

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНОЛИЗА
4-ФЕНОКСИТОЛУОЛА НАД V-Sb/Al₂O₃ – ОКСИДНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ
В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ**

В.Е.Шейнин, З.Ю.Магеррамова, И.А.Гусейнов, Н.И.Гейдарлы, Ю.Н.Литвишков

Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана

Исследовано взаимодействие 4-фенокситолуола с аммиаком на поверхности нанесенных на оксид алюминия оксидов ванадия и сурьмы в импульсном режиме. Установлено, что в реализованных условиях эксперимента, при напусках импульсов реакционной смеси на поверхность катализатора, активная масса которого содержит оксид сурьмы, существенное превращение 4-фенокситолуола отсутствует. Взаимодействие же импульсов реакционной смеси с поверхностью V₂O₅/γ-Al₂O₃ катализатора приводит к нежелательному росту избирательности по продуктам глубокой окислительной деструкции. Суммарная скорость и избирательность по целевому продукту реакции – 4-феноксибензонитрилу заметно возрастают в присутствии бинарных V-Sb/Al₂O₃–оксидных контактов. Сопоставление полученных спектров ТПВ V-Sb – содержащих образцов катализаторов с данными по их взаимодействию с импульсами 4-фенокситолуола в смеси с аммиаком показало, что образующиеся на поверхности контактов совместные оксидные соединения V и Sb проявляют свойства активных центров, избирательно катализирующих реакцию окислительного аммонолиза 4-фенокси-толуола в 4-феноксибензонитрил.

Реакция гетерогенно-катализитического парофазного окислительного аммонолиза алкилароматических углеводородов лежит в основе процессов получения большого ассортимента ароматических нитрилов, находящих широкое применение в производстве термостойких полиимидных полимеров, красителей, репеллентов и многих других продуктов промышленного и бытового назначения [1,2]. Однако, несмотря на значительные успехи в области разработки эффективных катализаторов окислительного аммонолиза ароматических соединений и технологии ароматических нитрилов, достигнутые исследованиями последних лет, высокая избирательность по соответствующим нитрилам в условиях стационарно протекающего процесса проявляется исключительно лишь при конверсии толуола и его производных, содержащих заместители несложного строения [3,4].

Так, например, при окислительном аммонолизе этил-, пропил-, изопропил-, арилзамещенных толуолов, проводимом в присутствии даже самых высокоизбирательных по превращению метильного радикала в нитрильную группу катализаторов, не удается сохранить незатронутыми вышеупомянутые заместители при ароматическом кольце, и основным продуктом превращения является

ся бензонитрил и соответствующие фтало-нитрилы [5].

По-видимому, при превращении высокомолекулярных производных алкилбензолов, наряду с окислительно-деструктивными реакциями, протекающими на поверхности контакта, также имеют место некатализитические взаимодействия в объеме газовой фазы с участием молекулярного кислорода, приводящие к образованию побочных продуктов глубокого окисления, и тем самым влияющие на избирательность образования целевых нитрилов.

Данное обстоятельство существенно ограничивает возможность получения целого ряда весьма ценных производных бензонитрила, обладающих уникальными прикладными свойствами, синтез которых, исходя из структурных особенностей, альтернативными путями практически не возможен. В частности, попытка осуществить окислительный аммонолиз 4-фенокситолуола в 4-феноксибензонитрил в присутствии нанесенного на гамма-оксид алюминия V-Sb-O–катализатора в стационарных условиях протекания реакции не привела к возможности получить целевой нитрил с избирательностью выше 25-30% [6].

Одним из приемов, существенно повышающим избирательность гетерогенно-катализитических реакций парциального окис-

ления углеводородов сложного, разветвленного строения является ведение процесса при отсутствии окислителя в составе конвертируемой газообразной смеси, в нестационарном режиме, сочетающим разделенные по времени стадии восстановления и реокисления поверхности катализатора [7].

Такой прием обеспечивает более высокую селективность по сравнению с обычным контактированием реакционной смеси, содержащей углеводород и кислород, но технология его гораздо сложнее, и предъявляет более высокие требования к термической, химической и механической стабильности каталитических систем, подвергающимся частым окислительно-восстановительным циклам.

