

УДК 542.934.7

© 1991 г.

**МЕХАНИЗМ ГЕТЕРОГЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ АКРОЛЕИНА
В АКРИЛОВУЮ КИСЛОТУ***Андрушкевич Т. В., Попова Г. Я.*

Обобщены и проанализированы литературные и собственные результаты исследования механизма гетерогенного окисления акролеина на оксидных катализаторах. Обсужден механизм участия кислорода в образовании акриловой кислоты и оксидов углерода из акролеина. Рассмотрены общие закономерности взаимодействия акролеина с оксидными катализаторами, особое внимание уделено природе центров адсорбции и роли поверхностных соединений акролеина и акриловой кислоты в протекании реакции окисления акролеина. На основании предложенного в работе механизма сформулированы некоторые принципы целенаправленного подбора катализаторов селективного окисления акролеина в акриловую кислоту.

Библиография — 74 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

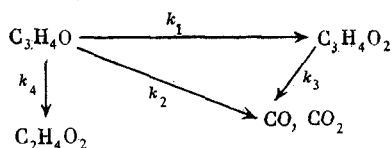
I. Введение	1999
II. Механизм участия кислорода в образовании акриловой кислоты и продуктов глубокого окисления	2000
III. Поверхностные комплексы акролеина и акриловой кислоты и их роль в образовании продуктов реакции	2006
IV. Энергия связи промежуточных соединений и направления превращений акролеина	2012

I. ВВЕДЕНИЕ

Селективное окисление органических соединений составляет обширную область гетерогенного катализа. Проблемам селективного окисления углеводородов посвящен ряд монографий и обзоров [1–7], в которых рассматриваются механизм реакций, природа каталитического действия и химический состав катализаторов. Особое внимание уделяется активации окисляемых веществ и кислорода, стадийности реакций, состоянию активной поверхности. Однако вопросам механизма селективного превращения ненасыщенных альдегидов, в частности акролеина, отводится в этих трудах недостаточно места.

Гетерогенное каталитическое окисление акролеина в акриловую кислоту осуществляется за рубежом в промышленном масштабе — это вторая стадия процесса синтеза акриловой кислоты из пропилена [8–12]. Практическая ценность этой реакции стимулировала, особенно в последние годы, большое число научных исследований, касающихся механизма и кинетики протекающих превращений, а также подбора катализаторов. В данной работе мы попытались обобщить литературные и собственные данные по механизму гетерогенного окисления акролеина и выявить некоторые закономерности протекания этой реакции.

Для окисления акролеина в акриловую кислоту используют многокомпонентные оксидные катализаторы. Реакция протекает по последовательно-параллельной схеме:



Основными продуктами являются акриловая кислота и оксиды углерода, а на некоторых катализаторах — также уксусная кислота. Небольшой набор продуктов и отличие их по кислотно-основным свойствам от исходного вещества делает эту реакцию удобной моделью для применения к подбору катализаторов концепции Борескова о промежуточном химическом взаимодействии катализатора с компонентами реакционной смеси. Согласно этой концепции [1], направление превращения промежуточных поверхностных соединений (ПС), образующихся при взаимодействии катализатора с реакционной смесью, определяется структурой и энергией связи ПС.

Исследование механизма реакции — определение форм и энергетических характеристик ПС, выявление их связи с химическим составом катализатора и направлениями превращения в продукты реакции — наиболее надежный путь к пониманию природы каталитического действия и к разработке принципов подбора катализаторов. Именно с таких позиций мы и обсуждаем в настоящей работе имеющиеся данные по реакции окисления акролеина.

II. МЕХАНИЗМ УЧАСТИЯ КИСЛОРОДА В ОБРАЗОВАНИИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПРОДУКТОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ

Различают два механизма внедрения кислорода в окисляемую молекулу: стадийный механизм попеременного окисления — восстановления катализатора кислородом и окисляемым веществом (так называемый окислительно-восстановительный) и слитный (ассоциативный) механизм с участием кислорода газовой фазы [13–16].

К настоящему времени для многих реакций селективного превращения углеводородов достаточно надежно установлен окислительно-восстановительный механизм внедрения кислорода [17–20].

Вопрос о реализации того или иного механизма решается прямым сопоставлением независимо измеренных скоростей катализа и восстановления (реокисления) катализатора, находящегося в стационарном состоянии. Равенство этих скоростей свидетельствует о стадийном окислительно-восстановительном механизме, а превышение скорости катализа над скоростью восстановления — об участии в окислении кислорода газовой фазы. Следует особо подчеркнуть важность сохранения в процессе измерений стационарного состояния катализатора, так как оно существенно отличается от исходного и зависит от состава реакционной смеси [21]. При движении к стационарному состоянию изменяются содержание кислорода и энергия его связи с катализатором, степень окисленности катионов, концентрация прочносорбированных форм окисляемого вещества — все это ведет к изменению скоростей частных реакций и соответственно их селективностей. Отсюда вытекает требование о том, чтобы степень восстановления при измерении скорости восстановления стационарного катализатора изменялась незначительно. При несоблюдении этих условий возможно превышение скорости катализа над скоростью восстановления и тем более значительное, чем более неоднороден кислород катализатора.

Все сказанное наглядно иллюстрирует рис. 1 [22, 23], из которого видно, что стационарное состояние (плато на всех кривых, рис. 1, а), в отношении как активности, так и селективности существенно отличается от исходного. Сравнение рис. 1, а, на котором показано движение

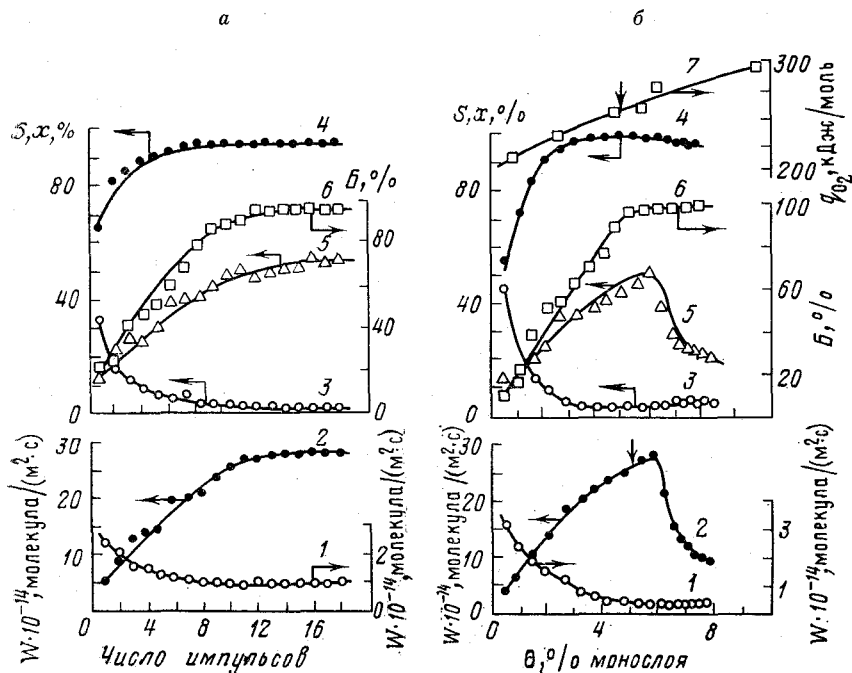


Рис. 1. Зависимости скорости накопления продуктов глубокого окисления (1), скорости накопления акриловой кислоты (2), селективности по $\text{CO} + \text{CO}_2$ (3) и по $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ (4), степени превращения акролеина (5) и баланса по углероду (6) от числа импульсов реакционной смеси (а) и от степени восстановленности поверхности (б); 7 — теплота адсорбции кислорода. Катализатор $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, $T_p = 260^\circ\text{C}$. Вертикальные стрелки на рис. б показывают стационарную степень восстановленности

катализатора к стационарному состоянию в реакционной смеси (0,2% $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$, 0,4% O_2 , остальное He), с рис. 1, б, из которого видно, какие изменения наблюдаются в восстановительной смеси (0,2% $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$, 99,8% He), приводит к выводу, что в реакционной смеси происходит восстановление катализатора и образование прочносвязанных поверхностных соединений. Последнее следует из отсутствия баланса по углероду в первых импульсах. Рис. 1, б свидетельствует также о резком изменении скоростей накопления акриловой кислоты и оксидов углерода при увеличении или уменьшении степени восстановленности поверхности катализатора в пределах даже нескольких процентов. Эта картина типична для катализаторов окисления акролеина [21]. Отсюда следует необходимость контроля за постоянством поверхностного состава катализатора при измерении скоростей катализа и восстановления.

В табл. 1 приведены скорости накопления акриловой кислоты и продуктов глубокого окисления на ванадий- и кобальтмолибденовых катализаторах по данным [21–24]. Как видно из табл. 1, скорости накопления акриловой кислоты при катализе и восстановлении близки, что свидетельствует об окислительно-восстановительном механизме ее образования. В образовании продуктов глубокого окисления также участвует кислород катализатора, однако определенный вклад вносит и кислород газовой фазы, на что указывает заметное превышение в некоторых случаях скорости катализа над скоростью восстановления и образование в окислительных импульсах CO и CO_2 . Аналогичное соотношение скоростей катализа и восстановления наблюдается и при других температурах.

