Ruckenstein E. I. J. Catal., 1980, v. 63, p. 383.
8. Уэда Б., Танака С., Моро-Ока И., Икава Ц. Shokubai, Catalyst, 1979, v. 21, p. 301.
9. Lo Iacono M., Notermann T., Keulks G. W. J. Catal., 1975, v. 40, p. 19.
10. Notermann T., Keulks G. W., Skliarov A., Maximov Yu., Margolis L. Ya., Krylov O. V. Ibid., 1975, v. 39, p. 286.
11. Нотерманн Т., Келлс Дж., Скларов А. В., Виноградова О. М., Фролов А. М., Марголис Л. Я., Крылов О. В. Кинетика и катализ, 1976, т. 17, с. 758.
12. Sachtleber W. M. H. Rec. trav. chim., 1963, v. 82, p. 293.
13. Voge H. H., Wagner C. G., Stevenson D. P. J. Catal., 1963, v. 2, p. 58.
14. Adams C. R., Jennings T. Y. Ibid., 1963, v. 2, p. 63.
15. Trifiro F., Kubelkova L., Pasquon J. Ibid., 1970, v. 19, p. 121.
16. Попова Н. И., Кабакова Б. В., Мильман Ф. А., Латышев В. П., Вермель Е. Е., Жданова К. П., Полтавченко Ю. А. В кн.: Научные основы подбора катализаторов. М.: Наука, 1966, с. 153.
17. Burrington J. D., Grasselli R. K. J. Catal., 1979, v. 59, p. 79.
18. Burrington J. D., Kartisek C. T., Grasselli R. K. Ibid., 1980, v. 63, p. 235.
19. Хабер Е. В сб.: Современные проблемы науки о катализе. Новосибирск, 1978, с. 104.
20. Haber Y. J. Catal., 1973, v. 28, p. 489.
21. Кулиев А. Р. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1974.
22. Batish Ph. A., Lippens B. C., Shuit G. C. A. J. Catal., 1966, v. 5, p. 55.
23. Peacock J. M., Parker A. J., Ashmore P. G., Hockey J. A. Ibid., 1969, v. 15, p. 318.
24. Крылов О. В., Марголис Л. Я. Кинетика и катализ, 1970, т. 11, с. 433.
25. Годин Дж. В., Маккейн С. С., Портнер Э. А. В сб.: Основы предвидения катализитического действия, т. 1, М.: Наука, 1970, с. 232.
26. Margolis L. Ya. J. Catal., 1971, v. 21, p. 93.
27. Гагарин С. Г., Горшков А. П., Марголис Л. Я. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, с. 136.
28. Kuczynski G. C., Carberry J. J. J. Catal., 1974, v. 34, p. 50.
29. Исаев О. В., Кутырев М. Ю., Марголис Л. Я., Спиридонов К. Н., Фирсова А. А. Тезисы докл. Всесоюзн. конф. по механизму гетерогенно-катализитических реакций. М.: Наука, 1974, препринт 87.
30. Вейсс Ф., Маршон Ж., Метцгер Ж., Конньон Ж.-М. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, с. 45.
31. Гриамлюк Б. Т., Жизневский В. М., Исаев Л. И. В сб.: Катализ и катализаторы, т. 14. Киев: Наукова Думка, 1976, с. 18.
32. Кузнецова В. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Киев: Ин-т физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР, 1978.
33. Аллахвердова Н. Х. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Баку: Азербайджанский ин-т нефти и химии им. М. Азизбекова, 1973.
34. Исаев О. В., Марголис Л. Я., Кушнеров М. Я. Ж. физ. химии, 1973, с. 2122.
35. Тюрин Ю. Н. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1972.
36. Haber J. Pure and Appl. Chem., 1978, v. 50, p. 923.
37. Хабер Е. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 123.
38. Trifiro F. La Chimica L'Industria, 1974, v. 56, p. 835.
39. Аджамов К. Ю., Алхазов Т. Г., Долгов В. Я., Крылов О. В., Марголис Л. Я. Докл. АН СССР, 1973, т. 209, с. 1127.
40. Grasselli R. K., Suresh D. D. J. Catal., 1972, v. 25, p. 273.
41. Forzatti P., Moravec S., Pasquon J., Trifiro F., Villa P. L. Rev. port. quim., 1977, v. 19, p. 55.
42. Peirs S., Leroy Y.-M. Bull. Soc. Chim. France, 1972, p. 1241.
43. Аветисов А. К. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: Ин-т физ. химии им. Л. Я. Карапова АН СССР, 1969.
44. Алхазов Т. Г., Аджамов К. Ю., Аллахвердова Н. Х. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, с. 1492.