Ранее нами установлена принципиальная возможность осуществления реакции окислительного аммонолиза 4-фенокситолуола в 4-феноксибензонитрил при отсутствии кислорода в газовой фазе в нестационарном режиме с участием V-Sb-O/A₁₂O₃-контакта с высокой избирательностью по целевому продукту [8].

В данной работе, с целью дальнейшего усовершенствования катализатора упомянутой реакции, а также выяснения роли входящих в состав его активной массы компонентов, исследовано взаимодействие 4-фенокситолуола с аммиаком на поверхности нанесенных на оксид алюминия оксидов ванадия и сурьмы в импульсном режиме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание установки конверсии 4-фенокситолуола с аммиаком в нестационарном режиме и методики проведения экспериментов приведено в [7]. В экспериментах использовались реактивные оксиды V₂O₅ и Sb₂O₃, а также оксиды, нанесенные на подложку γ-Al₂O₃.

Образцы катализаторов на носителе синтезировались пропиткой (по влагоемкости) сферических гранул γ-Al₂O₃, диаметром 1,8-2,0 мм растворами метаванадата аммония и нитрата сурьмы, с последующей сушкой при 393⁰К и ступенчатой прокалкой в токе воздуха при 473, 673 и 873⁰К с выдержкой 2 ч. при каждой температуре. Удельная поверхность образцов измерена методом БЭТ в

типовой адсорбционной установке с волюметрическим контролем сорбции азота при 77⁰К. Количественный ГЖХ анализ прореагировавших импульсов выполнялся на приборе ЛХМ-80 МД (3-я модель) с использованием пламенно-ионизационного детектора, при программированном нагреве термостата колонок со скоростью 10⁰/мин. Скорость газа-носителя (Не) – 60мл/мин, длина колонки Ø 3мм с неподвижной фазой – силикон SE-30, 10% на хесосорбе AWHMD – 3,6 м. В качестве метки внутреннего стандарта был подобран октанол-1.

Идентифицированные в составе превращенных импульсов побочные продукты реакций окислительной деструкции для удобства иллюстрации результатов экспериментов группировались в совокупный продукт.

Процесс термопрограммированного восстановления (ТПВ) образцов катализаторов осуществлялся в токе азото-водородной смеси (25-50 мл/мин) на установке, сконструированной на базе хроматографа Crom31. Как правило, восстанавливающая смесь состояла из 90% (объемных) азота и 10% (объемных) водорода. Линейный подъем температуры проводили в диапазоне 553-903 К. Исследуемые образцы в количестве 200-800 мг. перед восстановлением выдерживались в токе азота при температуре 773 К в течение 1.5-2.0 часов.

Для достижения максимальной степени разрешенности пиков в спектрах ТПВ придерживались рекомендаций, приведенных в работе [9] по выполнимости условия:

$$P = \frac{\beta \cdot S_0}{V \cdot C_0} \leq 20, \text{ где } P - \text{критерий, имею-}$$

щий размерность температурной шкалы; β - скорость программируенного нагрева образца катализатора, К/мин; S_0 – исходное количество восстанавливаемых оксидов, моль; V – объемная скорость потока восстанавливающей смеси, мл/мин; C_0 – концентрация водорода в восстанавливающей смеси, моль/л.

Для отнесения соответствующих температурных максимумов на спектрах ТПВ, восстановлению подвергались индивидуальные оксиды ванадия, сурьмы, а также оксиды, нанесенные на подложку γ-Al₂O₃.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Важным для выявления механизма гетерогенно-катализитических окислительных реакций является вопрос о формах кислорода, ответственных за превращение углеводорода по тому или иному направлению. Поэтому при взаимодействии окисляемых субстратов с окисленной поверхностью контакта в первую очередь необходимо дифференцировать кислород решетки или поверхности оксидной каталитической системы, участвующий в реализации стадийного окислительно-восстановительного механизма (попеременное восстановление и реокисление поверхности оксидного контакта), с кислородом, адсорбированным из газовой фазы и взаимодействующим с адсорбированным углеводородом по ассоциативному (слитному) механизму.

С целью устранения возможности участия в реакции физически адсорбированного

кислорода, возможно находящегося в условиях эксперимента в динамическом равновесии с газовой фазой, свежеприготовленные образцы катализатора перед подачей импульсов реакционной смеси тренировались при температуре, превышающей температуру поверхностного взаимодействия ~ на 20К в токе гелия в течение часа.

