

G.E. ЕРҒАЗИЕВА, K. ҚАСЫМХАН, A.K. ҮМБЕТҚАЛИЕВ

БЕНЗОЛДЫ МАЛЕИН АНГИДРИДІНЕ ДЕЙІН ТАЛҒАМПАЗДЫ ТОТЫҚТЫ РУДАҒЫ ВАНАДИЙ ҚҰРАМДЫ КАТАЛИЗАТОРЫНЫҢ БЕЛСЕНДІЛІГІ

«Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.

Бензолдың малеин ангиридиіне дейін жартылай тотыгу реакциясында ванадий құрамды катализаторларының белсенділігі зерттелді. ЭМ және ИК-спектроскопия арқылы молибден тотығының жерінен 20%V₂O₅/TiO₂ катализатор бөлшектерінің дисперстілігі артын V⁴⁺ мөлшеріне жаңа етептің анықталды. Бензолды парциалды тотықтыру кезінде малеин ангиридиінің шығымы V⁴⁺ ионының мөлшеріне тәуелді екені анықталды.

Малеин ангириди мұнайхимия және органика синтезінде маңызы жоғары жартылай өнімдердің қатарына кіреді. Оның негізінде армиленген және термотұрақты пластикалық материалдар, жағатын майлардың, косметикалық, дәрілік заттардың қоспаларын және де басқа да бағалы өнімдерді алады. Малеин ангиридиін перспективті өндіру әдістерінің бірі бензолды катализикалық талғампазды тотықтыру болып табылады. Айтылған үдерісті зерттеу бұрыннан бері жүргізіліп келе жатыр, бірақ зерттеушілердің оған деген қызығушылығы бәсендемеген, сондыктан катализдің осы саладағы жұмыстары әлі де өзекті. Жаңа және белсенді катализаторларды жасау және зерттеу маңызды мәселе болып табылады. Айтылған үдерістің катализаторлары ретінде ванадий-молибденді жүйелерді және олардың түрлендірілген құрделі композицияларын қолданады [1-3].

Бұл жұмыста ванадийқұрамды катализаторларын (20%V₂O₅/TiO₂ және 20%V₂O₅-5%MoO₃/TiO₂) қасиетін электронды микроскоп және инфракызыл спектроскопия арқылы зерттеу нәтижелері көлтірілген.

Эксперименттік белім

Катализаторлар ЭМ-әдісімен ЭМ-125К аппаратында микродифракцияны қолдана отырып құрғақ суспензия дайындау әдісі арқылы зерттелінді.

ИК-спектроскопия әдісі арқылы зерттеу катализаторлар 4000-400 см⁻¹ жиіліктер аралығында Specord JR-75 радиоспектрометрінде жүргізілді. Бензолды ауа құрамындағы оттегімен малеин ангиридиіне дейін жартылай тотықтыру тәжірибесі зертханалық ағынды қондырығыда, көлемдік жылдамдық 15000 сағ⁻¹ және реакция температурасы 643К болғанда жүргізілді. Бензолдың және алынған өнімдердің (малеин ангириди, малеин қышқылы, хинон, фенол) талдауы Кристалл - 2000М хроматографінде DB-1 № 128-1052 сорбентімен толтырылған колонкада жүргізілді.

Зерттелген ванадий және ванадий-молибден катализаторлары аммонидің метаванадаты мен парамолибдаттарын қықшылды ортада ерітіп, титан тотығын қосып араластыру арқылы дайындалды. Дайындалған қоспаны формаға келтіріп 383К-де кептіріп, 673К-де 6 сағат бойы қыздырыды.

Нәтижелер және оларды талқылау

20%V₂O₅/TiO₂ катализаторын электронды микроскоп әдісімен зерттеу арқылы катализатор құрамындағы ванадий V₂O₅ Shcherbinaita, syn. (JCPDS, 9-385), V₂O₃ Korelianite, syn. (JCPDS, 34-187) және V₆O₁₃(JCPDS, 27-1318) тотықтары күйінде болатыны және де ванадий титан тотығымен V₂Ti₃O₉ Kuzylkumite (JCPDS, 35-486) қосылысын түзетіні анықталды (1-кесте).

