

В. В. Івасів, З. Г. Піх, В. М. Жизневський, Р. В. Небесний

**Фізико-хімічні властивості поверхні  
 $B_2O_3-P_2O_5-MeO_x/SiO_2$  каталізаторів та їх вплив  
на параметри процесу альдольної конденсації  
пропіонової кислоти з формальдегідом**

*(Представлено членом-кореспондентом НАН України С. Я. Кучмієм)*

*Досліджено вплив складу каталізаторів  $B_2O_3-P_2O_5-MeO_x/SiO_2$  на їх фізико-хімічні властивості. Визначено взаємозв'язок між фізико-хімічними та каталітичними властивостями каталізаторів у реакції конденсації пропіонової кислоти з формальдегідом у метакрилову кислоту в газовій фазі. Встановлено вплив площі питомої поверхні та поверхневої кислотності на конверсію пропіонової кислоти, а також вплив сили кислотних активних центрів каталізатора на селективність утворення продуктів реакції. Показано, що метакрилова кислота утворюється на кислотних активних центрах помірної сили, а побічний продукт (діетилкетон) — на сильних кислотних центрах каталізатора.*

Процеси конденсації за карбонільною групою завдяки високій реакційній здатності карбонільних сполук знайшли широке застосування в промисловості органічного і нафтохімічного синтезу. Значні перспективи впровадження у виробництво має газозфазно-каталітична конденсація насичених карбонових кислот з формальдегідом (ФА), оскільки вона характеризується високою селективністю утворення цільових продуктів [1, 2] та низькою тривалістю реакції [3]. Особливої уваги заслуговує отримання газозфазно-каталітичною конденсацією метакрилової кислоти (МАК), адже наявність дешевої МАК знизить собівартість метилметакрилату (ММА) — цінного мономера, сучасне виробництво якого становить близько 3 млн т на рік.

Відомо, що процеси альдольної конденсації можуть здійснюватися на каталізаторах як основного типу, так і кислотного [4]. Зокрема, при газозфазовій конденсації ФА з ацетальдегідом на оксидних каталізаторах селективність процесу визначається співвідношенням кислотних та основних властивостей каталізатора — утворення акролеїну відбувається виключно на слабких кислотних активних центрах, тоді як реакція конденсації двох молекул ацетальдегіду в кротоновий альдегід проходить на основних активних центрах [5, 6]. Конденсація ацетону з ФА в присутності каталізатора  $Na_2HPO_4-Cs_2CO_3$  відбувається на основних активних центрах, а побічні реакції піролізу — на кислотних активних центрах [7]. Отже, каталітичні властивості твердих каталізаторів у процесах газозфазової альдольної конденсації визначаються фізико-хімічними властивостями їх поверхні.

Попередні дослідження показали ефективність застосування кислотних каталізаторів на основі оксидів бору, фосфору та перехідних металів, нанесених на силікагель, у реакціях газозфазової конденсації пропіонової кислоти (ПК) з ФА у МАК [2, 3]. Однак механізм каталітичної дії твердих каталізаторів у реакціях газозфазової альдольної конденсації насичених карбонових кислот з ФА є маловивченим, що ускладнює пошук нових ефективних

катализаторів. Тому метою даної роботи є встановлення впливу фізико-хімічних властивостей поверхні твердих катализаторів на параметри процесу альдольної конденсації ПК з ФА у газовій фазі, що допоможе створити теоретичні основи підбору катализаторів для реакцій конденсації насичених карбонових кислот та їх похідних з ФА.

Каталітичні властивості катализаторів  $V_2O_5-P_2O_5/SiO_2$ , промотованих  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$  й  $ZnO$ , визначали в проточній установці зі стаціонарним шаром катализатора. Єдиним побічним продуктом процесу є діетилкетон (ДЕК) — продукт конденсації двох молекул ПК. Площу питомої поверхні катализаторів ( $S_{\text{пит к}}$ ) визначали методом теплової десорбції аргону, поверхневу кислотність і основність — методом імпульсної хроматографічної адсорбції та температурно-програмованої десорбції  $NH_3$  й  $CO_2$  відповідно. Дані складу та площі питомої поверхні досліджених катализаторів демонструє табл. 1.

Усі розроблені катализатори мають велику  $S_{\text{пит}}$ : від 297 до 437  $m^2$  залежно від типу промотору та його кількості. Питома поверхня носія  $S_{\text{пит н}}$  без активної фази (середньопористий силікагель) дорівнює 611  $m^2/g$ , отже, активна фаза значно зменшує  $S_{\text{пит н}}$  в результаті блокування дрібних пор. Збільшення вмісту промотору хоча і зумовлює зростання питомої поверхні розроблених катализаторів, проте воно є незначним (див. табл. 1). У той самий час збільшення вмісту промотуючої домішки в катализаторі супроводжується значним зростанням конверсії вихідних реагентів (рис. 1). На підставі цього можна зробити висновок, що вплив  $S_{\text{пит к}}$  на їх активність не є визначальним.

