

ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯ В ПРЕВРАЩЕНИЯХ ИЗОБУТАНОЛА И ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ С₆-ОЛЕФИНОВ

© 2000 г. С. М. Зульфугарова, М. К. Муншиева, Д. Б. Тагиев

Институт неорганической и физической химии АН Азерб. респ., Баку

Поступила в редакцию 26.10.98 г.

Изучены каталитические свойства PMo-, PMoV-, PW-, PWV-, SiW-гетерополикислот (ГПК) 12-го ряда и их соединений в окислительном превращении ряда: изобутанол, изомаляный альдегид, изомаляная кислота, а также в олигомеризации С₆-олефинов. Обнаружена высокая активность цезиевых солей ГПК в окислительном превращении изомаляной кислоты в метакриловую кислоту по сравнению с исходными ГПК. Проведено сопоставление активности массивных и нанесенных ГПК в олигомеризации гексенов. Методом ИК-спектроскопии исследованы кислотные свойства нанесенной на силихром фосфорвольфрамванадиевой гетерополикислоты и установлена роль брэнстедовских кислотных центров и олигомеризации олефинов.

В последние годы вопросы экологии и охраны окружающей среды приобрели первостепенное значение, в связи с чем предъявляются более повышенные требования к химическим процессам и катализаторам.

Ввиду особенностей строения, ГПК значительно превосходят по силе многие неорганические кислоты (H₂SO₄, HCl) и некоторые традиционные кислотные катализаторы, что позволяет им проводить процессы в более мягких условиях. Кроме того, они не вступают в побочные реакции с органическими реагентами, характерные для некоторых кислот, например хлорирование, сульфирование.

Гетерополисоединения являются в то же время и довольно сильными окислителями и наряду с такими катализаторами окисления спиртов, альдегидов, кислот, как металлы, оксиды и сложные смеси переходных металлов (MoO₃ · V₂O₅, Co₂O₃ · MoO₃, V₂O₅ · TiO₂, CoO · WO₃ и др.) [1], уже успешно применяются в промышленных процессах. Так, в Японии разработан и введен в действие процесс получения метакриловой кислоты окислением метакролеина в присутствии молибденовых гетерополикислот [2].

Таким образом, широкий диапазон возможностей ГПК и их соединений, позволяет использовать их как гомогенные и гетерогенные катализаторы кислотного типа и реакций окисления. Цель настоящей работы – исследование каталитических свойств ГПК 12-го ряда и их соединений в окислительном превращении ряда: изобутанол (ИБ), изомаляный альдегид (ИМА), изомаляная кислота (ИМК), а также в олигомеризации С₆-олефинов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГПК и их соединения были синтезированы по методикам, описанным в работах [2, 3]. Для идентификации полученных соединений использовали метод ИК-спектроскопии: полосы поглощения с максимумами при 1060, 970, 870 и 790 см⁻¹ характеризовали ячейку Кеггина. Гетерополикислоты исследовали как в индивидуальном состоянии, так и на носителе. В качестве носителя применяли силикагель с удельной поверхностью 300 м²/г и силихром С-120 (S = 120 м²/г), а также цеолит НЦВМ (SiO₂/Al₂O₃ = 33).

Реакцию окислительного превращения ИБ, ИМА и ИМК исследовали на проточной установке в интервале температур 250–460°C, мольном отношении сырье : O₂ от 1 : 1 до 1 : 4 и объемной скорости 2–3 ч⁻¹. Жидкие продукты реакции анализировали на хроматографе ЛХМ-80 с использованием колонки, заполненной поропаком Q, а газообразные продукты идентифицировали на колонке, заполненной ИНЗ-600 с нанесенным эфиром триэтиленгликоля и *n*-маляной кислоты.

Для олигомеризации олефинов использовали С₆-олефины состава (%): 2-метилпентены – 75, остальные изомеры – 25, с температурой кипения 65–72°C. Реакцию проводили в стеклянной колбе с обратным холодильником при атмосферном давлении и температуре кипения исходных олефинов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование PMo-, PW-, PMoV- и PWV-кислот и их некоторых солей при окислении ИБ, ИМА и ИМК позволило установить приведенные ниже закономерности.

