

В.М. Жизневський, В.В. Івасів, С.В. Шибанов, В.В. Кочубей
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ГАЗОФАЗНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ КАРБОНІЛЬНИХ СПОЛУК

© Жизневський В.М., Івасів В.В., Шибанов С.В., Кочубей В.В., 2006

Досліджено адсорбційні властивості, кислотність та основність поверхні твердих каталізаторів на основі гідрофосфату натрію та карбонатів лужних металів. Визначено фазовий склад $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-Cs}_2\text{CO}_3$ каталітичних систем. Встановлено взаємозв'язок між фізико-хімічними та каталітичними властивостями каталізаторів.

Adsorption properties, acidity and basicity of surface of the solid catalysts based on sodium hydrophosphate and carbonates of alkaline metals have been investigated. Phase composition of $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-Cs}_2\text{CO}_3$ catalytic systems has been determined. Relations between physical-chemical and catalytic properties of the catalysts have been found.

Постановка проблеми. Метилвінілкетон (МВК) є цінним напівпродуктом, що використовується для виробництва багатьох полімерних матеріалів та у низці важливих органічних синтезів. Перспективним методом одержання МВК є конденсація ацетону (АЦ) з формальдегідом (ФА) у газовій фазі на твердих каталізаторах [1]. Високу ефективність у цьому процесі проявляють каталітичні системи на основі суміші гідрофосфату натрію з карбонатами лужних металів, нанесених на силікагель в кількості 10 % мас. [2]. Однак механізм каталітичної дії твердих каталізаторів у реакціях газозфазної альдольної конденсації є маловивченим порівняно з рідинно-фазними процесами, що ускладнює пошук нових ефективних каталізаторів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Як показано у [3, 4], при газозфазній конденсації формальдегіду з ацетальдегідом на різних сумішах оксидів селективність процесу визначається балансом кислотних та основних властивостей каталізатора. Утворення акролеїну відбувається виключно на слабких кислотних активних центрах, тоді як конденсація двох молекул ацетальдегіду з утворенням кротонового альдегіду відбувається на основних активних центрах. Сильні кислотні центри роблять значний внесок у коксування, проте незначний – в альдольну конденсацію [5]. При альдольній конденсації ацетону в газовій фазі на основних центрах утворюється ізофорон, тоді як на кислотних – мезитилен [6]. Отже, каталітичні властивості твердих каталізаторів визначається фізико-хімічними властивостями їх поверхні.

Мета. Метою роботи є дослідження фізико-хімічних властивостей твердих двокомпонентних каталізаторів та їхнього впливу на активність та селективність під час газозфазної конденсації АЦ з ФА в МВК.

Склад, питому поверхню та каталітичні властивості досліджених каталізаторів наведено в табл. 1. Видно, що найефективнішими є каталітичні системи, які містять карбонат цезію. Питому поверхню визначали методом теплової десорбції аргону. Каталітичні системи $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3$ мають найменшу питому поверхню (67–70 м²/г). Зі збільшенням атомної маси лужного металу, який входить до складу карбонату, питома поверхня зростає, і для систем $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-Cs}_2\text{CO}_3$ становить 75–87 м²/г. Видно, що при підвищенні вмісту карбонатів лужних металів питома поверхня каталізаторів зростає, що можна пояснити утворенням дисперснішої системи. Найбільший вплив на питому поверхню має Cs_2CO_3 – при збільшенні його вмісту в каталізаторі від 20 % мас. до 80 % мас. питома поверхня зростає на 12,1 м²/г, тоді як для K_2CO_3 це значення становить 10,1 м²/г, для Na_2CO_3 – 6,4 м²/г, а для Li_2CO_3 – 3,1 м²/г. Максимальну питому поверхню

мають каталізатори K₁₃ і K₁₄ (87,4 та 86,0 м²/г відповідно), на цих самих каталізаторах досягається і найвища конверсія реагентів.