Установлено, что при напусках импульсов реакционной смеси на поверхность катализатора, активная масса которого содержала оксид сурьмы, существенного превращения 4-фенокситолуола не происходит.

При последовательных напусках импульсов 4-фенокситолуола и аммиака на поверхность катализатора, представляющего собой оксид ванадия, нанесенный на γ -оксид алюминия в количестве 3,0% (масс.) заметно изменяются скорости и избирательность образования продуктов реакции. Это наглядно демонстрируют данные, приведенные на рис.1.

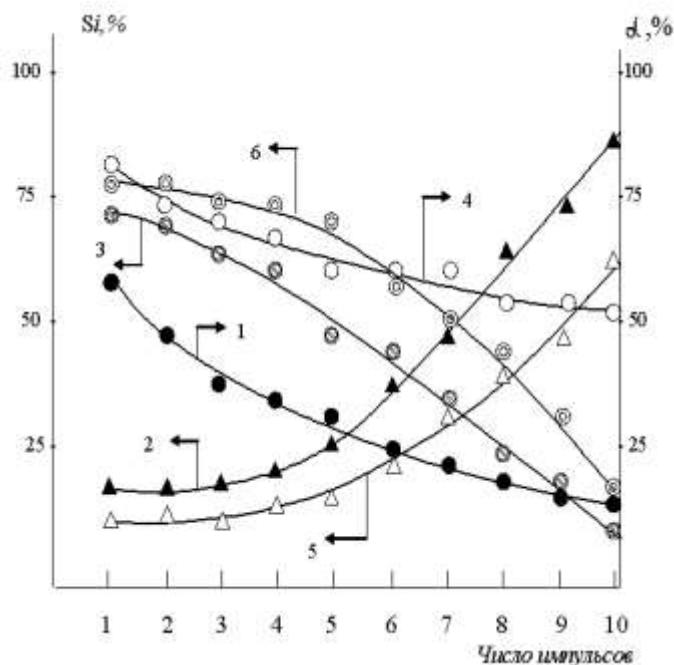


Рис.1. Зависимость конверсии 4-фенокситолуола (1), избирательности по 4-феноксибензонитрилу (2) и продуктам окислительной деструкции (3) от числа импульсов углеводорода при ведении реакции в нестационарном режиме в присутствии катализатора состава V₂O₅(3,0%)/Al₂O₃. Тоже (4,5,6) в присутствии катализатора состава V₂O₅(6,0%)/Al₂O₃. Условия: температура 673К, мольное отношение углеводород: аммиак в импульсах = 1:8.

При подаче на свежеприготовленный, окисленный образец V₂O₅/γ-Al₂O₃ катализатора одного или двух импульсов реакционной смеси (4-фенокситолуол + аммиак) селективность по 4-фенокси-бензонитрилу низка. В последующих импульсах конверсия углеводорода и селективность по продуктам глубокого окисления существенно снижаются, а селективность в целевой реакции возрастает. После напуска 5-8 импульсов реакционной смеси избирательность по целевому нитрилу начинает превалировать над избирательностью по продуктам окислительной деструкции. С увеличением содержания пентаоксида ванадия в матрице носителя наблюдается относительный рост конверсии 4-фенокситолуола как в первых, так и последующих импульсах. При этом катализатор проявляет более низкую избирательность по 4-феноксибензонитрилу в течение всей протяженности эксперимента.

Полученные результаты можно объяснить тем, что с увеличением числа импульсов реакционной смеси, контактирующей с поверхностью катализатора, имеет место частичное восстановление его поверхности, сопровождающееся удалением с нее слабосвязанного кислорода. При этом, с увеличением степени восстановленности поверхности наблюдается резкий рост избирательности по 4-феноксибензонитрилу, сопровождающееся снижением образования продуктов глубокой окислительной деструкции. С ростом содержания пентаоксида ванадия в образцах катализатора конверсия первых импульсов реакционной смеси сопровождается более высокой избирательностью по продуктам глубокой окислительной деструкции 4-фенокситолуола, которая (в сравнении с образцами, содержащими мень-

шее количество V_2O_5) падает менее интенсивно в области запредельного числа подаваемых импульсов реакционной смеси.