Окислительно-восстановительный механизм образования акриловой кислоты на ванадиймолибденовом катализаторе подтвержден и релакса-

Таблица 1

Каталитические свойства ванадий- и кобальтмолибденовых катализаторов при окислении акролеина в режимах катализа (смесь C_3H_4O – 0,1%; O_2 – 0,2%; He – 99,7%) и восстановления (C_3H_4O – 0,1%; He – 99,9%) [21–24]

Катализатор *	Т, °C	Режим работы	Конверсия, %	Скорость реакции $W \cdot 10^{-14}$, молекула/(м ² ·с)		Селективность (в %) по		Теплота ад- сорбции O_2 , кДж/моль
				C_3H_4O	$CO+CO_2$	C_3H_4O	$CO+CO_2$	
$V_2O_4 \cdot 9MoO_3/SiO_2$ **	260	Катализ	54,0	29,0	1,07	96,5	3,5	255
		Восстановление	48,0	27,0	0,60	97,8	2,2	
		Окисление	—	—	0,40	—	—	
$V_2O_4 \cdot 9MoO_3/SiO_2$ **	300	Катализ	49,1	12,5	1,50	89,3	10,7	247
		Восстановление	48,5	11,8	1,20	91,0	9,5	
		Окисление	58,1	14,1	1,20	92,1	7,9	
$V_2O_4 \cdot 9MoO_3 \cdot 1CuO/SiO_2$	300	Катализ	56,5	14,5	1,20	93,6	7,4	226
		Восстановление	24,4	1,10	0,12	89,8	10,2	
		Окисление	22,2	1,10	0,10	91,3	8,7	
$V_2O_4 \cdot 9MoO_3 \cdot 0,2Cs_2O/SiO_2$	300	Катализ	22,4	8,20	1,58	83,5	16,5	326
		Восстановление	19,8	7,30	1,10	86,6	14,3	
		Окисление	55,0	11,0	2,5	75,5	17,1	
$\beta-CoMoO_4$	260	Катализ	44,5	9,5	2,0	76,5	16,0	259
		Восстановление	55,0	10,8	2,4	75,5	16,6	
		Окисление	44,5	0,98	6,05	11,8	73,5	
$\alpha-CoMoO_4$	260	Катализ	36,0	0,87	4,80	9,4	68,0	259
		Восстановление	—	—	2,00	—	—	
		Окисление	—	—	—	—	—	

* Способы и условия приготовления катализаторов и их физико-химические характеристики описаны в [21].

** Образцы получены разными способами и отличаются дисперсностью.

Каталитические свойства оловомолибденовых катализаторов при окислении акролеина в режимах катализа и восстановления [27]

Катализатор	Режим работы	Время контакта, с	Конверсия, %	Селективность (в %) по		
				C ₃ H ₄ O ₂	CO+CO ₂	продуктам деструкции
SnMoBiVO	Катализ	0,54	34,2	5,0	95,0	0,0
	Восстановление	0,54	32,2	5,3	94,4	0,7
	Катализ	1,07	64,4	3,3	96,7	0,0
	Восстановление	1,07	52,5	3,8	96,1	0,1
SnMoBiFeO	Катализ	1,07	34,5	7,9	91,4	0,7
	Восстановление	1,07	34,5	8,1	91,9	0,0
	Катализ	0,54	30,5	12,8	86,2	1,0
	Восстановление	0,54	31,0	11,3	88,0	0,7
SnMoBiFeNiO	Катализ	0,54	18,6	14,0	84,2	1,8
	Восстановление	0,54	17,4	18,2	81,8	0,0
	Катализ	1,07	28,2	13,5	86,8	0,3
	Восстановление	1,07	25,4	12,1	87,2	0,7

ционным методом [25]. Окислительно-восстановительный механизм образования акриловой кислоты и ассоциативный механизм образования CO и CO₂ на ванадиймолибденооксидных катализаторах, промотированных Na, Mn, Zn и Cu, обнаружен в работе [26]. Этот вывод сделан на основании кинетических данных, которые свидетельствуют о том, что кислород по-разному влияет на мягкое и глубокое окисление акролеина, и на основании изменения каталитических свойств образцов при обработке их реакционными смесями с разным содержанием кислорода.

Аналогичный вывод об образовании акриловой кислоты исключительно по окислительно-восстановительному, а CO и CO₂ преимущественно по окислительно-восстановительному механизму следует и из сопоставления конверсий и селективностей в режимах катализа и восстановления на промотированных оловомолибденовых катализаторах (табл. 2) [27].

Стадийный окислительно-восстановительный механизм образования акриловой кислоты и продуктов глубокого окисления, по мнению Якубовича [28], реализуется на молибдатах Cr, Cd, Ni, Ba, Co, Mn, Mg, Cu, Zn, Fe и Ca.

Так, можно считать установленным стадийный окислительно-восстановительный механизм получения акриловой кислоты на катализаторах различного состава. Продукты глубокого окисления могут образовываться по окислительно-восстановительному механизму с тем или иным вкладом ассоциативного механизма.

Окислительно-восстановительный механизм предполагает участие в каталитическом акте решеточного кислорода, которому исследователи довольно единодушно приписывают зарядовое состояние O²⁻ [29–32]. Участие решеточного кислорода в образовании акриловой кислоты и оксидов углерода доказано в опытах по восстановлению акролеином предварительно меченой изотопом ¹⁸O фосформолибденовой гетерополиоксидной кислоты [33]. Об этом же свидетельствуют данные [34]. При экспозиции K₃PMo₁₂O₄₀ в парах акролеина при температурах катализа 150–300°С наблюдался сигнал ЭПР, обусловленный восстановлением кислороднодефицитной единицы Кеггина, приобретшей два электрона. По ИК-спектрам было установлено, что кислородный дефицит обязан своим происхождением удалению мостикового атома кислорода (Mo–O–Mo). Такого же взгляда на участие мостикового кислорода в реакции образования акриловой кислоты из акролеина придерживаются и авторы [33].

Нужно отметить, что роль мостикового или двоесвязанного кислорода в окислительных превращениях акролеина почти не обсуждается в литературе. Но авторы [28, 35] выделяют в ряду молибдатов элементов II группы и 4 периода те, у которых имеется молибденильная связь. Самая низкая селективность по акриловой кислоте наблюдается именно на молибдатах Ba, Ca, Cd, у которых молибденильный двоесвязанный кислород ($\text{Mo}=\text{O}$) отсутствует.

В связи с протеканием реакции по окислительно-восстановительному механизму и с участием кислорода в стадии образования акриловой кислоты и продуктов глубокого окисления встает вопрос о влиянии энергии связи кислорода с катализатором на направление превращения акролеина и на скорости частных реакций.

При протекании реакции по двухстадийной окислительно-восстановительной схеме, зависимость скорости от энергии связи кислород — катализатор описывается кривой с максимумом, отвечающим оптимальной энергии связи [36]. Восходящая часть кривой соответствует случаю, когда реакцию лимитирует окисление поверхности, а нисходящая, когда ее скорость определяется отрывом кислорода. Количественная зависимость активности от энергии связи на ряде оксидных катализаторов найдена в реакциях окисления водорода, геммоксида азота, аммиака, а также при глубоком окислении некоторых углеводородов [37]. Для всех этих реакций зависимость скорости реакции от энергии связи кислорода с катализатором описывается нисходящей кривой, т. е. активность катализатора тем ниже, чем выше энергия его связи с кислородом.

Для сложных реакций, включающих ряд параллельных и последовательных стадий, для каждой из которых оптимальна своя прочность связи металл — кислород ($\text{M}-\text{O}$), ее влияние на активность катализатора, и тем более на селективность не так очевидно.

Боресков [38] сформулировал в общем виде требования, предъявляемые к селективному катализатору: «Энергия связи кислорода на поверхности катализатора должна быть достаточно низкой, чтобы обеспечить требуемую скорость окисления исходного вещества, но вместе с тем и достаточно высокой, чтобы не происходило дальнейшее окисление ценных продуктов неполного окисления».

Это положение убедительно подтверждается характером зависимостей селективности от степени восстановления поверхности, полученных на множестве оксидных катализаторов в реакциях парциального окисления углеводородов [24, 39]: на каждом катализаторе по мере снятия кислорода селективность по мягким продуктам неизменно возрастает, а по глубоким падает. И так как на исследованных катализаторах кислород, как правило, неоднороден и при восстановлении энергия связи его с поверхностью увеличивается, требование к селективному катализатору об отсутствии в нем слабосвязанного кислорода в настоящее время является общепризнанным. В реакции окисления акролеина зависимости селективности от степени восстановления каждого катализатора аналогичны описанным для углеводородов и к ним так же применимо правило, требующее отсутствия слабосвязанного кислорода для селективного протекания реакции. Однако поиски корреляции селективности и активности с энергией связи кислорода в ряду оксидных катализаторов привели к неоднозначным и даже противоречивым результатам. Так, на простых оксидах наблюдалась зависимость скорости накопления акриловой кислоты и продуктов глубокого окисления от энергии связи кислорода (рис. 2), но селективность от этого параметра не зависела [40]. В противоположность этому утверждается [28, 35], что энергия связи $\text{M}-\text{O}$ в ряду молибдатов Mg, Ni, Zn, Mn, Fe, Cr, Cu определяет именно селективность и не влияет на активность. Следует отме-