При дослідженні впливу вмісту промотору на поверхневу кислотність каталітичних систем, промотованих  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  й  $WO_3$ , встановлено, що збільшення кількості промотору супроводжується збільшенням кількості кислотних активних центрів (рис. 2, а). Поверхнева кислотність каталітичних систем, промотованих  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  й  $WO_3$ , у свою чергу чітко корелює з їх активністю в досліджуваному процесі (див. рис. 1). Найбільша поверхнева кислотність характерна для катализаторів ( $K_5-K_8$ ), промотованих  $V_2O_5$ , та становить 2,3–3,9  $\mu\text{моль}/m^2$ . На цих каталітичних системах спостерігається і максимальна конверсія ПК (див. рис. 1). Щодо кислотних властивостей поверхні катализаторів, промотованих

Таблиця 1

Катализатор	Компоненти катализатора	Атомне співвідношення В : Р : Ме в катализаторі	$S_{\text{пит к}}, m^2/g$
K <sub>1</sub>	$V_2O_5-P_2O_5-ZnO$	3 : 1 : 0,1	310
K <sub>2</sub>	$V_2O_5-P_2O_5-ZnO$	3 : 1 : 0,3	398
K <sub>3</sub>	$V_2O_5-P_2O_5-ZnO$	3 : 1 : 0,6	423
K <sub>4</sub>	$V_2O_5-P_2O_5-ZnO$	3 : 1 : 1,0	437
K <sub>5</sub>	$V_2O_5-P_2O_5-V_2O_5$	3 : 1 : 0,1	297
K <sub>6</sub>	$V_2O_5-P_2O_5-V_2O_5$	3 : 1 : 0,3	316
K <sub>7</sub>	$V_2O_5-P_2O_5-V_2O_5$	3 : 1 : 0,6	330
K <sub>8</sub>	$V_2O_5-P_2O_5-V_2O_5$	3 : 1 : 1,0	335
K <sub>9</sub>	$V_2O_5-P_2O_5-MoO_3$	3 : 1 : 0,1	347
K <sub>10</sub>	$V_2O_5-P_2O_5-MoO_3$	3 : 1 : 0,3	374
K <sub>11</sub>	$V_2O_5-P_2O_5-MoO_3$	3 : 1 : 0,6	389
K <sub>12</sub>	$V_2O_5-P_2O_5-MoO_3$	3 : 1 : 1,0	390
K <sub>13</sub>	$V_2O_5-P_2O_5-WO_3$	3 : 1 : 0,1	358
K <sub>14</sub>	$V_2O_5-P_2O_5-WO_3$	3 : 1 : 0,3	389
K <sub>15</sub>	$V_2O_5-P_2O_5-WO_3$	3 : 1 : 0,6	412
K <sub>16</sub>	$V_2O_5-P_2O_5-WO_3$	3 : 1 : 1,0	417

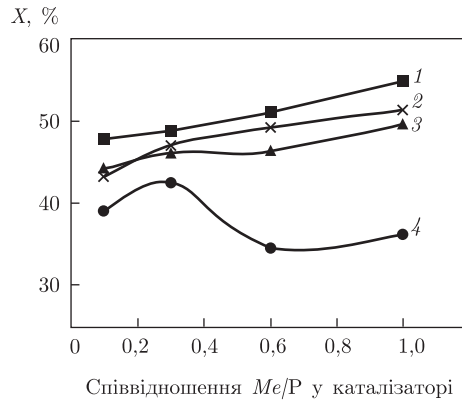


Рис. 1. Залежність конверсії ( $X$ ) пропіонової кислоти від складу каталізатора.  
Криві: 1 –  $V_2O_5$ ; 2 –  $WO_3$ ; 3 –  $MoO_3$ ; 4 –  $ZnO$ .  
Тут і на рис. 3: температура проходження процесу 593 К, час контакту 12 с

