

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

«Влияние модифицирования V/Ti катализатора добавками кислотного типа на селективность в реакции окисления формальдегида в муравьиную кислоту»

Данилевич Елена Владимировна

Введение

Муравьиная кислота — важный продукт органического синтеза, который широко используется в фармацевтической, кожевенной, целлюлозной промышленности, в производствах пентаэритрита, латексов и др., в сельском хозяйстве в качестве консерванта кормов. В промышленном масштабе муравьиную кислоту получают: при жидкофазном окислении бутана и легкой бензиновой фракции, где муравьиная кислота является побочным продуктом; непосредственным гидролизом метилового эфира муравьиной кислоты; ацидолизом ее солей; гидратацией CO [1]. В России промышленного производства муравьиной кислоты нет, потребность в ней удовлетворяется (частично) закупкой по импорту.

Гетерогенное газофазное каталитическое окисление формальдегида [2-4] — альтернатива многостадийным жидкофазным методам синтеза муравьиной кислоты [1]. В отличие от жидкофазных, новый каталитический метод получения муравьиной кислоты имеет ряд преимуществ: простоту технологической схемы с минимальным числом стадий; большую экологическую безопасность; отсутствие сточных вод, твердых отходов и вредных газовых выбросов; низкую себестоимость конечного продукта; низкие капитальные вложения. Дополнительное преимущество данного метода — возможность использования существующих мощностей формалиновых производств окисления метанола на Fe—Mo-катализаторе.

В ряду нанесенных на разные носители ванадиевых катализаторов для окисления формальдегида в муравьиную кислоту наиболее эффективны V/Ti катализаторы [3, 5]. Активными формами в них являются наноразмерные VO_x частицы, гомогенно распределенные на поверхности TiO_2 (анатаз) [6]. Выход муравьиной кислоты на этих катализаторах при $120^\circ C$ и атмосферном давлении превышает 85 %. Одним из методов повышения выхода целевого продукта является модифицирование катализатора добавками, отличающимися от основного состава кислотными и redox свойствами. Несмотря на то, что модифицирование является одним из известных методов улучшения каталитических свойств, таких данных для окисных V/Ti катализаторов не много [7-10], а для исследуемой реакции они отсутствуют.

Молекулярный аспект влияния добавок заключается в модификации электронной плотности в центре Me-O_x. Можно ожидать, что катионная добавка с электроотрицательностью ниже, чем катион пары Me-O будет сдвигать электронную плотность к активному центру, делая его менее кислым (снижая электрофильность) и более основным. Обратный эффект можно ожидать в случае добавки более электроотрицательной, чем катион активного центра [11].

Схема окисления формальдегида в муравьиную кислоту на нанесенном оксидном V/Ti катализаторе представлена на рис. 1.

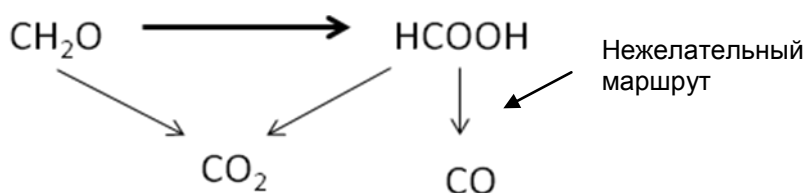


Рис. 1. Схема окисления формальдегида в муравьиную кислоту на оксидном V/Ti катализаторе.

Побочными продуктами в окислении формальдегида являются оксиды углерода, которые образуются по параллельному маршруту из формальдегида и по последовательному – из муравьиной кислоты [12]. Вклад параллельного маршрута на V/Ti катализаторе не велик, селективность по CO₂ составляет не более 5 %. Недостаточно высокий выход муравьиной кислоты обусловлен снижением селективности в результате ее разложения в CO. Предотвращение нежелательного последовательного разложения муравьиной кислоты является актуальной задачей на сегодняшний день. Эту задачу предлагается решить путем модифицирования V/Ti катализатора добавками.

Адсорбция муравьиной кислоты на поверхности V/Ti катализатора приводит к образованию бидентантного формиата (рис. 2), который стабилизирован на катионе ванадия [13-15].

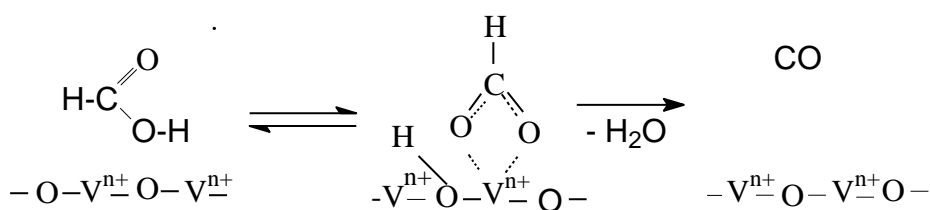


Рис. 2. Схема адсорбции муравьиной кислоты на поверхности V/Ti катализатора.

Сила связи бидентантного формиата с активным центром определяет направление его дальнейшего превращения. Слабосвязанные формиаты десорбируются в виде неизменной муравьиной кислоты; прочносвязанные – в виде CO и воды. Прочность связи адсорбированных реагентов и продуктов зависит от кислотности активного центра и самой органической молекулы [11].