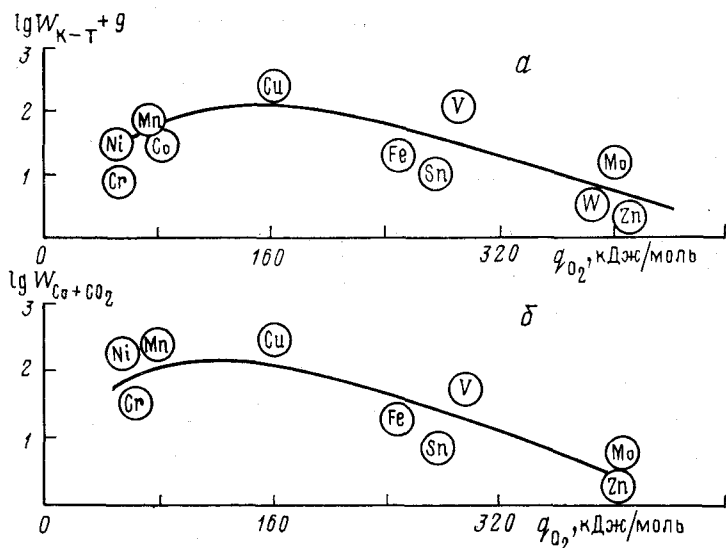


Рис. 2. Зависимость скорости окисления акролеина в кислоты (а) и в $CO+CO_2$ (б) при $300^\circ C$ от энергии связи кислорода с поверхностью оксидных катализаторов [40]

тять, что в последнем случае об энергии связи кислорода судили по начальной скорости восстановления образцов водородом. Эта скорость, безусловно, характеризует исходное состояние катализатора, а поскольку оно, как было показано выше, существенно отличается от стационарного, вряд ли выводы авторов [28, 35] можно считать строгими.

В работах [28, 35, 40] была сделана попытка найти зависимости каталитических свойств от электроотрицательности катионов, которые определяют кислотность катализатора. В случае молибдатов кислотность катализаторов не влияла на селективность, но влияла на энергию активации реакции [28, 35], а на простых оксидах, наоборот, селективность зависела от электроотрицательности [40].

Очень трудно выявить какие-либо корреляции активности и селективности с энергией связи кислорода и в случае V—Mo- и Co—Mo-катализаторов. Для этих образцов мерой энергии связи служила теплота его адсорбции (q) на катализаторах в стационарном состоянии, определяемая либо по адсорбции кислорода на предварительно восстановленной поверхности [23, 24, 41], либо *in situ* [42].

Как видно из табл. 1, в то время как в ряду бинарного и промотированных V—Mo-катализаторов можно лишь заметить падение скорости накопления акриловой кислоты с увеличением энергии связи кислорода, на α - и β -модификациях $CoMoO_4$ при одинаковых значениях энергии связи кислорода эти скорости различаются существенно. Все катализаторы в стационарном состоянии характеризуются наличием прочно связанного кислорода ($q_{O_2} = 225-335$ кДж/моль) и проявляют (за исключением α - $CoMoO_4$) высокую селективность, но количественной зависимости селективности от q_{O_2} также не обнаруживается.

Таким образом, энергия связи кислорода играет существенную роль в окислении акролеина в акриловую кислоту, но выявить зависимость каталитических свойств от q_{O_2} как от единственного параметра, не удастся. Это свидетельствует, что при окислении акролеина, как и в целом при селективном окислении [36, 38, 43], необходимо учитывать другой важный фактор — специфическое взаимодействие окисляемого вещества и продукта реакции с поверхностью катализатора.

III. ПОВЕРХНОСТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ АКРОЛЕИНА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ИХ РОЛЬ В ОБРАЗОВАНИИ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

В настоящее время основную информацию о структуре поверхностных соединений получают методом ИК-спектроскопии. Для доказательства участия ПС в образовании продуктов реакции до недавнего времени широко использовали термодесорбционные измерения, а в последние годы также спектроскопический метод *in situ* [44], который позволяет изучать кинетику превращения ПС одновременно с измерением скорости каталитической реакции.

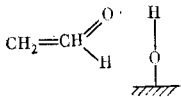
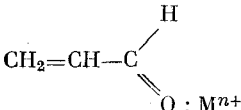
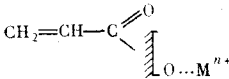
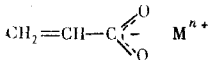
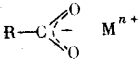
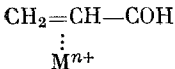
В табл. 3 представлена сводка литературных данных по структуре поверхностных соединений акролеина, а в табл. 4 содержатся сведения о катализаторах, на которых эти ПС наблюдались, и об их каталитических свойствах в реакции окисления акролеина.

Мы попытались на основе литературных данных выявить некоторые общие закономерности взаимодействия акролеина с оксидными катализаторами, уделяя особое внимание природе центров адсорбции и роли поверхностных комплексов в окислении акролеина. Мы не останавливаемся на спектральной идентификации ПС, так как этот вопрос подробно рассмотрен в [58, 59].

В качестве центров адсорбции на поверхности оксидных катализаторов могут выступать протоны H^+ (бренстедовские кислотные центры, б.к.ц.), координационно-ненасыщенные катионы переходных металлов (люисовские кислотные центры, л.к.ц.) и кислород. Этим, вероятно,

Таблица 3

Поверхностные комплексы акролеина

Структура	Название	Полосы поглощения в ИК-спектре, cm^{-1}	Ссылки
	Водородно-связанный АКР	$\nu_{O-H} = 3500$ $\nu_{C=O} = 1690-1705$ $\nu_{C=C} = 1625$ $\delta_{C-H} = 1370$	[45-47]
	Координационно-связанный АКР (II)	$\nu_{C=O} = 1660-1690$ $\nu_{C=C} = 1625$ $\delta_{C-H} = 1370$	[47-52]
	Карбонильно-связанный АКР (III)	$\nu_{C=O} = 1710-1730$ $\nu_{C=C} = 1625$	[47-51, 53]
	Акрилат (IV)	$\nu_{as COO-} = 1520-1560$ $\nu_s COO- = 1420-1460$ $\nu_{C=C} = 1640$ $\delta_{C-H} = 1370$	[47-51, 54-57]
	Карбонатно-карбоксилатный (V)	$\nu_{as COO-} = 1530$ $\nu_s COO- = 1360$	[50, 52]
	π -комплекс (VI)	$\nu_{C=C} = 1490-1520$	[51, 55]

и обусловлено разнообразие адсорбированных форм акролеина на поверхности оксидных катализаторов.

Присутствие на поверхности катализатора б.к.д., в роли которых могут выступать поверхностные ОН-группы и делокализованные протоны H^+ , приводит к образованию Н-связанного комплекса акролеина (ПС (I), табл. 3). Как правило, этот комплекс слабо связан с поверхностью и легко разрушается в результате кратковременной откачки или продувки образца гелием уже при комнатной температуре с выделением в газовую фазу акролеина. Это дает основание полагать, что водородно-связанный акролеин не является промежуточным в процессе образования продуктов окисления. Однако при наличии сильных б.к.д. могут образовываться и более прочно связанные ПС (I), которые способны участвовать в реакции, что, возможно, и имеет место в случае гетерополикислот (ГПК) и гетерополисолей (ГПС) [53].

Взаимодействие акролеина с апротонными центрами (л.к.д.) сопровождается образованием координационно-связанного π -комплекса акролеина (II), поверхностного акрилата (IV) и карбонатно-карбоксилатного комплекса (V). Ряд авторов наблюдали также образование σ -комплекса акролеина (VI) на апротонных центрах [51, 55]. В качестве центров адсорбции могут выступать и поверхностные ионы кислорода O^{2-} , на которых осуществляется стабилизация карбонильно-связанного акролеина (III), табл. 3.

Как видно из табл. 4, напрямую связать какую-либо форму поверхностного комплекса с определенным химическим составом катализатора и с их каталитическими свойствами очень трудно: одни и те же ПС, напри-

Таблица 4

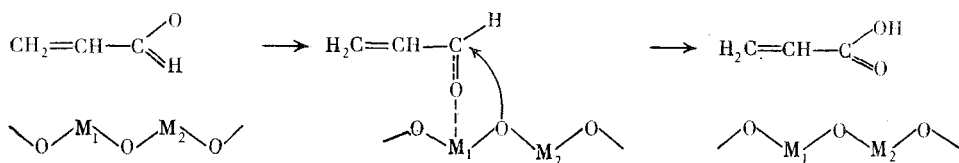
Формы адсорбции акролеина на оксидных катализаторах

Химический состав катализатора	Наблюдаемое ПС	Продукты окисления	Ссылки
MoO ₃ /SiO ₂	(II)	CO, CO ₂ , C ₃ H ₄ O ₂	[52, 57]
Co-Mo=1:2	(II)	C ₃ H ₄ O ₂ , CO, CO ₂	
Co-Mo + 2% MoO ₃	(II)	C ₃ H ₄ O ₂ , CO, CO ₂	[48, 50]
Co-Mo + 2% Co ₃ O ₄	(II)	CO, CO ₂	[48, 50]
Co-Mo + 7% V ₂ O ₅	(II)	CO, CO ₂	[48, 50]
Co-Mo + 10% V ₂ O ₅	(II)	C ₃ H ₄ O ₂ , CO, CO ₂	[49]
Co-Mo + 80% V ₂ O ₅	(II)	C ₃ H ₄ O ₂ , CO, CO ₂	[49]
V-Mo/SiO ₂	(I)	C ₃ H ₄ O ₂ , CO, CO ₂	[58]
	(II)		
	(III)		
	(IV)		
V-Mo(твердый раствор V в MoO ₃)	(II)	C ₃ H ₄ O ₂ , CO, CO ₂	[49]
	(III)		
	(V)		
Cr-Mo	(IV)	C ₃ H ₄ O ₂ , CO, CO ₂	[54]
Cr-Mo-Te	(IV)		
Bi-Mo/SiO ₂	(I)	—	[46]
SiO ₂	(I)	—	[45]
MgO	(IV)	CO, CO ₂ , C ₂ H ₄ O	[24, 56]
		C ₂ H ₄ O ₂	
CuO	(V)	CO, CO ₂	[24, 57]
Co-Mo/MgO	(II)	—	[51]
	(III)		
	(IV)		
	(VI)		
Cr ₂ O ₃	(V)	CO, CO ₂	[52]
ZnO	(V)	CO, CO ₂	[54]
K ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	(III)	C ₃ H ₄ O ₂ , CO, CO ₂	[53]

* Названия соответствующих ПС см. в табл. 3.