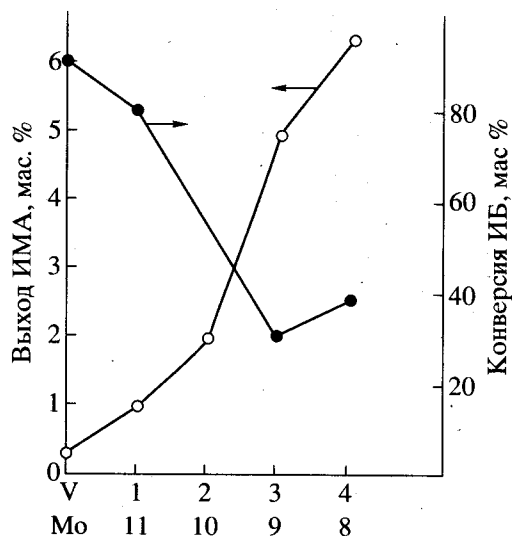


Рис. 1. Зависимость конверсии изобутилового спирта и выхода изомаляного альдегида от степени замещения молибдена атомами ванадия на катализаторе 30% $H_3PMo_{12-n}V_nO_{40}/SiO_2$, где $n = 0, 1, 2, 3, 4$.

Фосформолибденовая кислота практически не проявляет активности при окислении ИБ в ИМА. На этом катализаторе происходит, главным образом, глубокое окисление, образуются также ацетон, метилэтилкетон, уксусная кислота. Замещение молибдена на атомы ванадия в исходной фосформолибденовой кислоте приводит к уменьшению общей конверсии изобутанола и незначительному увеличению выхода изомаляного альдегида (рис. 1).

При окислении ИМА в ИМК фосфорвольфрамовая кислота проявляет более высокую активность по сравнению с фосформолибденовой кислотой (табл. 1). На катализаторе $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ выход изомаляной кислоты составляет 14 мас. %. Замещение двух атомов вольфрама на ванадий приводит к увеличению выхода ИМК до 38 мас. %. Замещение вольфрама атомами молибдена или кремния, напротив, уменьшает выход изомаляной кислоты.

При окислении изомаляной кислоты каких-либо существенных результатов на исследованных ГПК достичь не удалось.

Таблица 1. Окислительное превращение изомаляного альдегида

Катализаторы 30% ГПК/SiO ₂	Выход ИМК, мас. %
$H_3PW_{12}O_{40}$	14
$H_5PW_{10}V_2O_{40}$	38
$H_3PW_6Mo_6O_{40}$	5
$H_4SiMo_{12}O_{40}$	2

Из литературы известно, что модифицирование ГПК катионами больших радиусов приводит к расширению каналов между отдельными гетерополианионами и при этом образуются стабильные структуры [4].

Исследование цезиевых солей PMo -, $PMoV$ - и PWV -кислот действительно показало их более высокую активность в окислении ИМК в метакриловую кислоту (МАК) по сравнению с исходными ГПК. Из результатов, представленных в табл. 2, следует, что цезиевая соль фосформолибденовой кислоты, не содержащая атомов ванадия, не активна в образовании метакриловой кислоты даже при высоких температурах (до $460^\circ C$), а замещение молибдена на атомы ванадия приводит к росту активности и селективности катализатора. При этом установлено, что наибольшая эффективность достигается при замещении одного атома молибдена на ванадий (выход МАК – 60 мас. % при селективности 80%). При увеличении степени замещения молибдена на ванадий показатели процесса несколько ухудшаются.

На катализаторе $CsH_2PW_{12}O_{40}$ образуется до 22 мас. % метакриловой кислоты, а замещение вольфрама на ванадий не способствует увеличению ни конверсии ИМК в МАК, ни селективности катализатора. Замещение всех трех ионов H^+ в молекуле фосфорвольфрамовой кислоты на катионы CS^+ практически подавляет активность катализатора в образовании МАК, в качестве продуктов реакции образуются, в основном, ацетон, уксусная кислота, CO_2 и C_3H_6 .