45. Боресков Г. К., Коловертнов Г. Д., Кефели Л. М., Плясова Л. М., Каракчиев Л. Г., Мастихин В. Н., Попов Б. И., Дзисько С. А., Тарасова Д. В. Кинетика и катализ, 1966, т. 7, с. 144.
46. Попов Б. И., Абаулина Л. И., Кустова Т. И., Клевцова Р. Ф., Бибин В. Н., Боресков Г. К. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, с. 1359.
47. Попов Б. И. В сб.: Основы предвидения катализитического действия, т. 1. М.: Наука, 1970, с. 272.
48. Попов Б. И., Попов Т. С., Боресков Г. К., Бибин В. Н., Шкуратова Л. Н., Каракчиев Л. Г., Кустова Т. И., Плясова Л. М., Панкратьев Ю. Д. Тезисы докл. конф. по окислительному гетерогенному катализу. Баку, 1974.
49. Агагусейнова М. М., Аджамов К. Ю. Азерб. хим. ж., 1977, № 6, с. 36.

50. Аджамов К. Ю., Асисусейнова М. М., Ханмамедова А. К., Алхазов Т. Г. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 1256.
51. Tsutomi N., Takashi H., Michio A., Katsuomi T., Toshio I. Bull. Jap. Petrol. Inst., 1971, v. 13, p. 237.
52. Khanmamedova A. K., Adzhamov K. Yu., Alkhazov T. G. React. Kinet. Catal. Letters, 1979, v. 11, p. 21.
53. Порай-Кошиц М. А., Атовмян А. О. В кн.: Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М.: Наука, 1974, с. 25.
54. Кутырев М. Ю. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: Ин-т химической физики АН СССР, 1979.
55. Aso I., Furukawa Sh., Yamazoe N., Seiyama T. J. Catal., 1980, v. 64, p. 29.
56. Боресков Г. К., Веняминов С. А., Дзисько В. А., Тарасова Д. В., Диндоин В. М., Санобова Н. Н., Оленкова И. П., Кефели Л. М. Кинетика и катализ, 1969, т. 10, с. 1530.
57. Щукин В. П., Боресков Г. К., Веняминов С. А., Тарасова Д. В. Там же, 1970, т. 11, с. 153.
58. Sala F., Trifiro F. J. Catal., 1976, v. 41, p. 1.
59. Fattore V., Fuhrzman L. A., Manara G., Notari B. Ibid., 1975, v. 37, p. 223.
60. Icaso A., Taro A., Noboru Я., Тэцуро С. Shokubai, Catalyst, 1979, v. 21, p. 304.
61. Portefaix J. L., Bussiere P., Forriére M., Figueiras F., Friedt J. M., Sanchez J. P., Theobald F. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1980, v. 76, p. 1652.
62. Robert K., Miller A. F., Shaw W. G. Австр. пат. 7603/74 (1979); РЖХим., 1980, 2Л190.
63. Grasselli R. K., Suresh D. D., Hardman H. F. Пат. США 812072 (1979); РЖХим., 1980, 6Л227.
64. Ода Й., Утида К., Моримото Т., Сугимура Ф. Яп. пат. 49-48754 (1979); РЖХим., 1980, 7Н40.
65. Grasselli R. K., Miller A. F., Shaw W. G. Австр. пат. 727/77 (1979); РЖХим., 1980, 8Н38.
66. Grasselli R. K., Miller A. F., Hardman F. Пат. США 800980 (1979); РЖХим., 1980, 13Н500.
67. Yamamoto H., Yoneyama N., Akiyama Sh. Пат. США 831672 (1979); РЖХим., 1980, 4Н470.
68. Wada M., Yanagisawa I., Ninomiya M., Dhara T. Австрал. пат. 38331/72 (1979); РЖХим., 1980, 2Н540.
69. Dolhyi S. R., Milberger E. C. Пат. США 899192 (1979); РЖХим., 1980, 2Л189.
70. Khoobiar S. Пат. США 895679 (1979); РЖХим., 1980, 7Л258.
71. Shaw W. G., Terrill D. B. Пат. США 770539 (1979); РЖХим., 1980, 11Н221.
72. Акияма С., Ямamoto Х. Яп. пат. 53-11330 (1979); РЖХим., 1980, 13Н44.
73. Шульга Ю. М., Кутырев М. Ю., Розентуллер Б. В., Качапина Т. М., Марголис Л. Я. Докл. АН СССР, 1976, т. 231, с. 152.
74. Giardano N., Bart J. C. J., Ragaini V. Rev. port. quim., 1977, v. 19, p. 31.
75. Sofianos A., Janowski F., Wolf F. Chem. Techn., 1980, B. 32, S. 33.
76. Olenkova I. P., Tarasova P. V., Kustova G. N., Aleshina G. I., Mikhailenko E. L. React. Kinet. and Catal. Letters, 1978, v. 9, p. 221.