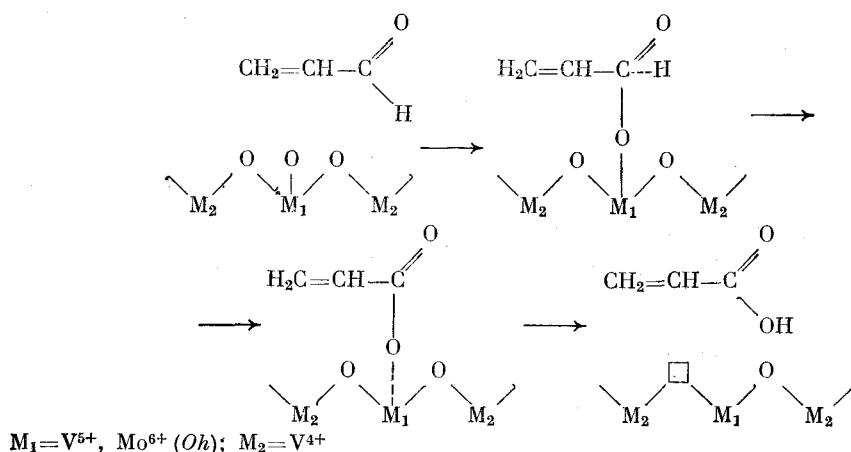
мер, координационно-связанный акролеин или акрилат, наблюдаются на катализаторах и селективного, и глубокого, и деструктивного окисления акролеина. Кроме того, на некоторых катализаторах, несмотря на довольно разнообразный состав продуктов окисления, был идентифицирован только один поверхностный комплекс.

Существуют разные мнения о роли наблюдаемых ПС в протекании реакции. Так, предполагают, что координационно-связанный акролеин является промежуточным при образовании как акриловой кислоты, так и продуктов глубокого и деструктивного окисления [50]:

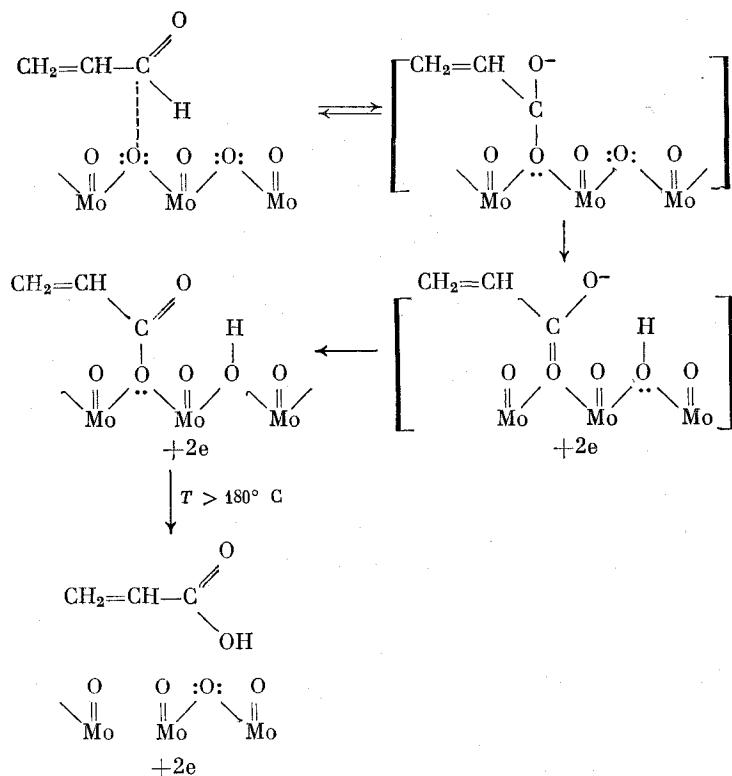


где $M_1 = Mo^{6+}(Td)$, $Mo^{5+}(Td)$; $M_2 = Mo^{6+}(Oh)$, $Co^{2+}(Oh)$. Первоначальное взаимодействие предположительно осуществляется либо с Mo^{6+} в тетраэдрической (Td) или октаэдрической (Oh) координации, либо с Mo^{5+} . Координационно-связанный акролеин, центрами адсорбции которого являются ионы Co^{2+} или Co^{3+} в октаэдрической координации, находящиеся в $Co-Mo-V$ -оксидных катализаторах, по мнению авторов [50], является промежуточным в образовании продуктов деструктивного окисления. Авторы [48–50] полагают, что поверхностные акрилаты (ПС (IV)) являются тушиковыми формами при адсорбции акролеина на оксидных Mo -содержащих катализаторах, тогда как в работе [54] акрилаты признаются промежуточными соединениями как парциального, так и глубокого окисления акролеина. Более определенно литературные данные позволяют судить о направлении превращения карбонильно-связанного акролеина (III) и поверхностных карбоксилатов (V): практически все авторы придерживаются мнения, что (III) является промежуточным ПС при образовании акриловой кислоты, а (V) — при образовании продуктов глубокого окисления.

Механизм образования акриловой кислоты через карбонильно-связанный акролеин представлен следующей схемой [50]:



Аналогичный механизм предложен и для окисления акролеина на фосформolibденовой гетерополикислоте (ГПК) [53]:



Этот механизм подтверждается результатами исследования адсорбции акролеина на $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ методами ИКС и ЭПР *in situ* [53].

В работе [33] предложен другой механизм окисления акролеина и метакролеина на ГПК, подобный механизму окисления альдегидов хромовой кислотой или перманганатом в растворах.

Разброс мнений о механизме образования акриловой кислоты связан прежде всего с применением в большинстве перечисленных работ недостаточно селективных катализаторов, в результате чего продукты реакции состояли из нескольких веществ. Кроме того, формы адсорбции исследовали в условиях предкатализа, когда невозможно прямое сопоставление скоростей разложения ПС и накопления продуктов реакции. Такое сопоставление обеспечивает самые убедительные доказательства участия того или иного ПС в образовании продуктов реакции [60].

Эти условия были соблюдены при изучении механизма окисления акролеина методом ИКС *in situ* на V-Mo-Si-оксидном катализаторе [61, 62]. Данный катализатор обладает высокой селективностью: при конверсиях акролеина менее 20% акриловая кислота является практически единственным продуктом реакции, а при высоких конверсиях наблюдается только ее незначительное доокисление. Кроме того, хорошее пропускание образца в ИК-области в интервале температур 25–350° С позволило исследовать превращение поверхностных соединений в условиях катализа. При адсорбции акролеина на этом образце были идентифицированы водородно-связанный (ПС (I)), координационно-связанный (ПС (II)), карбонильно-связанный (ПС (III)) акролеин и акрилат (ПС (IV)) [58].

Водородно-связанный комплекс не участвует в реакции, он слабо связан с поверхностью и удаляется после кратковременной откачки при комнатной температуре. Поверхностный комплекс (II) после длительной вы-

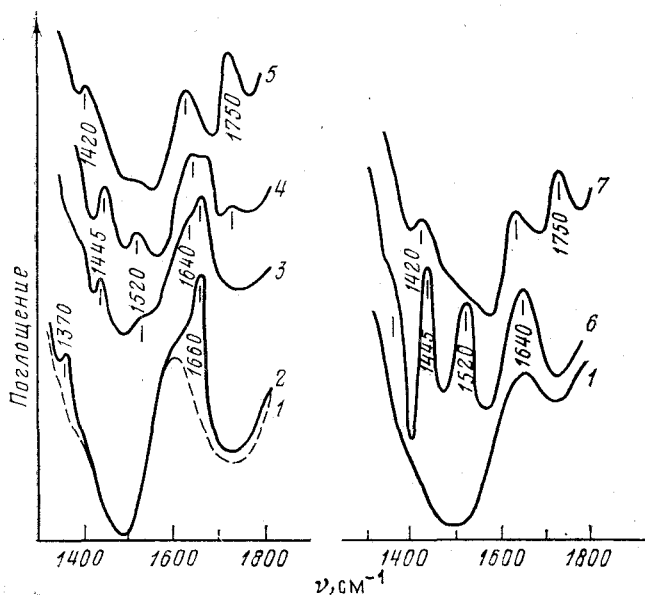


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры исходного V-Mo-Si-O-катализатора (1) и в процессе пропускания реакционной смеси состава 0,2 об.% C_3H_4O ; 0,4 об.% O_2 ; 99,4 об.% He при 25 (2), 125 (3), 160 (4), 280° С (5) и после адсорбции акриловой кислоты при 80° С (6) и 280° С (7) [62]

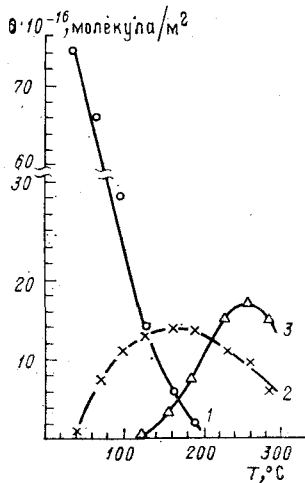


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость стационарных концентраций ПС (II) (кривая 1), (IV) (2) и (VII) (3) от температуры реакции [62]

держки при 25° С или при повышении температуры до 100° С переходит в ПС (III) — несимметричный акрилат, который при дальнейшем повышении температуры переходит в ПС (IV) — симметричный акрилат.