20%V₂O₅/TiO₂ катализаторының құрамына 5% молибден тотығын енгізгенде Mo_{0,67}V_{0,33}O₂ (JCPDS, 30-849), MoV₂O_{7,5}(JCPDS, 18-850) және Mo₄V₆O₂₅(JCPDS, 34-560) қосылыстары түзілу арқылы тәмен валентті ванадий иондарының концентрациясы жоғарылайтыны байқалады [4,5]. Сонымен қатар катализатордың дисперстілігінің артады.

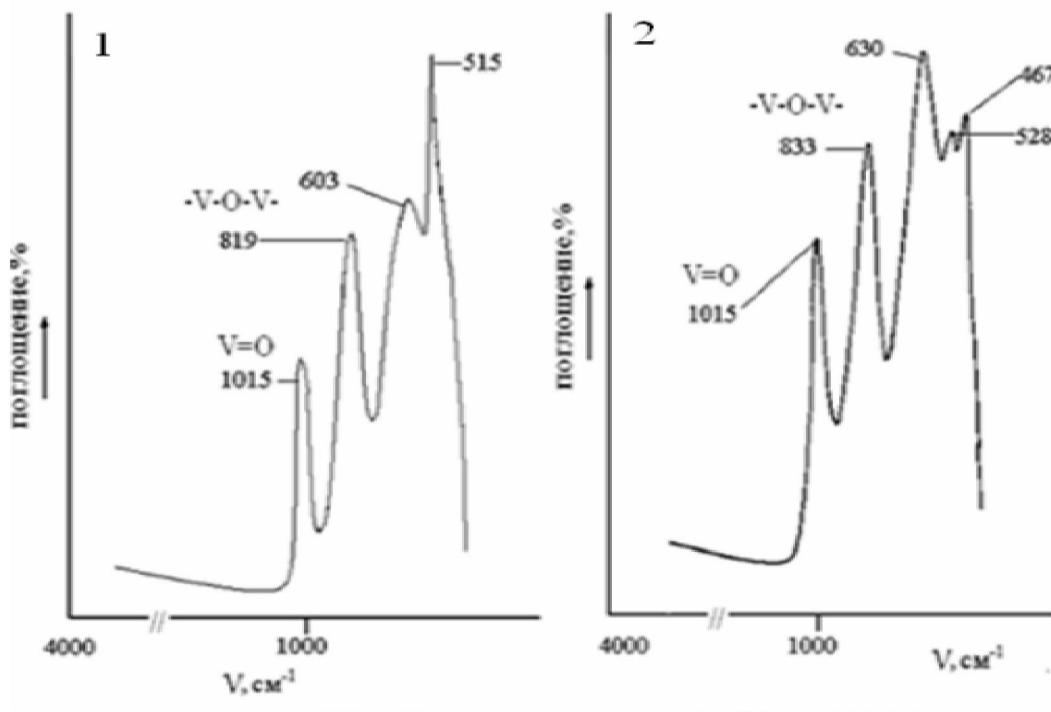
1-кесте. Ванадийқұрамды катализаторларының электронды микроскоп арқылы зерттеу нәтижелері

Катализаторлар	Өлшемі, нм	Фазалар
20%V ₂ O ₅ /TiO ₂	100< 100-150 15-20 ~10-20 ~10-20	қоспа-V ₂ O ₅ , V ₂ O ₃ және V ₃ O ₇ TiO ₂ V ₂ Ti ₃ O ₉ V ₆ O ₁₃
20%V ₂ O ₅ -5%MoO ₃ /TiO ₂	20 15 ~10-20 10-15 15-20 ~10-20	Mo ₄ V ₆ O ₂₅ MoV ₂ O _{7,5} V ₆ O ₁₃ Қоспа V ₂ MoO ₄ және V ₇ O ₁₃ V ₂ Ti ₃ O ₉

Алдыңғы жұмыстарымызда [6] 20%V₂O₅/TiO₂ катализаторының құрамына 5%MoO₃ тотығын енгізгенде бензолдың малеин ангидридіне дейін талғампазды тотығу реакциясы жүруін қоздыратыны электронды парамагнитті резонанс әдісі арқылы анықталған. Әдебиеттерден [7,8] белгілі болғандай, ванадийқұрамды катализаторларында бензолдың талғампазды тотығуы V⁴⁺ ионына байланысты.