Данный факт может быть интерпретирован, как участие в избирательном превращении 4-фенокситолуола в 4-феноксибензонитрил оксида ванадия, находящегося в состоянии меньшей степени окисления, нежели в свежеприготовленных образцах, оттренированных в окислительной атмосфере.

В отличие от $V_2O_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, образцы, содержащие в составе активной массы бинарные сочетания оксидов ванадия и сурьмы, проявляют более высокую избирательность по целевому продукту - 4-феноксибензонитрилу при контакте с первыми импульсами реакционной смеси (рис.2).

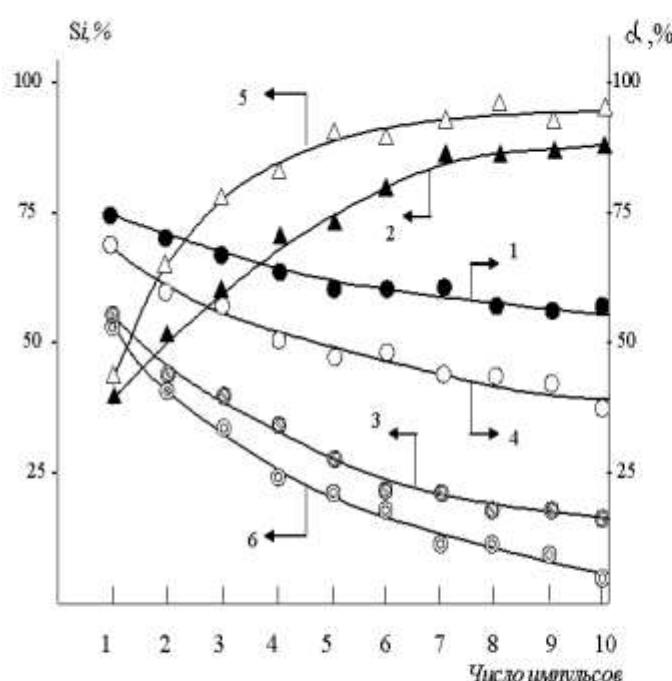


Рис.2. Зависимость конверсии 4-фенокситолуола (1), избирательности по 4-феноксибензонитрилу (2) и продуктам окислительной деструкции (3) от числа импульсов углеводорода при ведении реакции в нестационарном режиме в присутствии катализатора состава $V_2O_5(6,0\%)-Sb_2O_3(5\%)-Al_2O_3$. Точки (4,5,6) в присутствии катализатора состава $V_2O_5(6,0\%)-Sb_2O_3(10\%)-Al_2O_3$. Условия: температура 673К, мольное отношение углеводород: аммиак в импульсах = 1:8.

При этом с возрастанием числа подаваемых импульсов наблюдается меньшая интенсивность снижения конверсии углеводорода и роста избирательности по целевому нитрилу. С увеличением содержания в активной массе оксида сурьмы (во всем интервале изменения количества подаваемых импульсов реакционной смеси) относительное снижение конверсии углеводорода и избирательности по продуктам окислительного деструктивного превращения сопровождается пропорциональным ростом избирательности по 4-феноксибензонитрилу. Полученные результаты дают основание полагать, что введение в состав активной массы образцов катализаторов оксида сурьмы приводит к формированию новых поверхностных сурьмяно-ванадий-оксидных соединений (предположительно ванадата сурьмы), координирующих более прочноСвязанный кислород.

Полученные результаты дают основание полагать, что введение в состав активной массы образцов катализаторов оксида сурьмы приводит к формированию новых поверхностных сурьмяно-ванадий-оксидных соединений (предположительно ванадата сурьмы), координирующих более прочносвязанный кислород.

Эти результаты согласуются с данными по ТПВ синтезированных образцов катализаторов водородом.

В таблице приведены результаты исследования ТПВ реактивных образцов V_2O_5 и Sb_2O_3 , а также бинарных сочетаний оксидов на подложке γ - Al_2O_3 , проявляющих катализический эффект в превращении 4-фенокситолуола в 4-феноксибензонитрил.