В условиях протекания каталитической реакции парциального окисления акролеина методом высокотемпературной ИК-спектроскопии *in situ* в интервале температур 75–300° С на V-Mo-O-катализаторе были идентифицированы три поверхностных комплекса: координационно-связанный акролеин (II), акрилат (IV) и молекулярная форма адсорбции продукта реакции — акриловой кислоты (VII) [61, 62].

Из-за высокой скорости превращения ПС (III) в (IV) в условиях реакции наблюдать за изменением концентрации ПС (III) не удастся.

На рис. 3 приведены ИК-спектры, полученные при пропускании реакционной акролеинсодержащей смеси через кювету-реактор с V-Mo-Si-O-катализатором, и при адсорбции акриловой кислоты. В области температур до 100° С на поверхности образуется только σ -комплекс акролеина (ПС (II)): $\nu_{C=O}=1660$, $\nu_{C=C}=1620$, $\delta_{C-H}=1370$ cm^{-1} (рис. 3, спектр 2). При повышении температуры до 160° С уменьшаются интенсивности полос поглощения 1370 и 1660 cm^{-1} и появляются полосы поглощения, относящиеся к акрилату (ПС (IV)): $\nu_{C=C}=1640$, $\nu_{as\ COO-}=1520$, $\nu_{s\ COO-}=1445$ cm^{-1} (рис. 3, спектры 3, 4). Дальнейший рост температуры до 250° С приводит к уменьшению интенсивностей полос поглощения, характеризующих акрилат, и появлению полос поглощения 1420 и 1750 cm^{-1} (рис. 3, спектр 5), обусловленных, по нашему мнению, реадсорбцией акриловой кислоты, образующейся на стадии разложения акрилата, на носителе SiO_2 . Последнее подтверждается образованием ПС (VII) при адсорбции акриловой кислоты (рис. 3, спектр 7). Другим

Сопоставление скоростей накопления продуктов десорбции и разложения поверхностных соединений

T, °C	Стационарные концентрации ПС, $\theta \cdot 10^{-16}$, молекула/м ²			Скорости разложения ПС, $W \cdot 10^{-14}$, молекула/(м ² ·с)			Скорости накопления продуктов десорбции, $W \cdot 10^{-14}$, молекула/(м ² ·с)	
	(II)	(IV)	(VII)	(II)	(IV)	(VII)	C ₃ H ₄ O ₂	CO+CO ₂
125	14,6	11,3	Следы	4,5	0,4	—	0,5	Следы
190	2,5	13,0	8,0	—	0,6	0,3	1,1	0,03
230	Следы	11,0	16,0	—	1,0	1,4	2,7	0,08
260	—	8,0	17,3	—	1,2	2,2	4,7	0,20
285	—	5,0	14,0	—	0,5	5,2	7,2	0,30

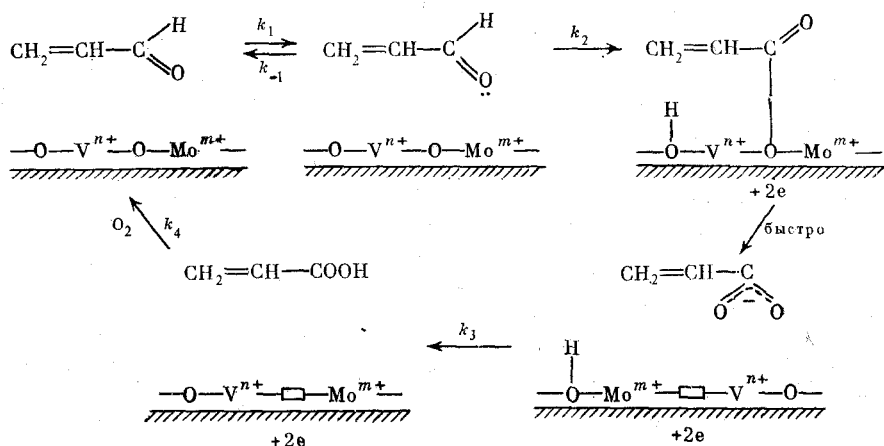
поверхностным соединением, образующимся при адсорбции акриловой кислоты на V—Mo—Si—O-катализаторе, является акрилат (рис. 3, спектр 6).

Зависимости стационарных концентраций поверхностных комплексов акролеина от температуры реакции проведены на рис. 4.

Для решения вопроса об участии наблюдаемых ПС в протекании реакции было проведено сопоставление скорости накопления продуктов реакции со скоростями разрушения ПС (табл. 5). На основании такого сопоставления сделан вывод, что акриловая кислота образуется при разложении поверхностного акрилата. В той области температур, где наблюдается реадсорбция акриловой кислоты на SiO₂ (ПС (VII)), скорость накопления акриловой кислоты близка к сумме скоростей разложения ПС (IV) и ПС (VII).

Активным компонентом исследованного V—Mo—Si—O-катализатора является химическое соединение VMo₃O₁₁, в котором ванадий находится в состоянии V⁴⁺, а заряд Мо близок к 6+ [63]. В [58] показано, что центрами стабилизации ПС (II) на этом катализаторе являются ионы молибдена, а центрами стабилизации акрилата — ионы V⁴⁺.

В соответствии с изложенным механизм образования акриловой кислоты на V—Mo—Si—O-оксидном катализаторе может быть представлен в следующем виде:



В работе [62] изучена кинетика превращения ПС акролеина и предложена нестационарная кинетическая модель реакции окисления акроле-

ина в акриловую кислоту на V — Mo — Si — O-катализаторе, описывающая изменение концентраций ПС и газовых компонентов реакционной смеси во времени в интервале температур 25–300° С.

Значения констант скоростей отдельных стадий приведены ниже:

$$k_1 = 23 \text{ атм}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}; k_{-1} = 1,0 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{10\,000}{RT}\right) \text{ с}^{-1};$$

$$k_2 = 4,5 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{19\,000}{RT}\right) \text{ с}^{-1};$$

$$k_3 = 2,4 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{13\,000}{RT}\right) \text{ с}^{-1};$$

$$k_4 = 1,8 \cdot 10^{-14} \exp\left(-\frac{8000}{RT}\right) \text{ м}^2 \cdot \text{молекула} \cdot \text{атм}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Таким образом, первой стадией реакции окисления акролеина на V — Mo — Si — O-катализаторе является его взаимодействие с высокочarged катионом Mo^{n+} , которое осуществляется по типу донорно-акцепторного с переносом электронной пары на свободную орбиталь высокоэлектроотрицательного катиона. Образование σ -комплекса (II) сопровождается протонизацией C—H-связи, и при наличии на поверхности нуклеофильного кислорода происходит ее гетеролитический разрыв с образованием фрагмента $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{O})^-$, обладающего формальным зарядом $Q=-1$. Этот фрагмент является хорошим донором электронов и восстанавливает катализатор путем обобществления электронов карбонильной группы с последующим образованием электрофильной частицы $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{O})^+$. Расчет показывает, что положительный заряд, почти полностью сосредоточенный на углероде карбонильной группы ($Q=0,8$) [58], предопределяет высокую активность частицы в отношении нуклеофильной атаки кислородом катализатора, что и приводит к образованию ПС (III). Переход ПС (III) в (IV) — симметричный акрилат с равноценными атомами кислорода, по-видимому, не представляет энергетических трудностей и осуществляется быстро. Разложение поверхностного акрилата (IV), приводящее к образованию акриловой кислоты, является самой медленной стадией. Достоверность этого механизма подтверждается и экспериментальными данными, полученными при стационарном протекании реакции. Соответствующее кинетическое уравнение [64]

$$W_{\text{ак}} = k_1 C_{\text{акр}} / (1 + k_2 C_{\text{акр}} + k_3 C_{\text{акр}} / C_{\text{O}_2}),$$

где $C_{\text{акр}}$ и C_{O_2} — концентрации соответственно акролеина и кислорода, хорошо описывает экспериментальные данные в широком интервале температур и концентраций.

IV. ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И НАПРАВЛЕНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ АКРОЛЕИНА

Образование координационно-связанного акролеина (ПС (II)), по-видимому, представляет собой общую форму взаимодействия его с оксидными катализаторами, на поверхности которых имеются апротонные центры. Вероятно, он является предшественником остальных окисленных ПС, а именно ПС (III), (IV) и (V). Однако для селективного окисления акролеина в акриловую кислоту недостаточно только образования σ -комплекса акролеина и окисления его кислородом катализатора в поверхностный акрилат. Как видно из табл. 4, поверхностные соединения типа (II), (III) и (IV) могут образовываться на неактивных и на неселективных катали-

заторах. Решающее влияние на направление превращения поверхностных соединений оказывает прочность их связи с центром стабилизации и реакционная способность кислорода катализатора.