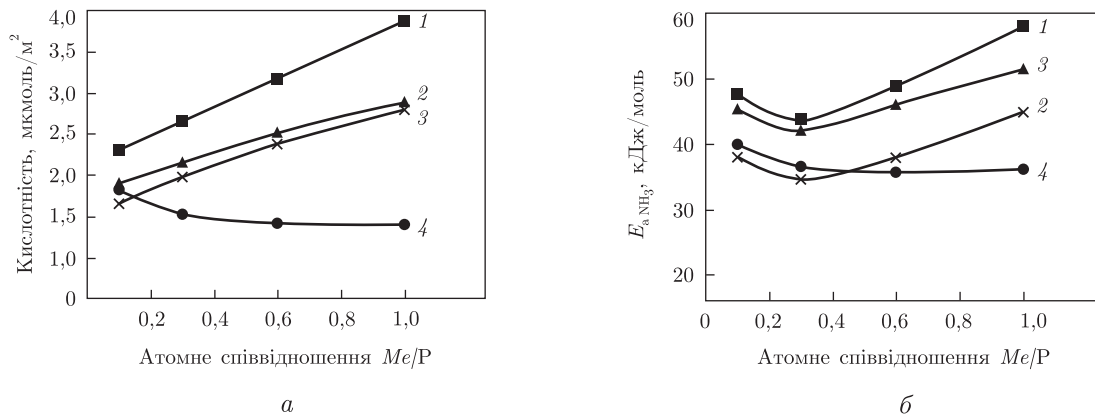


Рис. 2. Вплив вмісту оксидів перехідних металів на кислотність поверхні каталізаторів (а) і на енергію активації десорбції  $NH_3$  з поверхні каталізаторів (б).  
Криві: 1, 1' –  $V_2O_5$ ; 2, 2' –  $MoO_3$ ; 3, 3' –  $WO_3$ ; 4, 4' –  $ZnO$

$MoO_3$  й  $WO_3$ , то вони між собою відрізняються незначно. Так, значення поверхневої кислотності для молібденовмісних каталізаторів при збільшенні вмісту  $MoO_3$  становить від 1,9 мкмоль/м<sup>2</sup> для  $K_9$  до 2,9 мкмоль/м<sup>2</sup> для  $K_{12}$  (див. рис. 2, а). Каталізатори, що промотовані  $WO_3$ , мають значення поверхневої кислотності в межах 1,7–2,8 мкмоль/м<sup>2</sup>.

Поверхнева основність каталітичних систем, промотованих оксидами  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  й  $WO_3$ , знаходиться в межах 0,07–0,09 мкмоль/м<sup>2</sup>, що значно менше їх поверхневої кислотності, та мало залежить від природи і кількості промотору. Тому впливом поверхневої основності цих каталізаторів на їх активність можна знехтувати.

У ході експерименту встановлено, що в присутності каталітичних систем, промотованих  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  й  $WO_3$ , реакція конденсації ПК з ФА відбувається саме на кислотних активних центрах.

Деякі інші залежності спостерігаються на каталізаторах, промотованих  $ZnO$ . Ці каталізатори мають найменше значення поверхневої кислотності, причому вона знижується зі збільшенням вмісту  $ZnO$  в каталізаторі (див. рис 2, а). Це може бути пов'язане з його амфотерними властивостями, внаслідок чого він може створювати як кислотні, так і основ-

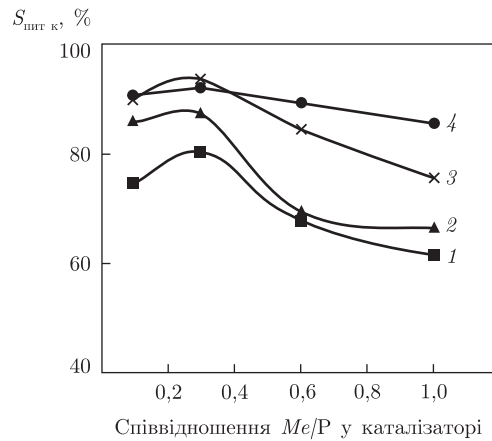


Рис. 3. Залежність селективності утворення метакрилової кислоти від складу каталізатора.  
Криві: 1 — V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 2 — MoO<sub>3</sub>; 3 — WO<sub>3</sub>; 4 — ZnO

ні активні центри. Дослідженнями доведено, що зі збільшенням вмісту ZnO поверхнева основність цих каталізаторів зростає від 0,15 мкмоль/м<sup>2</sup> для К<sub>1</sub> до 0,26 мкмоль/м<sup>2</sup> для К<sub>4</sub>. Отже, в присутності каталізаторів К<sub>1</sub>–К<sub>4</sub> реакції конденсації можуть відбуватися на активних центрах як кислотного типу, так і основного. Внаслідок цього спостерігається складна залежність конверсії ПК та селективності утворення МАК від вмісту ZnO (див. рис. 1). За значеннями поверхневої кислотності каталізатори можна розмістити в ряд: ZnO < WO<sub>3</sub> ≈ MoO<sub>3</sub> < V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. У такий самий ряд можна розмістити досліджені каталізатори за їх каталітичною активністю.

Подальшим етапом досліджень було встановлення сили кислотних центрів поверхні каталізаторів, яку оцінювали за енергією активації десорбції NH<sub>3</sub>. Як видно з рис. 2, б, зі збільшенням вмісту промотору в каталізаторах сила кислотних центрів спочатку зменшується і при атомному співвідношенні Me/P = 0,3 досягає мінімуму. Подальше збільшення вмісту оксидів перехідних металів супроводжується збільшенням сили активних центрів.