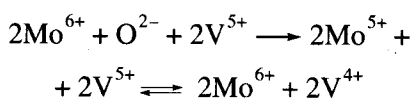
Введение меди в качестве компонента в фосформолибденванадиевую кислоту проводилось как путем взаимодействия ее соли с исходной гетерополикислотой, так и путем введения CuO в исходную смесь соединений Mo , V и P , которую сначала подвергали гидротермальной обработке в течение 5–6 ч, а затем упаривали, сушили, прокачивали и получали катализатор состава $Mo_{10}VPCu_{0.2}$ [5]. Из табл. 2 видно, что этот катализатор менее активен в окислении ИМК в МАК, но более селективен, чем катализатор $CuH_2PMo_{11}VO_{40}$.

Получение катализатора сложного состава путем включения в его состав различных элементов в одну стадию [6] ($P_2Mo_{12}V_{0.5}Cu_{0.2}Mg_{0.2}K_{0.5}Cr_{0.1}$) и исследование каталитических свойств показало его невысокую активность (при 400 – $420^\circ C$ образуется около 23 мас. % МАК). Модифицирование этого катализатора азотнокислым раствором цезия почти втрое повышает начальную активность. По-видимому, введение катионов цезия в состав катализаторов изменяет не только их кис-

Таблица 2. Активность катализаторов в окислительном превращении изомасляной кислоты в метакриловую кислоту

Катализатор	t, °C	Конверсия ИМК, мас. %	Выход МАК, мас. %	Селективность, %
CsH ₂ PW ₁₂ O ₄₀	460	45	22	49
CsH ₄ PW ₁₀ V ₂ O ₄₀	460	36	11	30
Cs ₃ PW ₁₂ O ₄₀	460	40	—	—
CsH ₂ PMo ₁₂ O ₄₀	400	88	—	—
Cs ₂ H ₂ PMo ₁₁ VO ₄₀	400	75	60	80
Cs ₂ H ₃ PMo ₁₀ V ₂ O ₄₀	400	80	55	68
	380	32	10	31
Mo ₁₀ VPCu _{0.2}	440	32	16	50
	460	46	22	48
CuH ₂ PMo ₁₁ VO ₄₀	400	73	27	38
	460	69	31	41

лотно-основные свойства, но и структуру, вследствие чего активные центры O=Mo⁶⁺ становятся более доступными для реагентов:



В реакциях селективного окисления важная роль принадлежит адсорбированному кислороду: прочности его связи с катализатором и количеству реакционноспособного кислорода. Для выяснения этого вопроса исследовалась термодесорбция кислорода с поверхности различных ГПК. С этой целью адсорбцию кислорода осуществляли при давлении 1333–2666 Па в течение 20–30 мин и при температуре 300–450°C. После этого систему охлаждали до комнатной температуры и разогревали с линейной скоростью 15°C/мин до 500°C.

В термодесорбционном спектре кислорода катализаторов H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ и H₅PW₁₀V₂O₄₀/SiO₂ наблюдаются три пика с максимумами при температуре 120–160, 200–290 и 440–450°C. Замещение вольфрама на атомы ванадия приводит к некоторому смещению максимума температуры в сторону низких температур, что может свидетельствовать об ослаблении связи кислорода с катализатором. Отличаются также количества адсорбированного кислорода, соответствующие этим формам. Из данных, представленных в табл. 3, следует, что при замещении вольфрама атомами ванадия количество “низкотемпературного” кислорода уменьшается, а “высокотемпературного” кислорода, напротив, возрастает. Сравнение этих данных с результатами табл. 1 показывает, что при этом возрастает также ката-

литическая активность в селективном окислении изомасляного альдегида в изомасляную кислоту.

В олигомеризации C₆-олефинов наиболее активными оказались фосфорновольфрамовая и кремнийвольфрамовая гетерополикислоты. При этом димеризация C₆-олефинов проходит почти со 100%-ной селективностью, конверсия олефинов составляет 60–70 мас. %. Фосформолибденовая ГПК значительно менее активна (табл. 4), таким образом ряд кислотности ГПК 12-го ряда H₃PW₁₂O₄₀ ≥ H₄SiW₁₂O₄₀ > H₃PMo₁₂O₄₀ совпадает с рядом активности этих кислот при олигомеризации гексенов.