Влияние прочности связи поверхностных комплексов акролеина и продукта его окисления — акриловой кислоты — на направление протекания реакции наглядно подтверждается сопоставлением каталитических свойств ванадий- и кобальтмолибденовых катализаторов, а также полученных на них термодесорбционных данных [58].

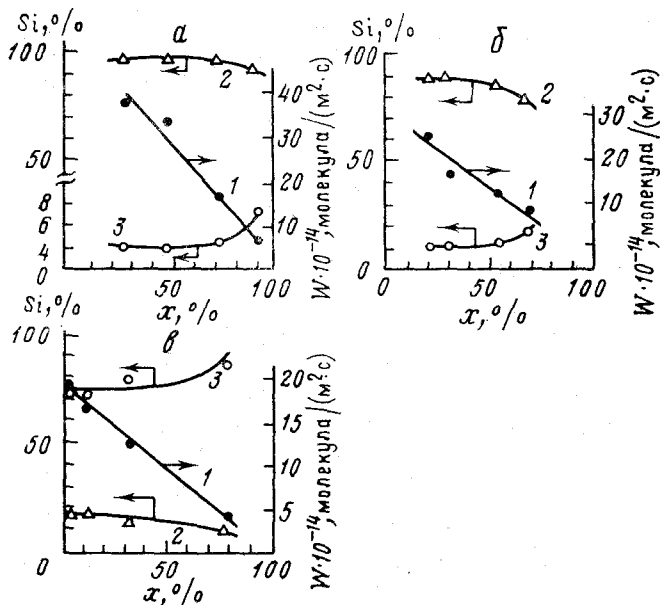


Рис. 5. Зависимость активности катализатора (1) и его селективности по C₃H₄O (2) и CO+CO₂ (3) от степени превращения акролеина при 260° С на образцах: *a* — V₂O₅·3MoO₃/SiO₂, *б* — β-CoMoO₄, *в* — α-CoMoO₄ [24]. Состав реакционной смеси: 0,2 об.% C₃H₄O; 0,4 об.% O₂, 99,4 об.% He

На рис. 5 приведены зависимости селективностей по акриловой кислоте и продуктам глубокого окисления для этих катализаторов от конверсии акролеина. Реакция во всех случаях описывается последовательно-параллельной схемой (схема 1) и уравнениями первого порядка, что дает возможность выразить начальные селективности (S^0) и константы доокисления (b) следующими уравнениями:

$$S_{\text{ак}}^0 = \frac{k_1}{k_2 + k_1}, S_{\text{CO+CO}_2}^0 = \frac{k_2}{k_1 + k_2}, b = \frac{k_3}{k_1 + k_2}$$

В табл. 6 приведены значения $S_{\text{ак}}^0$ и b для исследованных катализаторов. На рис. 6 показаны результаты хроматографического анализа продуктов термодесорбции акролеина (рис. 6, *a*) и акриловой кислоты (рис. 6, *б*) с V—Mo—Si—O-катализатора [24]. В обоих случаях в области температур 70–350° С десорбция акролеина и акриловой кислоты не сопровождается деструкцией углеродного скелета. В интервале 350–500° С продуктами термодесорбции являются CO и CO₂. На α- и β-CoMoO₄ термодесорбционные кривые имеют аналогичный вид, но среди продуктов деструкции присутствуют еще ацетальдегид и уксусная кислота [24].

На рис. 7, *a* начальные селективности по акриловой кислоте и продуктам глубокого окисления сопоставляются с относительными количест-

Каталитические свойства различных катализаторов окисления акролеина (состав реакционной смеси, об. %: $C_3H_4O - 0,2\%$, $O_2 - 0,4\%$, $He - 99,4\%$, температура реакции $- 260^\circ C$)

Химический состав	Удельная поверхность, m^2/g	Скорость реакции $W \cdot 10^{-14}$, молекула/ $(m^2 \cdot c)$, при $x=50\%$		Начальная селективность, %		Константа доокисления b , мол. доли
		общее превращение акролеина	образование акриловой кислоты	$C_3H_4O_2$	$CO+CO_2$	
$V_2O_5 \cdot 9MoO_3/SiO_2$	44,0	8,85	8,43	96,0	4,0	0,01
$\beta-CoMoO_4$	9,0	14,60	11,00	88,0	10,0	0,04
$\alpha-CoMoO_4$ *	9,0	8,20	0,97	18,0	75,0	0,20
$V_{0,05}Sb_{0,95}$ **	78,0	0,53	0,20	90,0	10,0	1,70

* В продуктах реакции присутствует уксусная кислота.

** Температура реакции $300^\circ C$.

нами слабо сорбированного ($T_{дес}=70-350^\circ C$) и прочно сорбированного ($T_{дес}=350-500^\circ C$) акролеина (соответственно $\theta_{сл}^{акр}$ и $\theta_{пр}^{акр}$), а на рис. 7, б показана зависимость константы доокисления (b) от относительного количества прочно сорбированной ($T_{дес}=350-500^\circ C$) акриловой кислоты. Корреляция этих величин однозначно указывает на участие слабо связанной формы акролеина в образовании акриловой кислоты, а прочно связанных форм акролеина и акриловой кислоты в образовании продуктов деструктивного окисления по параллельному и последовательному направлениям. Соотношение этих форм и определяет селективность. Отметим, что выявлению корреляции в столь явном виде благоприятствовал чисто случайный факт — близость энергии связи кислорода на этих катализаторах (см. табл. 1).

Из рис. 4 и 6, а следует, что слабо связанные формы акролеина представляют собой координационно-связанный акролеин (ПС (II)) и акрилат (ПС (IV)). Структуру прочно связанного акролеина на $V-Mo-Si-O$ -катализаторе методом ИК-спектроскопии идентифицировать не удалось.

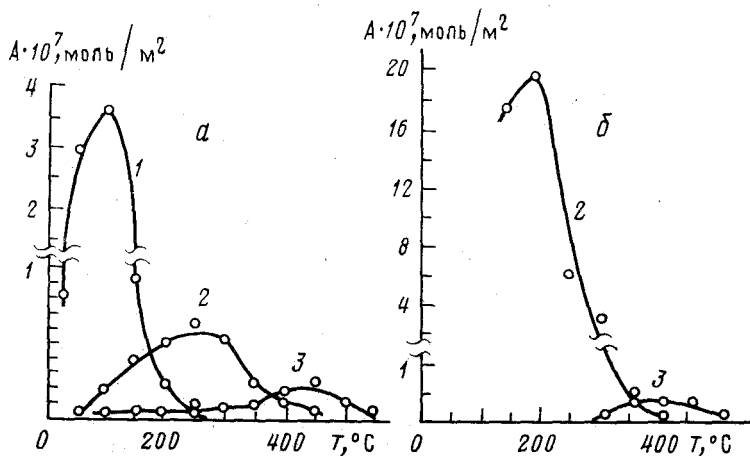


Рис. 6. Термодесорбция акролеина (а) и акриловой кислоты (б) с $V-Mo-Si-O$ -катализатора [24]. 1 — акролеин, 2 — акриловая кислота, 3 — $CO+CO_2$ [24]

так как вследствие высокой селективности катализатора покрытие его этой формой очень мало.

Поверхностные соединения типа акрилата образуются при адсорбции акриловой кислоты и на селективных, и на неселективных катализаторах окисления акролеина (см. табл. 4). В [65] показано, что свойства поверхностных акрилатов, в частности, прочность связи с поверхностью, о которой можно судить по температуре их разложения при термодесорбции, и состав продуктов десорбции на разных катализаторах существенно различаются. Слабо связанные акрилаты, образующиеся, например, при адсорбции акриловой кислоты на $V-Mo-O$ -катализаторе и MoO_3 , разрушаются при повышении температуры до $200^\circ C$ с выделением в газовую фазу акриловой кислоты. Акрилат, образующийся на MgO , прочно связан с поверхностью и практически не претерпевает изменений до $400^\circ C$. Дальнейшее повышение температуры приводит к его деструктивному окислению в поверхностные карбоксилаты, не содержащие $C=C$ -связи (ПС (V)), которые разрушаются при $T > 500^\circ C$ с выделением в газовую фазу уксусной кислоты, ацетальдегида и оксидов углерода. На CuO , типичном катализаторе глубокого окисления, при повышении температуры уже до $200^\circ C$ наблюдается интенсивное доокисление поверхностных акрилатов в карбонатно-карбоксилатные комплексы, разрушающиеся при $T = 250^\circ C$ с выделением в газовую фазу оксидов углерода. Низкая температура доокисления ПС (IV) в этом случае обусловлена, по-видимому, наличием в CuO слабо связанного кислорода.

Таким образом, из всего изложенного следует, что прочность связи поверхностных промежуточных соединений определяет направление превращения акролеина, а требование одновременно высокой активности и селективности диктует условие оптимальности энергии связи ПС: очевидно, чем выше энергия связи кислорода и ниже прочность связи ПС адсорбированного акролеина, тем селективнее катализатор, но и тем ниже его активность.