Предлагаемый метод уменьшения прочности связи формиатов заключается во введении высоко электроотрицательной (т.е. кислой) добавки к исходному катализатору, которая увеличит кислотность активного центра. В качестве добавок будут использованы Sb, Te, Mo, P.

Цель работы

Выявление модифицирующей добавки к V/Ti катализатору, которая позволит предотвратить последовательное разложение муравьиной кислоты в реакции окисления формальдегида.

Основные задачи

Синтез нанесенных V/Ti катализаторов с добавками и исследование их физико-химических свойств.

Идентификация поверхностных форм ванадия комплексом физико-химических методов.

Тестирование каталитических свойств образцов в реакции окисления формальдегида и разложения муравьиной кислоты.

Установление поверхностных интермедиатов реакции разложения муравьиной кислоты методом *in situ* ИК спектроскопии.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

1. В качестве основного метода синтеза нанесенных V/Ti катализаторов с добавками выбран традиционный метод пропитки носителя (анатаз) расчетным количеством водного раствора оксалата ванадила и одного из прекурсоров, таких как Sb₂O₃, H₂TeO₆, (NH₄)₆Mo₇O₂₄*4H₂O, NH₄H₂PO₄ с последующей сушкой и прокаливанием. Физико-химические исследования катализаторов будут проведены методами РФА, ИК, КР и рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Точный химический состав образцов и удельную поверхность предполагается определить с помощью химического анализа и метода ВЕТ по изотерме адсорбции азота, соответственно.

2. Поверхностные ванадиевые формы в катализаторах будут исследованы методами ИК и КР спектроскопии. Состав поверхности катализатора предполагается исследовать методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии, совместно с результатами химического анализа эти данные позволят оценить распределение компонентов на поверхности образца.
3. Каталитическая активность образцов в реакциях окисления формальдегида и разложения муравьиной кислоты будет определяться в проточно-циркуляционной установке в интервале температур 120-140°C при атмосферном давлении и составе реакционной смеси 5% CH₂O, 10% H₂O остальное воздух или 4% HCOOH остальное воздух.
4. *In situ* ИК эксперименты будут проведены в проточной ИК установке, состоящей из высокотемпературной герметичной ИК-кюветы реактора, помещенной с спектрометр Cary 660 FTIR Agilent Technologies, блока дозирования газа и дозатора муравьиной кислоты.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

Автор проекта является специалистом по синтезу и тестированию катализаторов. Кроме того, автор имеет опыт в исследовании механизмов гетерогенных каталитических реакций кинетическими и спектральными (ИКС, совместно с коллегами) методами в режиме *in situ*. Полученные ранее результаты для V/Ti катализаторов являются весомым заделом для успешной реализации данного проекта. В частности, разработаны методы синтеза воспроизводимых нанесенных ванадиевых катализаторов и имеется необходимое экспериментальное оборудование для тестирования каталитических свойств. Установка, для исследования реакции ИК спектроскопией *in situ* собрана и находится в рабочем состоянии.

Использованная литература

1. Агуйло А., Хорленко Т. // Нефть, газ, нефтехимия зарубежом. 1980. № 11. С. 104.
2. Пат. № 2049770 (РФ). Способ получения муравьиной кислоты / М.Г. Макаренко; Т.В. Андрушкевич; Г.А. Зенковец. 1995.
3. Попова Г.Я., Андрушкевич Т.В., Зенковец Г.А. // Кинетика и катализ 1997. Т. 38. № 2. С. 285.
4. Andrushkevich T.V., Al'kaeva E.M., Popova G.Ya. et al. // Khim. Prom. 1996. Vol. 3. P. 21.
5. Danilevich E.V., Popova G.Ya., Andrushkevich T.V. et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2010. Vol. 175. P. 463
6. Popova G.Ya., Andrushkevich T.V., Semionova E.V. et al. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2008. Vol. 283. P. 146.
7. G. Deo, I.E. Wachs and J. Haber, Crit. Rev. Surf. Chem. 4 (1994) 141
8. G. Deo and I.E. Wachs, J. Catal. 146 (1994) 335.
9. I.E. Wachs and B.M. Weckhuysen, Appl. Catal. A: General 157 (1997) 67;
10. J. Zhu, B. Rebenstorf and S.L.T. Andersson, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 85 (1989) 3645.
11. A. Klisińska, A. Haras, K. Samson, M. Witko, B. Grzybowska, J. Mol. Catal. A 210 (2004) 87-92
12. E.V. Danilevich, G.Ya. Popova, I.A. Zolotarskii, A. Ermakova, T.V. Andrushkevich, Catal. Ind. 2 (2010) 320–328
13. G.Ya. Popova, Yu.A. Chesalov, T.V. Andrushkevich, I.I. Zakharov, E.S. Stoyanov, J. Mol. Catal. A 158 (2000) 345-348.
14. G.Ya. Popova, Yu.A. Chesalov, T.V. Andrushkevich, E.S. Stoyanov, Kinet. Catal. 41 (2000) 546-552.
15. G.Ya. Popova, T.V. Andrushkevich, I.I. Zakharov, Yu.A. Chesalov, Kinet. Catal. 46 (2005) 217-226.