Таблиця 1

Конденсація формальдегіду з ацетоном у метилвінілкетон на твердих двокомпонентних каталізаторах (T = 553 К, τ_к = 7,5 с)

Позначення	Каталізатор (масове співвідношення)	S _{питт} , м ² /г	Конверсія ацетону, %	Селективність, %		Вихід МВК за ацетоном, %
				МВК	Оцтова кислота	
K ₁	Na ₂ HPO ₄ :Li ₂ CO ₃ (1:4)	70,4	5,0	84,4	15,6	4,2
K ₂	Na ₂ HPO ₄ :Li ₂ CO ₃ (2:3)	69,6	6,9	87,7	12,3	6,1
K ₃	Na ₂ HPO ₄ :Li ₂ CO ₃ (3:2)	68,7	11,3	90,0	10,0	10,2
K ₄	Na ₂ HPO ₄ :Li ₂ CO ₃ (4:1)	67,3	8,5	92,3	7,7	7,8
K ₅	Na ₂ HPO ₄ :Na ₂ CO ₃ (1:4)	75,8	14,8	90,5	9,5	13,4
K ₆	Na ₂ HPO ₄ :Na ₂ CO ₃ (2:3)	75,1	28,3	94,1	5,9	26,7
K ₇	Na ₂ HPO ₄ :Na ₂ CO ₃ (3:2)	73,2	45,4	98,1	1,9	44,5
K ₈	Na ₂ HPO ₄ :Na ₂ CO ₃ (4:1)	69,4	40,7	97,3	2,7	39,6
K ₉	Na ₂ HPO ₄ :K ₂ CO ₃ (1:4)	82,1	10,1	88,9	11,1	9,0
K ₁₀	Na ₂ HPO ₄ :K ₂ CO ₃ (2:3)	80,8	15,4	92,1	7,9	14,2
K ₁₁	Na ₂ HPO ₄ :K ₂ CO ₃ (3:2)	77,4	28,7	94,6	5,4	27,2
K ₁₂	Na ₂ HPO ₄ :K ₂ CO ₃ (4:1)	72,0	24,4	94,2	5,8	23,0
K ₁₃	Na ₂ HPO ₄ :Cs ₂ CO ₃ (1:4)	87,4	46,4	99,0	1,0	46,0
K ₁₄	Na ₂ HPO ₄ :Cs ₂ CO ₃ (2:3)	86,0	60,0	98,8	1,2	59,3
K ₁₅	Na ₂ HPO ₄ :Cs ₂ CO ₃ (3:2)	82,6	32,3	96,4	3,6	31,1
K ₁₆	Na ₂ HPO ₄ :Cs ₂ CO ₃ (4:1)	75,3	25,0	90,4	9,6	22,6

Примітка: S_{питт} – питома поверхня.

Визначення основності та кислотності поверхні досліджених каталізаторів здійснювали методом імпульсної хроматографічної адсорбції та температурно-програмованої десорбції [7]. Отримані результати наведено в табл. 2. Як видно з цих даних, залежність поверхневої основності від концентрації карбонату в активній масі каталізатора має максимум. Для систем Na₂HPO₄–Li₂CO₃, Na₂HPO₄–Na₂CO₃, Na₂HPO₄–K₂CO₃ найвища основність спостерігається при вмісті карбонату 40 % мас., а для системи Na₂HPO₄–Cs₂CO₃ — при 60 % мас. Найменшу поверхневу основність мають каталізатори, які містять Li₂CO₃, а найбільшу – ті, які містять Cs₂CO₃. Тобто чим більшу основність має другий компонент каталізатора, тим більша основність готового каталізатора. Якщо порівняти силу основних центрів за енергією активації десорбції, то найсильніші центри мають каталізатори з добавкою Cs₂CO₃, і оскільки реакція альдольної конденсації відбувається на основних центрах, то ці каталізатори активніші.

Поверхнева кислотність зростає зі збільшенням вмісту карбонатів лужних металів. Найбільшу кислотність мають каталітичні системи, які містять Li₂CO₃. В системах, які містять карбонати Na, K, Cs, поверхнева кислотність послідовно знижується. Сила кислотних центрів зі збільшенням вмісту карбонату в каталізаторі для систем Na₂HPO₄–Li₂CO₃ збільшується, для систем Na₂HPO₄–Na₂CO₃ практично не змінюється, а для систем Na₂HPO₄–K₂CO₃ і Na₂HPO₄–Cs₂CO₃ зменшується. Це добре узгоджується зі зменшенням кислотності в ряду Li⁺–Na⁺–K⁺–Cs⁺, тобто в ряду зменшення кислотності добавки.