Если в реакциях окисления были использованы, главным образом, ГПК на носителе, то в олигомеризации C₆-олефинов объектом исследования были ГПК как массивные, так и нанесенные, причем для возможности корректных сравнений количества активной массы в обоих случаях были приблизительно одинаковые (табл. 4).

Как видно из табл. 4, характер зависимости конверсии олефинов от количества катализатора в исследуемом интервале одинаков для массивных и нанесенных на силахром ГПК, то есть на-

Таблица 3. Термодесорбция кислорода на ГПК

Образец	Температура максимума, t, °C	Количество десорбированного кислорода, ммоль/г
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	160	1.04
	290	0.630
	440	0.554
H ₅ PW ₁₀ V ₂ O ₄₀ /SiO ₂	120	0.545
	200	0.668
	440	0.682

Таблица 4. Конверсия C_6 -олефинов на гетерополиоксиды

Номер образца	Катализатор	Количество ГПК, г	Конверсия C_6 -олефинов, мас. %	Выход продуктов, мас. %		
				димеры	тримеры и выше	ароматические
1	$H_3PW_{12}O_{40}$	0.8	55.0	100.0	—	—
		1.0	61.2	100.0	—	—
2	25% $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ 30% $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$	0.5	56.0	68.6	5.7	25.7
		1.0	63.0	72.2	5.6	22.2
3	$H_5PW_{10}V_2O_{40}$	0.15	24.0	83.3	16.7	—
		0.50	47.0	87.0	13.0	—
		1.0	65.0	88.5	11.5	—
4	8% $H_5PW_{10}V_2O_{40}/SiO_2$ 30% $H_5PW_{10}V_2O_{40}/SiO_2$	0.15	24.0	83.3	16.7	—
		0.46	47.0	86.8	13.2	—
		0.92	65.0	88.5	11.5	—
5	$H_4SiW_{12}O_{40}$	0.5	60.5	93.0	6.1	0.9
		1.0	69.0	94.0	4.5	1.5
6	25% $H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$ 30% $H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$	0.5	60.5	93.0	6.2	0.8
		1.0	69.0	94.2	4.3	1.5
7	$H_3PMo_{12}O_{40}$	0.8	26.0	100.0	—	—
		1.0	29.0	100.0	—	—
8	$H_4PMo_{11}VO_{40}$	0.7	8.0	45.0	—	55.0
		1.0	14.0	50.0	—	50.0
9	$H_5PMo_{10}V_2O_{40}$	1.0	4.0	23.0	—	77.0
10	25% $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ 30% $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$	0.5	57.5	95.7	—	4.3
		1.0	77.0	95.4	—	4.6
11	25% $H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$ 30% $H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$	0.5	62.0	95.0	5.0	—
		1.0	68.5	94.9	4.4	0.7
12	25% $H_3PW_{10}V_2O_{40}/CaCO_3$	0.5	10.0	100.0	—	—
13	30% $H_3PW_{12}O_{40}/H_2C_2M$	1.0	41.0	90.0	—	10
14	30% $H_3PMo_{12}O_{40}/H_2C_2M$	1.0	3.0	90.0	—	10
15	$NH_4H_2PW_{12}O_{40}$	2.0	53.0	100.0	—	—

Примечание. В образцах 2, 4, 6 носитель — силихром С-120, в образцах 10, 11 — силикагель с удельной поверхностью 300 м²/г.

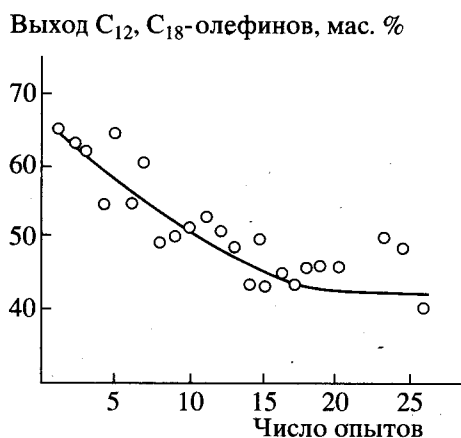


Рис. 2. Зависимость выхода C_{12}, C_{18} -олефинов на катализаторе 30% $H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$ от числа опытов (продолжительность одного опыта 1 ч).

