

УДК 542.943.7+542.955.1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. В. АНДРУШКЕВИЧ, академик Г. К. БОРЕСКОВ, Ю. Н. ТЮРИН,  
Т. Б. ДНЕПРОВСКАЯ, Л. В. СТАРЧЕНКО

**ОБ АКТИВНОМ КОМПОНЕНТЕ  
КОБАЛЬТМОЛИБДЕНТЕЛЛУРОКИСНОГО КАТАЛИЗАТОРА  
ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА В АКРИЛОВУЮ КИСЛОТУ**

Эффективными катализаторами одностадийного окисления пропилена в акриловую кислоту являются многокомпонентные окисные системы. В состав многих катализаторов, предлагаемых в патентной литературе (<sup>1, 2</sup>), входят окисные соединения молибдена, кобальта и теллура. Целью нашего исследования было установление путей протекания реакции окисления пропилена на кобальтмолибдентеллурокисном катализаторе и роли компонентов, составляющих этот катализатор. Стехиометрический молибдат кобальта был получен соосаждением из парамолибдата аммония и азотнокислого кобальта при pH 5,5 и температуре 70°. Кобальтмолибден-теллурокисный катализатор получали смешением стехиометрического молибдата кобальта с соответствующим количеством раствора парамолибдата аммония и двуокиси теллура. Молибдентеллуровый образец готовили упариванием суспензии парамолибдата аммония и двуокиси теллура. Трехокись молибдена получали разложением парамолибдата аммония. Двуокись теллура использовали препартивную марки х.ч. Все образцы проекаливались при температуре 430°.

В табл. 1 приведены поверхности и фазовый состав полученных образцов. В соответствии с данными рентгенографического анализа, бинарный молибдентеллурокисный образец представляет собой твердый раствор окиси теллура в трехокиси молибдена, нормальный молибдат кобальта — D-фазу (<sup>3</sup>), кобальтмолибдентеллурокисный катализатор — смесь D-фазы и фазы твердого раствора окисла теллура в трехокиси молибдена.

Исследования каталитической активности в реакциях окисления пропилена и акролеина проводились в проточно-циркуляционных установках с хроматографическим анализом реакционной смеси. Состав исходной смеси в реакции окисления пропилена во всех опытах поддерживался постоянным: 8% пропилена, 16% кислорода, 40% паров воды, 26% азота. При исследовании реакции окисления акролеина исходную концентрацию акролеина варьировали от 0,5 до 5 об.%, концентрации кислорода и воды во всех опытах оставались постоянными и равными соответственно 10—12 и 40%, остальную часть реакционной смеси составлял азот.

На кобальтмолибдентеллурокисном катализаторе при всех исследованных температурах (360, 390, 410°) продуктами реакции окисления пропилена являются акролеин, акриловая кислота, окись и двуокись углерода

Таблица 1

Образец	Поверхность, м <sup>2</sup> /г	Фазовый состав
CoMoO <sub>4</sub>	11,7	η-Молибдат кобальта CoMoO <sub>4</sub> (D-фаза)
CoMoTeO	3,5	η-Молибдат кобальта CoMoO <sub>4</sub> (D-фаза), тв. раствор TeO <sub>2</sub> в MoO <sub>3</sub>
Mo — TeO	3,6	Тв. раствор TeO <sub>2</sub> в MoO <sub>3</sub>
MoO <sub>3</sub>	4,2	MoO <sub>3</sub>
TeO <sub>2</sub>	0,3	TeO <sub>2</sub>