В табл. 7 приведены теплоты адсорбции акролеина и акриловой кислоты на промотированных $V-Mo-O$ -катализаторах, измеренные *in situ* калориметрическим методом [66] и теплоты адсорбции кислорода [42].

Как видно из табл. 7, наиболее активные и селективные катализато-

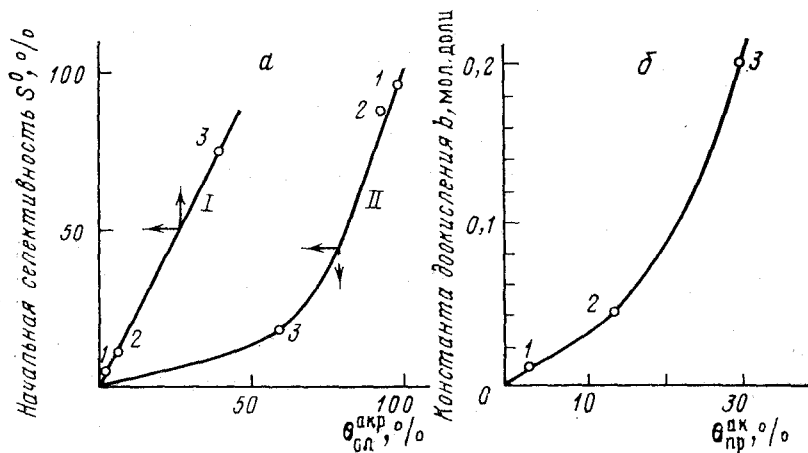


Рис. 7. Зависимость начальных селективностей прочно адсорбированного акролеина (кривая 1) и по акриловой кислоте от относительно слабо адсорбированного акролеина (кривая 2, а); и зависимость константы доокисления от относительного количества прочноадсорбированной акриловой кислоты (б). Используемые катализаторы: 1 — $V_2O_5 \cdot 9MoO_3/SiO_2$, 2 — $\beta-CoMoO_4$, 3 — $\alpha-CoMoO_4$.

Каталитические свойства модифицированных V–Мо-оксидных образцов, нанесенных на SiO₂ (70 мас.% SiO₂)

Состав активной массы	W·10 ⁵ , моль/(м ² ·ч), при x=70%	S ⁰ _{ак} , %	Константа доокисления b, мол. доли	Теплота адсорбции q, кДж/моль		
				C ₂ H ₄ O [66]	C ₃ H ₄ O ₂ [66]	O ₂ [42]
V ₂ O ₄ ·9MoO ₃	10,6	96,5	0,011	84	75	255
V ₂ O ₄ ·9MoO ₃ ·1CuO	12,3	98,3	0,005	84	75	226
V ₂ O ₄ ·9MoO ₃ ·0,2Cs ₂ O	0,3	97,5	0,058	84	96	326
V ₂ O ₄ ·9MoO ₃ ·0,06P ₂ O ₅	6,3	88,0	0,014	117	75	335
0,5·V ₂ O ₄ ·9MoO ₃ ·0,5SiO ₂	10,6	97,0	0,007	—	75	274

ры — бинарный и промотированный медью V–Мо–О-катализатор — характеризуются теплотами адсорбции $q_{O_2}=230\div250$, $q_{ак}=75$, $q_{акр}=84$ кДж/моль. По-видимому, эти величины близки к оптимальным.

Влияние энергетических характеристик промежуточных соединений на скорость образования акриловой кислоты на V–Мо-катализаторах видно из рис. 8. Медленным этапом реакции окисления акролеина является десорбция акриловой кислоты [62, 64]. В соответствии с уравнением Бренстеда — Поляни скорость образования акриловой кислоты описывается выражением

$$W_{ак} = A \exp \frac{-\alpha q_{ак} - \beta q_{O_2}}{RT} [V^{4+}],$$

где $A = k_0 \exp(-E_0/RT)$. Выполнимость этого уравнения подтверждает рис. 8. Наблюдается совпадение экспериментально найденного количества V^{4+} -центров стабилизации акрилата- и рассчитанного по данному уравнению при $\beta=0,07$ и $\alpha=0,4$. Такие значения коэффициентов α и β отвечают лимитирующему этапу реакции, они позволяют судить о соотношении окислительно-восстановительных (β) и кислотно-основных (α) свойств катализатора.

От механизма реакции перейдем к рассмотрению принципов подбора катализаторов окисления акролеина в акриловую кислоту. Основным фактором, определяющим направление реакции, является энергия связи ПС.

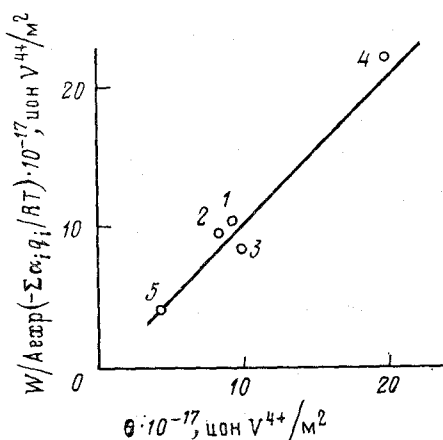


Рис. 8. Сопоставление расчетного и экспериментального количества центров V^{4+} . Используемые катализаторы: 1 — V₂O₄·9MoO₃/SiO₂; 2 — V₂O₄·9MoO₃·1CuO/SiO₂; 3 — 0,5V₂O₄·9MoO₃·0,5TiO₂/SiO₂; 4 — V₂O₄·9MoO₃·0,06P₂O₅/SiO₂; 5 — V₂O₄·9MoO₃·0,2Cs₂O/SiO₂

Акролеин и продукт его окисления — акриловая кислота — различаются по кислотным свойствам, поэтому регулируя кислотно-основные свойства катализатора, можно воздействовать на прочность связи промежуточных соединений. Для селективного протекания реакции требуется оптимальная кислотность: с одной стороны, она должна обеспечивать возможность адсорбции акролеина как органического основания и высокую скорость его превращения, а с другой стороны, предотвращать реадсорбцию акриловой кислоты во избежание ее доокисления. Увеличение кислотности сверх оптимальной вызывает образование прочно связанных ПС акролеина, что приводит к увеличению доли продуктов глубокого окисления, образующихся по параллельному маршруту, и снижению начальной селективности по акриловой кислоте. Многостадийность механизма образования акриловой кислоты предполагает существование в селективном катализаторе набора центров, различающихся донорно-акцепторными свойствами и способных образовывать слабо связанные σ -комплексы акролеина (II) и акрилата (IV).

Поскольку акрилат, т. е. поверхностный комплекс, из которого непосредственно образуется акриловая кислота, является солеобразным соединением, в состав оптимального катализатора должны входить элементы, обладающие в степени окисления, реализуемой в условиях реакции, амфотерными свойствами, такие как V^{4+} , Mo^{4+} , Ti^{4+} . В то же время для осуществления первой стадии — образования σ -комплекса акролеина (ПС (II)), катализатор должен содержать высокоэлектроотрицательные ионы типа Mo^{6+} . Не менее важным требованием к селективному катализатору является наличие в нем кислорода с достаточно высокой энергией связи. Хотя кислород участвует во всех этапах превращения поверхностных соединений, его энергетические характеристики в первую очередь сказываются на стадии превращения σ -комплекса, так как именно от него зависит дальнейшая структура ПС: кислород, обладающий высокой реакционной способностью, образует на поверхности комплексы с большим содержанием кислорода, что способствует деструкции адсорбированной молекулы и, следовательно, ее неселективному превращению. Совокупность этих условий и предопределяет влияние кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств. Наиболее удовлетворяет перечисленным требованиям $V-Mo-O$ -катализатор: присущие ему энергетические характеристики (q_{O_2} , $q_{ак}$, $q_{акр}$), по-видимому, близки к оптимальным.

Знание детального механизма реакции позволяет изменять каталитические свойства образца, вводя соответствующие добавки. Так, $V-Mo-O$ -катализатор, на котором лимитирующим этапом реакции является разложение поверхностного акрилата, может быть улучшен введением слабоосновной добавки, такой как Cu [67]. Введение сильноосновных (Cs , Na , K) или кислых добавок P резко ухудшает его свойства [68]. Напротив, на $V-Sb-O$ -катализаторе, поверхность которого не содержит высокоэлектроотрицательных ионов, лимитирующим этапом является образование координационно-связанного акролеина (ПС (II)) [69]. Этот катализатор значительно улучшается при введении кислой добавки, например фосфора [70]: повышается его активность и за счет подавления стадии доокисления акриловой кислоты — селективность.

Оптимального сочетания кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств можно добиться только применяя многокомпонентный катализатор. Это подтверждается низкой эффективностью индивидуальных оксидов в образовании акриловой кислоты [40]. Молибдаты металлов II группы периодической системы [28] тоже являются далеко не оптимальными катализаторами: при протекании реакции по описанному выше механизму акрилат на этих соединениях должен стабилизироваться на высокоосновных ионах, т. е. он должен быть прочно связан с поверхностью,

а это способствует повышению температуры катализа и деструкции акрилата, что и наблюдается на опыте.