Катализаторлар ИК-спектроскопия әдісі арқылы зерттелді. ИК-спектрлерінде 500-1050 см⁻¹ сініру жолақтары (с.ж) аймағында қарқындылықтарымен ерекшеленетін валентті және деформациялық тербелістер анықталды. 1-ші суретте катализаторлардың спектрлері көлтірілген. 20%V₂O₅/TiO₂ катализаторының ИК-спектрінде 1015, 819, 603 және 515 см⁻¹ сініру жолақтары көрсетілген.

Әдебиеттерге сүйенсек [9,10] 1015 см⁻¹ (с.ж) V=O байланысына, ал 819 см⁻¹ -V-O-V- көпірлі байланыска қатысты. 603 және 515 см⁻¹ сініру жолақтарын ванадий тотығының деформациялық тербелістеріне жатқызуға болады. 20%V₂O₅/TiO₂ катализаторының құрамына 5%MoO₃ тотығын енгізген кезде 819 см⁻¹ сініру жолағының 833 см⁻¹ дейін жылжитыны байқалды, бұл ығысу молибден тотығының нәтижесінен ванадий тотығының көпірлі байланысының қозатындығын айқындауды [11].

Белгілеулер: 1-20%V₂O₅/TiO₂;2-20%V₂O₅-5%MoO₃/TiO₂

1-сурет. катализаторлардың ИК-спектрлері

20%V₂O₅/TiO₂ катализаторының ИК-спектрінде анықталған 819 және 603 см⁻¹ жолақтары 833 және 630 см⁻¹ аймағына дейін ығысады, бұл өзгеріс молибден тотығының ванадий катализаторының құрылымдық қүйіне әсер ететінін көрсетеді. 515 см⁻¹ сініру жолағы молибден оксидінің әсерінен 528 және 467 см⁻¹ сініру жолақтарына бөлініп қарқындылығы тәмендейді.

Сонымен, ЭМ және ИК-спектроскопия әдістері арқылы ванадий құрамды катализаторларда бензолды малеин ангиридиіне дейін тотығу реакциясында белсенді бастама V⁴⁺ ионы болатыны анықталды. 20%V₂O₅/TiO₂ катализаторының құрамына молибден тотығын енгізу V⁴⁺ ионының мөлшерін көбейтіп малеин ангиридинің шығымын арттырады. 20%V₂O₅-5%MoO₃/TiO₂ катализаторында бензолды малеин ангиридиіне дейін тотықтыру реакциясының онтайлы жағдайлары анықталды (көлемдік жылдамдық W=15000 ч⁻¹, бензолдың концентрациясы С_{бенз.} = 24,9 г/м³ және реакция температурасы T = 643 K).

ӘДЕБІЕТ

1. Крылов О.В., Матышак В.А. Проектуточные соединения и механизмы гетерогенных катализитических реакций. Окислительные реакции с участием молекулярного кислорода и серы //Усп. химии.-1995.-Т.64.-С.177-197.
2. Молдавский Б.Л., Кернос Ю.Д. Малеиновый ангидрид и малеиновая кислота.- Изд. «Химия», 1976.-216с.
3. Antipov E.V., Abakumov A.M., Shpanchenko R.V. New directions of structural oxide chemistry. XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry.-Moscow, 2007. -27 р.
4. Зажигалов В.А., Харламов А.И., Бачерикова И.В., Комашко Г.А., Халамейда С.В., Богуцкая Л.В., Быль О.Г., Стох Е., Коваль А. Изменение структуры и катализитических свойств V₂O₅ при его механохимической обработке //Теорет. и эксперим. Химия.-1998.- Т.34. №3-С.180-183.
5. Bond G.C. Preparation and properties of vanadia/titania monolayer catalysts //Appl. Catal.A:General.-1997.-Vol. 157, I.1-2.- P.91-103.
6. Досумов К., Умбеткалиев А.К., Ергазиева Г.Е., Латыпов И.Ф. ЭПР исследования ванадий-молибден содержащих катализаторов // Известия НАН РК. Сер. хим. 2007. №5. С.3-5.
7. Volkov V.A., Andrejkov E.I., Gavrilov V.Yu. Ванадий-титановые оксидные катализаторы, полученные золь-гель методом // Всероссийская конференция с международным участием. Катализические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта.-Санкт-Петербург, 2007. С.162-165.
8. Походенко В.Д., Курыс Я.И., Крылов В.А. Спектральные и электрохимические свойства композитов полианилина и V₂O₅ интеркаляционного типа //Теорет. и эксперим. Химия.-1995.- Т. 31, № 6- С. 361-364.
9. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе.-Новосибирск :Наука, 1992.-253с.
10. Давыдов А.А. Изучение ванадийоксидных образований на носителях методами оптической спектроскопии //Кинетика и катализ.- 1993.-Т.34. №6.-С.1056-1067.
11. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов.- Новосибирск : Наука, 1984.- 103с.