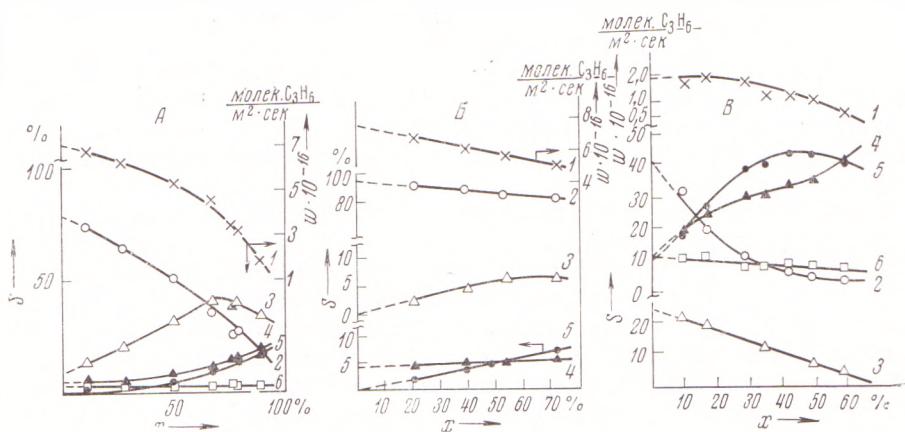


Рис. 1. Зависимость скорости расходования пропилена (1) и селективности по акролеину (2), акриловой кислоте (3), двуокиси углерода (4), окиси углерода (5) и уксусной кислоте (6) от степени превращения пропилена при 390°С на кобальтмolibдентеллуровом катализаторе (A), на молибдентеллуровом образце (B) и на стехиометрическом молибдате кобальта (C)

и небольшое количество уксусной кислоты. На рис. 1А приведены зависимости селективности по всем продуктам от степени превращения пропилена, полученные при 390°. С увеличением степени превращения селективность по акролеину падает (кривая 2), одновременно растет селективность по акриловой кислоте (кривая 3). Вид этих зависимостей свидетельствует о том, что акриловая кислота образуется в основном через стадию окисления акролеина. Экстраполяция кривых к нулевой степени превращения дает долю образования продуктов по параллельному пути, т.е. непосредственно из пропилена. Эта доля при температуре 390° составляет для акролеина 78%, акриловой кислоты 10%, уксусной кислоты 4%, суммы продуктов глубокого окисления 8%. Уксусная кислота получается только по параллельному пути, об этом свидетельствует и отсутствие ее в продуктах реакции окисления акролеина. Изменение температуры опыта не влияет на схему протекания реакции, лишь незначительно изменения вклад параллельного образования продуктов реакции. Так, доля параллельного образования акриловой кислоты при 360° составляет ~6%, при 410° — ~12%. Таким образом, акриловая кислота на кобальтмolibдентеллуровом катализаторе при окислении пропилена образуется в основном через стадию доокисления акролеина, что согласуется с данными для других сложных окисных катализаторов (4).

Исходя из схемы протекания реакции, естественно было предположить, что разные пути образования акриловой кислоты осуществляются на разных активных компонентах. Чтобы проверить это предположение в реакциях окисления пропилена и акролеина нами были исследованы стехиометрический молибдат кобальта, молибдентеллуровый образец с соотношением  $\text{MoO}_3 : \text{TeO}_2$ , соответствующим таковому в кобальтмolibдентеллурокисном катализаторе, и индивидуальные окислы  $\text{MoO}_3$  и  $\text{TeO}_2$ .

$\text{MoO}_3$  в отношении реакции окисления пропилена малоактивна и малоселективна. При 390° скорость реакции общего превращения пропилена на ней при  $x=8\%$  составляет лишь  $1 \cdot 10^{15}$  молекул  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{м}^2 \cdot \text{сек}$ , селективность по акролеину 36%. Двуокись теллура в этой реакции неактивна вплоть до температуры 450°. Бинарный молибдентеллуровый образец реакции окисления пропилена обладает высокой активностью. Основным продуктом мягкого окисления на нем является акролеин, селективность по нему при изменении степеней превращения от 0 до 80% составляет 95—80% (рис. 1Б); акриловой кислоты образуется немного при доокислении акролеина.

На рис. 1В приведены зависимости скорости расходования пропилена и селективности по акролеину, акриловой и уксусной кислотам, а также по окиси и двуокиси углерода в реакции окисления пропилена для стехиометрического молибдата кобальта. Основными продуктами реакции на этом образце являются окись и двуокись углерода. Продукты мягкого окисления — акролеин, акриловая и уксусная кислоты получаются в небольших количествах.