Порівнявши дані, наведені в табл. 1 та 2, можна побачити, що кількість та сила основних центрів каталізаторів, яку оцінювали за енергією активації десорбції ОК, корелюють з їхньою активністю – чим вища поверхнева основність та сила основних центрів, тим активнішими є каталізатори за конверсією реагентів, за винятком каталізаторів, які містять K₂CO₃. Останній факт можна пояснити низькою адсорбцією реагентів на поверхні Na₂HPO₄–K₂CO₃ каталізаторів (табл. 3). Збільшення сили кислотних центрів каталізаторів супроводжується зниженням селективності утворення МВК та, відповідно, підвищенням селективності за ОК. Очевидно, на сильних кислотних

центрах може відбуватися незворотна хемосорбція реагентів з їхнім розкладом. Оптимальний каталізатор K_{14} ($\text{Na}_2\text{HPO}_4:\text{Cs}_2\text{CO}_3 = 2:3$) має найвищу поверхневу основність та силу основних центрів, а також найменше значення енергії активації десорбції NH_3 . Отже, можна зробити висновок, що альдольна конденсація відбувається на основних центрах поверхні каталізатора, а утворення ОК відбувається на сильних кислотних центрах. Отже, добавка Cs_2CO_3 до Na_2HPO_4 каталізатора збільшує поверхневу основність та силу основних центрів, що сприяє підвищенню конверсії реагентів, а також зменшує поверхневу кислотність і силу кислотних центрів, внаслідок чого підвищується селективність утворення МВК.

Таблиця 2

Параметри термодесорбції CH_3COOH , NH_3 , АЦ та ФА з поверхні каталізаторів (термодесорбція 12 К/хв; $T_{\text{ад}} = 343$ К)

Ката- лізатор	Поглинуто ОК, мкмоль/м ²	$E_{\text{д ОК}}$, кДж/моль	Поглинуто NH_3 , мкмоль/м ²	$E_{\text{д NH}_3}$, кДж/моль	Поглинуто АЦ, мкмоль/м ²	$E_{\text{д АЦ}}$, кДж/моль	Поглинуто ФА, мкмоль/м ²	$E_{\text{д ФА}}$, кДж/моль
K_1	0,29	123	0,52	81	0,19	85	0,08	46
K_2	0,46	128	0,49	77	0,31	98	0,10	56
K_3	0,59	127	0,47	73	0,44	119	0,13	64
K_4	0,49	116	0,40	67	0,35	113	0,12	58
K_5	0,79	141	0,50	65	0,59	119	0,13	69
K_6	0,83	147	0,48	63	0,67	126	0,14	75
K_7	0,97	150	0,46	64	0,72	128	0,17	77
K_8	0,66	132	0,38	62	0,49	118	0,14	68
K_9	1,06	167	0,48	47	0,85	98	0,16	59
K_{10}	1,18	172	0,47	52	0,95	110	0,18	67
K_{11}	1,28	174	0,43	54	0,99	123	0,20	72
K_{12}	0,86	149	0,37	57	0,64	115	0,16	61
K_{13}	2,19	192	0,45	34	1,33	137	0,25	80
K_{14}	2,27	203	0,42	39	1,47	141	0,26	85
K_{15}	1,91	190	0,38	42	1,27	134	0,23	82
K_{16}	1,31	162	0,33	50	0,75	121	0,19	73

Примітка: $E_{\text{д}}$ – енергія активації десорбції.

З табл. 3 видно, що АЦ досить добре адсорбується на поверхні каталізаторів, і кількість хемосорбованого АЦ загалом корелює з активністю каталізаторів та виходом МВК; ФА адсорбується порівняно слабо. Це дає змогу припустити, що на першій стадії альдольної конденсації відбувається хемосорбція молекули АЦ на основному центрі каталізатора, а на другій стадії утворений активний комплекс атакує молекула ФА з утворенням 3-кетобутанолу.

Щоб визначити фазовий склад оптимальних каталізаторів, було здійснено ІЧ-спектроскопічні дослідження $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{--Cs}_2\text{CO}_3$ каталітичних систем, а також Cs_2CO_3 та Na_2HPO_4 каталізаторів. В Na_2HPO_4 каталізаторі гідрофосфат натрію практично повністю перетворюється на дифосфат натрію. В спектрі каталізатора K_{16} (20 % мас. Cs_2CO_3) спостерігається зменшення інтенсивності смуг поглинання дифосфату натрію, також з'являються малоінтенсивні смуги при 1000 та 550 cm^{-1} . Зі збільшенням вмісту Cs_2CO_3 в каталізаторі інтенсивність цих смуг збільшується і досягає максимального значення у спектрі оптимального каталізатора K_{14} (60 % мас. Cs_2CO_3), а характерні для $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ смуги у спектрі цього каталізатора зникають зовсім. Цей факт можна пояснити тим, що при термічній обробці суміші карбонату цезію та гідрофосфату натрію відбувається утворення нової сполуки. Враховуючи, що інтенсивність смуг поглинання цієї сполуки корелює з активністю та основністю каталізаторів, можна зробити висновок, що вона є основною активною фазою $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{--Cs}_2\text{CO}_3$ каталізаторів. При термографічних дослідженнях при програмованому нагріванні хімічних сполук, із яких готували каталізатор (Na_2HPO_4 , Cs_2CO_3) на дериватограмі спостерігається ендотермічний пік у температурних межах 733–763 К, характерний для фазового перетворення