77. Edmonds T., Mitchell P. C. H. J. Catal., 1980, v. 64, p. 491.
78. Слинкин А. А., Антошин Г. В., Локтев М. И., Шпиро Е. С., Никишенко С. Б., Миначев Х. М. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, № 10, с. 2225.
79. Chung K. S., Massoth F. E. J. Catal., 1980, v. 64, p. 320.
80. Delanay F., Haeussler E. N., Delmon B. Bull. soc. chim. belg., 1980, v. 89, p. 255.
81. Шохирева Т. Х., Юрьева Т. М., Ануфриенко В. Ф. Тезисы докл. V Всесоюзн. конф. по окислительному гетерогенному катализу, 1980, т. 2, с. 39.
82. Chumachenko N. N., Yurieva T. M., Tarasova D. V., Aleshina G. I. Reac. Kinet. and Catal. Letters, 1980, v. 14, p. 87.
83. Shokhireva T. Kh., Yurieva T. M., Chumachenko N. N. Ibid., 1980, v. 14, p. 77.
84. Гончарова О. Е., Боресков Г. К., Юрьева Т. М. Тезисы докл. V Всесоюзн. конф. по окислительному гетерогенному катализу, 1980, т. 2, с. 43.
85. Хидэаки Д., Хироо Н., Эцуро Э. Shokubait, Catalyst, 1978, v. 20, p. 289.
86. Мамору А. Там же, 1980, т. 22, с. 13.
87. Анопова Н. Н., Гвоздовский Г. Н., Тарасова Б. П., Чернышков Ф. А., Стрельцова Н. Ф. В сб.: Исследование свойств и применение гетерополикислот в катализе. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1978, т. 211.
88. Матвеев К. И. Там же, 1978, с. 3.
89. Матвеев К. И. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 862.
90. Ясухиро И., Кэнчицо Т., Садао О. Shokubai, Catalyst, 1978, v. 20, p. 285.
91. Moro-Oka Y., Tan S., Ozaki A. J. Catal., 1968, v. 12, p. 291.
92. Moro-Oka Y., Takita Y., Ozaki A. Ibid., 1971, v. 23, p. 183.
93. Giordano N., Vaghi A., Bart J. C. J., Castellan A. Ibid., 1975, v. 38, p. 11.
94. Giordano N., Bart J. C. J., Vaghi A., Castellan A., Martinotti G. Ibid., 1975, v. 36, p. 81.
95. Giordano N., Castellan A., Bart J. C. J., Vaghi A., Campadelli F. Ibid., 1975, v. 37, p. 204.
96. Pralus C., Figueiras F., Mourgues L. Compt. rend., 1970, v. 271, p. 20.
97. Kremenic G., Torio P. Acta científica venezolana, 1973, v. 24, p. 204.
98. Холявченко К. М., Барышевская И. М., Максимова Н. А., Лазукин В. И. В сб.: Катализ и катализаторы, т. 6, Киев: Наукова думка, 1970, с. 61.

99. *Buiten J. J. Catal.*, 1968, v. 10, p. 188
100. *Takita Y., Moro-Oka Y., Ozaki A. Ibid.*, 1978, v. 52, p. 95.
101. *Alkhazov K. Yu., Adzhamov K. Yu., Poladov F. M. React. Kinet. Catal. Letters*, 1977, v. 7, p. 65.
102. *Germain J. E., Perez R. Bull. soc. chim. France*, 1975, p. 739.
103. *Buiten J. J. Catal.*, 1969, v. 13, p. 373.
104. *Моро-Ока И. И Советско-японский семинар по катализу, Новосибирск, 1971*, препринт 5.
105. *Алхазов Т. Г., Аджамов К. Ю., Мамедов Э. А., Висловский В. П. Кинетика и катализ*, 1979, т. 20, с. 118.
106. *Поладов Ф. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Баку: Азербайджанский ин-т нефти и химии им. М. Азизбекова*, 1977.
107. *Аджамов К. Ю., Алхазов Т. Г. Тезисы докл. Всесоюзн. конф. по механизму катализитических реакций*, т. 2, М.: Наука, 1979, с. 171.
108. *Багиев В. Л. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Баку: Азербайджанский ин-т нефти и химии им. М. Азизбекова*, 1980.
109. *Buiten J. J. Catal.*, 1972, v. 27, p. 232.
110. *Алхазов Т. Г., Аджамов К. Ю., Багиев В. Л. Нефтехимия*, 1979, с. 751.

Азербайджанский институт нефти и химии  
им. М. Азизбекова, Баку