В табл. 2 приведены скорости реакции образования акролеина ( $w_{акр}$ ) и акриловой кислоты ( $w_{ак}$ ), экстраполированные к нулевой степени превращения пропилена для окисных молибдентеллурового, кобальтмолибдентеллурового и кобальтмолибденового образцов при 390°. Скорости образования акролеина на кобальтмолибдентеллуровом и молибдентеллуровом образцах сопоставимы, на кобальтмолибденовом образце эта скорость значительно меньше. Образование акриловой кислоты из пропилена на молибдате кобальта и на сложном катализаторе происходит с равными скоростями.

Таблица 2

Образец	$w_{акр}$	$w_{ак}$	Т-ра реакции, °C	$\tau$ , сек	$S_{акр}$ , %	$w_{ак} \cdot 10^{-5}$ , молек. $C_3H_6/M^2 \cdot сек$	
	$w \cdot 10^{-15}$ , молек. $C_3H_6/M^2 \cdot сек$					a	b
Mo—Te—O	70	0	360	1,6	0,95	6,7	6,2
Co—Mo—Te—O	55	6,0	360	4,6	2,35	8,7	7,5
CoMoO <sub>4</sub>	8	5,5	390	1,6	1,15	13,5	9,5

Таблица 3

	Т-ра реакции, °C	$\tau$ , сек	$S_{акр}$ , %	$w_{ак} \cdot 10^{-5}$ , молек. $C_3H_6/M^2 \cdot сек$	
				a	b
Mo—Te—O	360	1,6	0,95	6,7	6,2
Co—Mo—Te—O	360	4,6	2,35	8,7	7,5
CoMoO <sub>4</sub>	390	1,6	1,15	13,5	9,5

В реакции окисления акролеина ни трехокись молибдена, ни двуокись теллура, ни бинарный молибдентеллуровый образец в интервале температур 360—410° активностью не обладают. Стхиометрический молибдат кобальта при 360 и 390° имеет значительную активность. Основным продуктом окисления акролеина на нем является акриловая кислота.

В табл. 3 приведены скорости образования акриловой кислоты на молибдате кобальта в реакции окисления акролеина (а) и на кобальтмолибдентеллуровом катализаторе в реакции окисления пропилена (б) при 360 и 390° при равных стационарных концентрациях акролеина и равных временах контакта.

Из данных, приведенных в табл. 2 и 3, следует, что окисление пропилена в акролеин происходит на молибдентеллуровой составляющей сложного кобальтмолибдентеллурового катализатора. Образование акриловой кислоты из пропилена по параллельному пути и при доокислении акролеина имеет место на D-фазе молибдата кобальта.

Таким образом, молибдентеллурокисный катализатор прямого окисления пропилена в акриловую кислоту состоит из двух активных компонентов — твердого раствора окиси теллура в трехокиси молибдена и молибдата кобальта; первый из них ведет окисление пропилена в акролеин, на втором компоненте происходит окисление акролеина и пропилена в акриловую кислоту.

Институт катализа  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
Новосибирск

Поступило  
24 IX 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Пат. США № 3641138, Бельг. пат. № 658503, Бельг. пат. № 705498; Франц. пат. № 1335423, Франц. пат. № 1425871, Англ. пат. № 971666, Англ. пат. № 1035147, Англ. пат. № 1036375, Яп. пат. № 9805/67. <sup>2</sup> Г. К. Боресков, Т. В. Андрушкевич и др., Авт. свид. № 395357, Бюлл. изобр., № 35 (1973). <sup>3</sup> Л. М. Плясова, В. И. Жарков и др., Неорганические материалы, т. 9, № 3, 519 (1973). <sup>4</sup> И. М. Барышевская, К. М. Холявенко, М. Л. Рубаник, в кн. Катализ и катализаторы, т. 6, Киев, 1970, стр. 53.