Результаты анализа спектров ТПВ V - Sb -содержащих образцов катализаторов окислительного аммонолиза 4-фенокситолуола в 4-феноксибензонитрил

Образец	$S_{уд}$, m^2/g	Температура максимальной скорости восстановления и интенсивность пика поглощенного водорода					
		Tmax 1		Tmax 2		Tmax 3	
		T, K	I, %	T, K	I, %	T, K	I, %
Sb_2O_3 – массивный	22	883	100	-	-	-	-
V_2O_5 – массивный	46	693	57	737	32	847	11
Sb_2O_3 (10%)/ γ - Al_2O_3	110	817	38	878	62	-	-
V_2O_5 (6%)/ γ - Al_2O_3	118	688	22	728	65	858	13
V_2O_5 (6,0%) Sb_2O_3 (5%)/ Al_2O_3	114	713	12	741	77	853	7
V_2O_5 (6,0%) Sb_2O_3 (10%)/ Al_2O_3	112	705	8	733	82	865	4

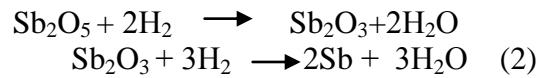
Как видно из приведенных результатов, в условиях проведенных экспериментов восстановление массивных образцов оксида сурьмы происходит в одну стадию:



о чем свидетельствует наличие одного максимума поглощения водорода в области 883 К.

При восстановлении сурьмянооксидных образцов на поверхности γ - Al_2O_3 в спектрах ТПВ наличествуют два максимума. Наблюдаемый сдвиг первого максимума в низкотемпературную область и соотношение интенсивности пиков поглощенного водорода вероятно обусловлено процессом восстановления поверхностного Sb_2O_5 , образовавшегося в качестве примеси при окислительной обработке образцов. Некоторое снижение значения температурного максимума восстановления Sb_2O_3 на поверхности γ - Al_2O_3 может быть обусловлено увеличением дисперсности оксида сурьмы, распределенного в матрице носителя.

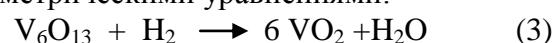
В целом, процесс восстановления, вероятно, протекает в соответствии со следующей стехиометрией:



В отличие от оксидов сурьмы восстановление пентаоксида ванадия протекает в области относительно низких температур. Наличие трех максимумов поглощения водорода в спектре ТПВ реактивного V_2O_5 свидетельствует о восстановлении его в три стадии. Наибольшей интенсивностью пика поглощения водорода характеризуется первая стадия восстановления с предполагаемой стехиометрией [10]:



Последующие стадии восстановления могут быть представлены следующими стехиометрическими уравнениями:



Некоторый сдвиг максимумов поглощения водорода при восстановлении нанесенного пентаоксида ванадия в низкотемпе-

ратурную область, аналогично рассмотренному выше слушаю, можно объяснить более высокой дисперсностью восстановляемых кристаллитов.

В спектрах ТПВ бинарных $Sb-V/Al_2O_3$ – оксидных образцов наблюдаются три максимума. Первый и, в особенности, второй максимумы поглощения водорода занимают промежуточное положение между максимумами в спектрах ТПВ, соответствующими восстановлению V_2O_5 / $\gamma-Al_2O_3$ и Sb_2O_3 / $\gamma-Al_2O_3$ – контактов. Эти результаты подтверждают высказанное предположение о формировании новых поверхностных соединений на базе оксидов ванадия и сурьмы, координирующих менее реакционноспособный кислород.