Селективність утворення МАК (рис. 3) має зворотну залежність від сили кислотних центрів (див. рис. 2, б). При атомному співвідношенні Me/P = 0,3 спостерігається мінімальна сила кислотних центрів та максимальна селективність утворення основного продукту. Винятком є каталізатори, які промотовані ZnO, збільшення вмісту якого зумовлює незначне зменшення сили кислотних центрів каталізаторів. Внаслідок цього селективність утворення основного продукту мало залежить від вмісту цинку в каталізаторі (див. рис. 3).

Мінімальне значення енергії активації десорбції аміаку спостерігається на каталізаторі, промотованому WO<sub>3</sub> (К<sub>14</sub>) (див. рис. 2, б). На цьому самому каталізаторі була досягнута максимальна селективність утворення МАК — 93,7%. Найбільші значення енергії активації десорбції спостерігаються на каталітичних системах, промотованих V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (К<sub>5</sub>–К<sub>8</sub>). Для цих каталітичних систем характерна порівняно низька селективність утворення МАК, особливо при високих температурах здійснення процесу. Отже, можна стверджувати, що конденсація двох молекул ПК у ДЕК відбувається переважно на сильних кислотних центрах каталізатора, а конденсація ПК з ФА у МАК — на кислотних центрах помірної сили.

Таким чином, проведені нами дослідження показали, що в присутності каталізаторів В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>–Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>, промотованих оксидами перехідних металів, реакція конденсації ПК з ФА відбувається на активних центрах кислотного типу. Активність розроблених каталізо-

рів зростає зі збільшенням поверхневої кислотності та незначною мірою питомої поверхні, а селективність за цільовим продуктом зростає зі зменшенням сили кислотних активних центрів. Метакрилова кислота утворюється на кислотних активних центрах помірної сили, а побічний продукт (діетилкетон) — на сильних кислотних центрах каталізатора.

1. *Небесний Р. В., Івасів В. В., Жизневський В. М., Шибанов С. В.* Конденсація оцтової та пропіонової кислот з формальдегідом в акрилову та метакрилову кислоти у газовій фазі // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2009. – № 3. – С. 35–36.
2. *Жизневський В. М., Небесний Р. В., Івасів В. В., Шибанов С. В.* Отримання акрилатних мономерів газофазно-каталітичною конденсацією карбонільних сполук в газовій фазі // *Доп. НАН України.* – 2010. – № 10. – С. 114–118.
3. *Небесний Р. В., Івасів В. В., Жизневський В. М., Шибанов С. В.* Газофазно-каталітична конденсація формальдегіду з оцтовою кислотою // *Катализ и нефтехимия.* – 2009. – № 17. – С. 45–48.
4. *Nagai K.* New developments in the production of methyl methacrylate // *Appl. Catalysis A: General.* – 2001. – **221**, No 1./2. – P. 367–377.
5. *Dumitriu E., Hulea V., Chelaru C. et al.* Influence of the acid-base properties of solid catalysts derived from hydrotalcite-like compounds on the condensation of formaldehyde and acetaldehyde // *Ibid.* – 1999. – **178**, No 2. – P. 145–157.
6. *Azzouz A., Messad D., Nistor D. et al.* Vapor phase aldol condensation over fully ion-exchanged montmorillonite-rich catalysts // *Ibid.* – 2003. – **241**, No 1./2. – P. 1–13.
7. *Жизневський В. М., Івасів В. В., Шибанов С. В., Кочубей В. В.* Фізико-хімічні властивості твердих каталізаторів газофазної конденсації карбонільних сполук // *Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування.* – 2006. – № 553. – С. 169–171.

Національний університет “Львівська політехніка”

Надійшло до редакції 05.04.2011

V. V. Ivasiv, Z. G. Pikh, V. M. Zhyznevsky, R. V. Nebesnyi

### Physical-chemical properties of the surface of $B_2O_3-P_2O_5-MeO_x/SiO_2$ catalysts and its effect on the parameters of the process of aldol condensation of propionic acid with formaldehyde

*Effect of catalyst  $B_2O_3-P_2O_5-MeO_x/SiO_2$  composition on its physical-chemical properties has been investigated. Relations between physical-chemical and catalytic properties of catalysts in the gas-phase reaction of propionic acid with formaldehyde to methacrylic acid have been found. Effect of the specific surface area and the specific surface acidity on the propionic acid conversion has been determined. Effect of the acidic active site's strength on the selectivity of reaction products has been determined. It has been pointed that methacrylic acid is formed on the moderate strength acidic active sites, whereas the by-product (diethyl ketone) — on the strong acidic active sites of the catalyst.*