Отметим, что описанные здесь представления указывают лишь общее направление поиска химического состава катализатора. В каждом конкретном случае необходимо учитывать структуру, координационное окружение, валентное состояние, соотношение химических элементов в катализаторе, так как все это отражается на окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойствах, определяющих различную структуру и прочность поверхностных соединений. Показательными в этом отношении являются образцы α - и β - CoMoO_4 . Эти две полиморфные модификации, различающиеся координацией Mo и наличием ионов Co^{3+} в α - CoMoO_4 , при отсутствии их в β - CoMoO_4 , обладают неодинаковыми каталитическими свойствами в реакции окисления акролеина [24]: α - CoMoO_4 является практически катализатором глубокого окисления акролеина, а β - CoMoO_4 — селективным катализатором.

В заключение заметим, что окисление акролеина в акриловую кислоту не является исключением в большом ряду реакций парциального окисления. Роль кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств катализатора в таких реакциях впервые была показана в работе [71], и позднее в работах [72] и [73]. В настоящее время реакции и катализаторы предложено классифицировать по типу кислотно-основного и окислительно-восстановительного действия [74].

ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 304 с.
2. Голодец Г. И. Гетерогенное каталитическое окисление органических веществ. Киев: Наук. думка, 1978. 375 с.
3. Крылов О. В. Физическая химия. М.: Химия, 1986. 260 с.
4. Ахазов Т. Г., Марголис Л. Я. Высокоселективные катализаторы окисления углеводородов. М.: Химия, 1988. 192 с.
5. Хабер Е. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. С. 7.
6. Grassely R. K. // React. Kinet. Catal. Lett. 1987. V. 35. P. 327.
7. Марголис Л. Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1977. 322 с.
8. Vasilewski J., Perkowski J. // Pzemysl. Chem. 1968. V. 68. P. 197.
9. Навалихина М. Д., Зиновьева Т. В. // Нефтехимия за рубежом. 1970. Т. 2. С. 3.
10. Исаев О. В., Навалихина М. Д. // Современное состояние и тенденции развития процесса окисления пропилена в акриловую кислоту. НИИТЭХИМ, 1976. Т. 20.
11. Полякова З. П. // Хим. пром-сть за рубежом. 1972. № 2. С. 69.
12. Серегина А. И. // Там же. 1975. № 11. С. 46.
13. Боресков Г. К. // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. С. 374.
14. Боресков Г. К. // Там же. 1973. Т. 14. С. 7.
15. Ройтер В. А. // Катализ и катализаторы. Киев: Наук. думка, 1971. Т. 8. С. 3.
16. Соколовский В. Д. // Теоретические проблемы катализа. Новосибирск, 1977. С. 37.
17. Гельбштейн А. И., Мищенко Ю. А., Ничепорук П. П., Гольдштейн Н. Д. // Всесоюз. конф. по механизму гетерогенно-каталитических реакций. М.: Наука, 1974. Препринт 89.
18. Щукин В. П., Веняминов С. А., Боресков Г. К. // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. С. 621.
19. Сазонова Н. Н., Веняминов С. А., Боресков Г. К. // Там же. 1974. Т. 15. С. 419.
20. Кудиев А. Г., Соколовский В. Д., Андрушкевич Т. В. и др. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. С. 897.
21. Андрушкевич Т. В. // Взаимодействие катализатора и реакционной системы/Под ред. К. И. Замираева. Новосибирск: Институт катализа, 1988. С. 3.
22. Porova G. Ya. et al. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1979. V. 44. P. 2474.
23. Porova G. Ya. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. 1979. V. 12. P. 469.
24. Попова Г. Я. Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1982. 273 с.
25. Кузнецова Т. Г., Бальжинимасов Б. С., Андрушкевич Т. В., Иванов А. А. // Нестационарные процессы в катализе/Под ред. Ю. Ш. Матроса. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1986. Т. 2. С. 93.
26. Вытнов Г. Ф. и др. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. С. 1374.
27. Коровина В. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ, 1976. 175 с.
28. Якубович М. Н. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИФХ, 1979. 16 с.

29. Gullis G. F., Hucknal D. J. // *Catalysis*. 1982. V. 5. P. 273.
30. Haber J., Serwicka E. M. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1987. V. 35. P. 369.
31. Яхбер Е. // *Кинетика и катализ*. 1980. Т. 21. С. 123.
32. Grassell R. K. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1987. V. 35. P. 327.
33. Misono M. et al. // *Proc. 7th Intern. Congress on Catalysis*. Tokio, 1980. P. 1047.
34. Servicka E. M., Black J. B., Goodenouch J. B. // *J. Catal.* 1987. V. 106. P. 16.
35. Якубович М. И. и др. // *Кинетика и катализ*. 1979. Т. 20. С. 113.
36. Boreskov G. K. // *Discuss. Faraday Soc.* 1966. № 41. P. 263.
37. Андрушкевич Т. В. Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1968. 129 с.
38. Боресков Г. К. // *Кинетика и катализ*. 1967. Т. 8. С. 1020.
39. Веняминов С. А. // *Механизм и кинетика каталитических процессов*/Под ред. В. Д. Соколовского. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1977. С. 107.
40. Белокопытов Ю. В., Холявенко К. М., Рубаник М. Я. // *Катализ и катализаторы*. Киев: Наук. думка, 1971. Т. 8. С. 13.
41. Gadykov V. A. et al. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1987. V. 33. P. 293.
42. Bondareva V. M. et al. // *Ibid.* 1986. V. 32. P. 387.
43. Боресков Г. К. // *Докл. АН СССР*. 1971. Т. 201. С. 126.
44. Матышак В. А. и др. // *Журн. прикл. спектроскопии*. 1976. Т. 24. С. 179.
45. Kubelkova L., Trijro F. // *J. Catal.* 1972. V. 26. P. 242.
46. Trijro F., Kubelkova L., Pasquon F. // *Ibid.* 1970. V. 19. P. 121.
47. Попова Г. Я., Давыдов А. А., Андрушкевич Т. В. // *Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе*/Под ред. В. Д. Соколовского и др. Алма-Ата: Наука, 1980. С. 50.
48. Морозова О. С. и др. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1978. С. 541.
49. Марголис Л. Я., Кутырев М. Ю., Фирсова А. А. и др. // *Всесоюз. конф. по механизмам каталитических реакций*. М., 1978. Т. 2. С. 316.
50. Морозова О. С. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1981. 23 с.
51. Grabowski R., Haber J., Sloczynski J. // *React. Kinet. Catal. lett.* 1979. V. 12. P. 119.
52. Холявенко К. М., Белокопытов Ю. В., Герей С. В. // *Роль координации в катализе*. Киев: Наук. думка, 1976. С. 122.
53. Servicka E. M., Black J. B., Goodenouch J. B. // *J. Catal.* 1987. V. 106. P. 23.
54. Кузнецов В. А., Белоусов В. М. // *Всесоюз. конф. по механизмам каталитических реакций*. М., 1978. Т. 2. С. 146.
55. Tichy J., Davydov A. A. // *Collect. Czechosl. Chem. Commun.* 1976. V. 41. P. 834.
56. Niwa W., Tanaka Y., Mizunami Y. // *J. Coll. Interfac. Sci.* 1982. V. 89. P. 571.
57. Жданова К. П., Попова Н. И. // *Кинетика и катализ*. 1968. Т. 9. С. 397.
58. Попова Г. Я., Давыдов А. А., Захаров И. И., Андрушкевич Т. В. // *Там же*. 1982. Т. 32. С. 692.
59. Попова Г. Я., Боресков Г. К., Андрушкевич Т. В., Давыдова А. А. // *Гетерогенный катализ*. Тр. 4-го Междунар. Симпоз. Варна, 1979. Т. 2. С. 39.
60. Матышак В. А. // *Кинетика и катализ*. 1989. Т. 30. С. 160.
61. Porova G. Ya., Davydov A. A., Andrushkevich T. V., Budneva A. A. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1987. V. 33. P. 293.
62. Попова Г. Я., Андрушкевич Т. В., Мещеряков В. Д., Давыдов А. А. // *Кинетика и катализ*. 1980. Т. 31. С. 408.
63. Andrushkevich T. V. et al. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1979. V. 12. P. 463.
64. Алякаева Е. М., Андрушкевич Т. В., Кузнецова Т. Г., Бибин В. Н. // *Кинетика-4. 4-я Всесоюз. конф. по кинетике гетерогенно-каталитических реакций*. М.: Наука, 1988. С. 216.
65. Давыдов А. А., Попова Г. Я., Андрушкевич Т. В. // *Кинетика и катализ*. 1984. Т. 25. С. 1175.
66. Bondareva V. M., Andrushkevich T. V., Pankratiev Yu. D., Turkov V. M. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1986. V. 32. P. 371.
67. Kuznetsova T. G. et al. // *Ibid.* 1984. V. 26. P. 399.
68. Бондарева В. М., Андрушкевич Т. В. // *4-я Всесоюз. конф. по механизмам каталитических реакций*. М., 1986. С. 86.
69. Porova G. Ya., Davydov A. A., Andrushkevich T. V. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1990. V. 41. P. 33.
70. Porova G. Ya. et al. // *Ibid.* 1990. V. 41. P. 21.
71. Голодец Г. И. // *Докл. АН СССР*. 1969. Т. 184. С. 1334.
72. Ai M., Ikawa T. // *J. Catal.* 1975. V. 40. P. 203.
73. Seiyama T., Egashira M., Iwamoto M. // *Some Theor. Probl. Catal. II Japan-Soviet Catalysis Seminar*. Tokio, 1973. P. 35.
74. Голодец Г. И. // *Механизмы катализа*. Новосибирск: Наука, 1978. Т. 2. С. 142.

Институт катализа СО АН СССР