дифосфатів лужних металів. Максимальний ендоефект відповідає оптимальному каталізаторові, найселективнішому та найактивнішому у процесах газофазної конденсації формальдегіду з карбонільними сполуками. Оскільки, згідно з результатами ІЧ-спектроскопії, дифосфат натрію в оптимальному каталізаторі відсутній, можна припустити, що активною фазою є подвійний дифосфат натрію-цезію $\text{Na}_2\text{Cs}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-II}$.

Висновки. Отже, виконані дослідження показали, що реакція альдольної конденсації в газовій фазі відбувається на основних активних центрах поверхні каталізатора, а побічні реакції піролізу – на кислотних активних центрах. Значна активність оптимального $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-Cs}_2\text{CO}_3$ каталізатора зумовлена його високою основністю, а висока селективність за цільовим продуктом – низькою кислотністю. В процесі приготування каталізатора відбувається хімічна взаємодія його компонентів з утворенням активної фази $\text{Na}_2\text{Cs}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-II}$.

1. Івасів В.В., Жизневський В.М. Бінарні каталізатори. Газофазна конденсація ацетону з формальдегідом // *Хімічна промисловість України*. – 2005. – № 1. – С. 34-36. 2. Жизневський В.М., Івасів В.В., Шибанов С.В. Дослідження ефективності гетерогенних каталітичних систем у процесі газофазової конденсації ацетону з формальдегідом у метилвінілкетон // *Доповіді НАН України*. – 2005. – № 2. – С. 123-125. 3. Dumitriu E., Hulea V., Chelaru C., Catrinescu C., Tichit D., Durand R. Influence of the acid-base properties of solid catalysts derived from hydrotalcite-like compounds on the condensation of formaldehyde and acetaldehyde // *Applied Catalysis A: General*. – 1999. – Vol. 178, № 2. – P. 145-157. 4. Azzouz A., Messad D., Nistor D., Catrinescu C., Zvolinschi A., Asaftei S. Vapor phase aldol condensation over fully ion-exchanged montmorillonite-rich catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – Vol. 241, № 1-2. – P. 1-13. 5. Ji W., Chen Y., Kung H.H. Vapor phase aldol condensation of acetaldehyde on metal oxide catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 1997. – Vol. 161, № 1-2. – P. 93-104. 6. Bej S.K., Thompson L.T. Acetone condensation over molybdenum nitride and carbide catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – Vol. 264, № 2. – P. 141-150. 7. Шибанов С.В. Парофазне одержання метилвінілкетону на гетерогенних каталізаторах: автореферат дис. ... канд. техн. наук: 05.17.04. Львів, 1997.

УДК 547.71.07

О.І. Макота, Ю.Б. Трач

Національний університет “Львівська політехніка”
кафедра загальної хімії

ГІДРОПЕРОКСИДНЕ ЕПОКСИДУВАННЯ ОКТЕНУ-1 У ПРИСУТНОСТІ СПЛУК МОЛІБДЕНУ

© Макота О.І., Трач Ю.Б., 2006

Досліджено вплив лігандного оточення молібдену на каталітичну активність його сполук в реакції епоксидування октену-1 гідропероксидом третбутилу та розкладу гідропероксиду. Показано, що найефективнішим у епоксидуванні є MoB_2 , а у розкладі гідропероксиду – MoS_2 .

The influence of molybdenum ligand environment on catalytic activity of its compounds in epoxidation reaction of octene-1 by tert-butyl hydroperoxide and hydroperoxide decomposition was investigated. It was shown that MoB_2 was the most effective in the epoxidation process, MoS_2 – in the decomposition process.

Постановка проблеми. Однією з важливих реакцій органічної хімії є реакція епоксидування ненасичених сполук, в результаті якої утворюються епоксиди, які широко використовуються в промисловості та є цінними напівпродуктами для органічного синтезу. Тому актуальним є