несенные системы хорошо воспроизводят активность массивных катализаторов того же состава, а в случае нанесения $H_3PW_{12}O_{40}$ на силикагель конверсия возрастает до 77 мас. %.

Существенным и важным отличием нанесенных катализаторов от массивных в олигомеризации олефинов является падение активности массивных ГПК после 4–6 опытов и сохранение высокой каталитической активности соответствующих нанесенных ГПК даже после многократных опытов, то есть нанесение на SiO_2 стабилизирует активность гетерополиоксидов. В качестве примера на рис. 2 приведена зависимость выхода C_{12} -олефинов от продолжительности работы катализатора $H_4SiW_{12}O_{40}/$ силихром. Как видно из рис. 2, даже после 20–25 опытов сохраняется высокий уровень конверсии гексенов в C_{12}, C_{18} -олефины. Причем с единицы массы катализатора

(имеется в виду активный компонент – ГПК) за 26 ч его работы получается около 300 г олигомеров.

Кислотно-основные свойства поверхности имеют большое значение при выборе носителя для ГПК. Чистый силикагель не проявляет ни кислотных, ни основных свойств. ИК-спектры адсорбированного на силикагеле пиридина и аммиака показывают их физическую адсорбцию [7]. Гетерополиокислоты на силикагеле также не хемосорбируются. Они практически полностью смываются с силикагеля и содержание их в промывных водах соответствует количеству нанесенного на силикагель ГПК.

CaCO₃, обладающий основными свойствами, как и следует ожидать, подавляет бренstedовскую кислотность ГПК. Так, если конверсия C₆-олефинов в C₁₂-олефины на H₅PW₁₀V₂O₄₀ ГПК достигает 47 мас. %, то при нанесении ее на CaCO₃ выход C₁₂-олефинов составляет всего 10% (табл. 4).

В случае цеолитов согласно работе [8] привитие ГПК к поверхности может протекать по двум направлениям в зависимости от кислотности поверхности, то есть ГПК могут взаимодействовать с поверхностными ОН-группами цеолита (НУ, НМ) и поверхностными атомами водорода (НЦВК, НЦВМ); в первом случае прививается гетерополианион, а во втором – гетерополиокислота, причем в последнем случае кислотные свойства поверхности усиливаются. Исходя из вышесказанного H₃PmO₁₂O₄₀ и H₃PW₁₂O₄₀ были нанесены на НЦВМ. Активность в олигомеризации C₆-олефинов нанесенных на цеолит ГПК оказалась ниже, так на 30% H₃PW₁₂O₄₀/НЦВМ конверсия гексенов составила 41 мас. %, а на 30% H₃PmO₁₂O₄₀/НЦВМ – около 3 мас. % (табл. 4).

Как видно из табл. 4, однозамещенная аммониевая форма фосфорвольфрамовой ГПК NH₄H₂PW₁₂O₄₀ также проявляет высокую каталитическую активность в олигомеризации гексенов, конверсия составляет 53 мас. %, а после 10 опытов – 12–14 мас. %.

Изучение структуры и адсорбционных свойств солей одновалентных катионов ГПК: H₄SiW₁₂O₄₀, H₃PmO₁₂O₄₀, H₃PW₁₂O₄₀ показывает, что зависимость поверхности по БЭТ и объема микропор от размера катиона имеют максимумы для катиона NH₄⁺ и составляют 100–200 м²/г и 0.04–0.07 см³/г [9].

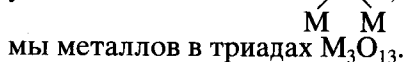
Таким образом, если ГПК характеризуются фактически отсутствием явной пористости, и реакция на них протекает, главным образом, на поверхности или в приповерхностных слоях, то при замещении Н⁺ на другие катионы происходит расширение пор и объемные кислотные центры становятся более доступными для реагирующих молекул, чем, возможно, и объясняется высокая

активность NH₄H₂PW₁₂O₄₀ в олигомеризации гексенов.