REFERENCES

1. Krylov O.V., Matyshak V.A. *Usp. himii*, **1995**, 64, 177-197 (in Russ.).
2. Moldavskij B.L., Kernos Ju.D. Izd. «Himija», **1976**, 216 (in Russ.).
3. Antipov E.V., Abakumov A.M., Shpanchenko R.V. *XVIII Mendeleev Congres on General and Applied Chemistry*, Moscow, **2007**, 27 (in Eng.).
4. Zazhigalov V.A., Harlamov A.I., Bacherikova I.V., Komashko G.A., Halamejda S.V., Boguckaja L.V., Byl' O.G., Stoh E., Koval' A. *Teoret. i jeksperim. Himija*, **1998**, 34, №3, 180-183 (in Russ.).
5. Bond G.C. *Appl. Catal.A:General*, **1997**, 157, 1-2, 91-103(in Eng.).
6. Dosumov K., Umbetkaliev A.K., Ergazieva G.E., Latypov I.F. *Izvestija NAN RK, ser. him.*, **2007**, 5, 3-5(in Russ.).
7. Volkov V.A., Andrejkov E.I., Gavrilov V.Yu., *Vserossijskaja konferencija s mezhdunarodnym uchastiem. Kataliticheskie tehnologii zawity okruzhajuwej sredy dlja promyshlennosti i transporta*, Sankt-Peterburg, **2007**, 162-165 (in Russ.).
8. Pohodenko V.D., Kurys' Ja.I., Krylov V.A. *Teoret. i jeksperim. Himija*, **1995**, 31, 6, 361-364 (in Russ.).
9. Paukshtis E.A. *Novosibirsk, Nauka*, **1992**, 253(in Russ.).
10. Davydov A.A. *Kinetika i kataliz*, **1993**, 34, №6, 1056-1067 (in Russ.).
11. Davydov A.A. *Novosibirsk, Nauka*, **1984**, 103 (in Russ.).

Ергазиева Г.Е., Касымхан К., Умбеткалиев А.К.

АКТИВНОСТЬ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА ДО МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», Алматы

Исследована активность ванадийсодержащих катализаторов в реакции парциального окисления бензола до малеинового ангидрида. Методами электронной микроскопии и инфракрасной спектроскопии определено, что введение оксида молибдена в состав 20%V₂O₅/TiO₂ катализатора увеличивает дисперсность катализатора, а также содержание V⁴⁺ иона. Установлено, что выход малеинового ангидрида в реакции парциального окисления бензола зависит от содержания иона V⁴⁺ в составе катализатора.

Yergaziyeva G.Y., Kasimchan K., Umbetkaliyev A.K.

ACTIVITY OF VANADIUM CATALYSTS IN THE SELECTIVE OXIDATION
OF BENZENE TO MALEIC ANHYDRIDE

D.V.Sokolsky institute of organic catalysis and electrochemistry, Almaty

The activity of vanadium catalysts investigated in the partial oxidation of benzene to maleic anhydride. By electron microscopy and IR spectroscopy determined that the introduction of molybdenum oxide in the 20% V₂O₅/TiO₂ catalyst increases the dispersion of the catalyst as well as the content of V⁴⁺ ion. It was found that the yield of maleic anhydride in the reaction of partial oxidation of benzene depends on the content of V⁴⁺ ions in the catalyst.