Изучение кислотности ГПК проводили методом ИК-спектроскопии по адсорбции пиридина. В качестве образцов была выбрана нанесенная на силихром H₅PW₁₀V₂O₄₀ ГПК до и после олигомеризации на ней гексенов, причем катализаторы не прокаливали при высоких температурах, а лишь проводили откачку при комнатной температуре и затем адсорбировали на них пиридин. В обоих случаях ввиду содержания значительного количества воды в составе ГПК в ИК-спектрах появлялась широкая полоса с максимумом поглощения в области 3500 см⁻¹, характеризующая ОН-группы [10]. При адсорбции пиридина наблюдалось резкое уменьшение поглощения в этой области, а при адсорбции пиридина при 20°С на обоих образцах наблюдалось образование ионов пиридиния, о чем свидетельствует появление полосы при 1540 см⁻¹. Показано, что откачка образцов при 120 и 200°С не приводит к изменению интенсивности полосы поглощения 1540 см⁻¹, что характеризует прочность связи иона пиридиния с поверхностью ГПК и силу бренstedовских центров.

При предварительной термической обработке катализатора при 140°С и последующей обработке пиридина в спектре появляется полоса 1450 см⁻¹, характеризующая льюсовские кислотные центры, причем она интенсивнее полосы 1540 см⁻¹, соответствующей бренstedовским кислотным центрам. После откачки пиридина из газовой фазы уменьшается интенсивность полосы при 1450 см⁻¹, а полоса при 1540 см⁻¹ остается без изменения, что характеризует прочность связи пиридина с бренstedовскими центрами. Роль бренstedовских центров гетерополиокислот в олигомеризации подтверждается опытами, в которых образцы катализаторов, предварительно прокаленные при 150, 200 и 250°С, были менее активны, чем образцы, не подвергнутые термической обработке.

Исходя из экспериментальных данных, свидетельствующих о том, что конверсия олефинов на нанесенных на SiO₂ ГПК почти соответствует конверсии на массивных ГПК, можно предположить, что как на массивных, так и на нанесенных гетерополиокислотах процесс олигомеризации протекает на внешней поверхности катализатора. Структура поверхностных кислотных центров массивных и нанесенных ГПК включает гидратированные протоны, которые, вероятнее всего, локализованы у атомов кислорода угловых мостиков



Таким образом, реакции на ГПК и их соединениях могут протекать как на внешней поверхности

катализаторов, так и в объеме; и модифицированием ГПК и нанесением их на различные носители можно повысить эффективность гетерополикислотных катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник нефтехимика. 2 тт. Л.: Химия, 1978.
2. Кожевников И.В. Успехи в области катализа гетерополикислотами // Успехи химии. 1987. № 9. С. 1417.
3. Никитина Е.А. Гетерополисоединения. М., 1961.
4. Староверова И.Н., Кутырев М.Ю., Хвцисиашвили Л.Г. Модифицирование фосфорномолибденой кислоты и ее соединений – катализаторов селективного окисления метилакролеина в метакриловую кислоту // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 3. С. 691.
5. Пат. 4320227 США // РЖХим. 1983. № 4П42П.
6. Заявка 61-33135 Япония // РЖХим. 1987. № 22НЗОП.
7. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973.
8. Ганелина Е.Ш., Боргояков В.А., Гаркун А.И. Привитие гетерополикислот к поверхности цеолитов // Журн. неорганической химии. 1989. № 11. С. 2897.
9. Mollat J.B., Gravey G.B. Zeolitic heteropoly oxometalates. Guidelines Master Prop. Zeolitic Syst. and Low Dimens.: NATO Adv. Res. Workshop. Chantilly. London. 1990. P. 193.
10. Паукиштис Е.А., Гончарова О.И., Юрьева Т.М., Юрченко Э.Н. Исследование кислотных свойств нанесенных гетерополисоединений молибдена методом ИКС // Кинетика и катализ. 1986. № 2. С. 463.