Таким образом, на основании сопоставления полученных спектров ТПВ $V-Sb$ – содержащих образцов катализаторов с данными по их взаимодействию с импульсами 4-фенокситолуола в смеси с аммиаком можно прийти к выводу, что именно упомянутые соединения проявляют свойства активных центров, избирательно катализирующих реакцию окислительного аммонолиза 4-фенокситолуола в 4-феноксибензонитрил.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нитрилы. Химическая энциклопедия, т.3., Изд-во «БРЭ», М.1992. С.260.
2. Мехтиев С.Д. Нитрилы. Баку. Азернешр. 1966. 408с.
3. Магеррамова З.Ю. Дисс. докт. хим. наук. Баку: ИТПХТ НАН Азерб., 1993. 304с.
4. Суворов Б.В. Окислительный аммонолиз органических соединений. Алма-Ата. Наука. 1971. 210с
5. Ризаев Р.Г., Мамедов Э.А., Шейнин В.Е. Гетерогенный катализ в производстве ароматических нитрилов. Баку: Элм. 1993. С.240.
6. Ризаев Р.Г., Шейнин В.Е., Магеррамова З.Ю. // Тез. Докл. III Бакинской Международной Мамедалиевской Нефтехимической конференции. Баку. 1998. С.250.
7. Ризаев Р.Г., Шейнин В.Е., Магеррамова З.Ю. // Азерб. хим. журн. 2001. №4. С.14.
8. Шейнин В.Е., Багирзаде Г.А., Магеррамова З.Ю. // Тез. Докл. IV Бакинской Межд. Мамедалиевской Нефтехимической конференции. Баку. 2000. С.168.
9. Brito, Laine J., Pratt K.C.// J Mater. Sci. 1989 – 24. № 2. P. 425.
10. Huang Y, Schwarz J., // J. Catalysis. 1988. № 16. P.59.

4-FENOKSİTOLUOLUN $V-Sb/\gamma-Al_2O_3$ OKSİD KATALİZATORUN ÜZƏRİNĐƏ İMPULS ŞƏRAİTİNĐƏ OKSİDLƏŞDİRİCİ AMMONOLİZ REAKSİYASININ TƏDQİQİ

V.Y.Şeynин, Z.Y.Məhərrəmova, İ.A.Hüseynov, N.İ.Heydarlı, Y.N.Litvişkov

Alyuminium oksidin üzərinə hopdurulmuş vanadium və sərmə oksidlərindən ibarət olan katalizatorların səthində 4-fenoksitoluolun ammoniakla qarşılıqlı təsiri impuls şəraitində tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiya qarışığını tərkibində sərmə oksidi olan katalizatorun üzərinə buraxdıqda 4-fenoksitoluolun çevrilməsi müşahidə olunmur. $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ – katalizatorun səthi ilə reaksiya qarışığı impulslarının qarşılıqlı təsiri isə dərin oksidləşdirici parçalanma məhsullarının selektivliyinin istənilməz artmasına gətirib çıxarır. Reaksiyanın ümumi sürəti və məqsədli məhsulun - 4-fenoksiбензонитриlin selektivliyi bınar $V-Sb/\gamma-Al_2O_3$ – oksid katalizatorun iştirakında nəzərə çarpan dərəcədə artur. Tərkibində $V-Sb$ olan katalizatorların temperatur-proqramlı reduksiya spektrlarının və həmin katalizatorların 4-fenoksitoluolun ammoniakla qarışığı ilə impuls şəraitində qarşılıqlı təsir nəticələrinin müqaişəsindən aydın olur ki, katalizatorların səthində əmələ gələn V və Sb oksidin birgə birləşmələri 4-fenoksitoluolun 4-fenoksiбензонитriлə oksidləşdirici ammonolizinə selektiv təsir edən aktiv mərkəz xassələrini göstərirlər.

**THE ANALYSIS OF AMMOXIDATION REACTION OF 4-PHENOXYTOLUOL
OVER V-Sb/ γ -Al₂O₃ – OXIDE CATALYST UNDER IMPULSE REGIME**

V.Y.Sheyin, Z.Y.Magerramova, I.A.Guseynov, N.I.Geydarly, Y.N.Litvishkov

The interaction of 4-phenoxytoluene with ammonia on the surface of the alumina supported single and binary vanadium and antimony oxide has been studied by impulse method. There has been established that the individual antimony oxide on the surface of the alumina is practically catalytically inactive for the ammoxidation reaction to the specified 4-phenoxybenzonitrile.

An interaction of the impulse of the reaction mixture with the surface of V₂O₅-catalyst leads to the undesirable increase of the selectivity to the products with deep oxidation distraction. At the same time the binary V-Sb/ γ -Al₂O₃ oxide systems demonstrate high overall rate and high selectivity to the specified product 4-phenoxybenzonitrile. A comparison between received TPR-spectrums of binary V-Sb/ γ -Al₂O₃ – catalysts with the experimental data showed that the joint oxidative combinations of vanadium and antimony formed on the surface of catalyst displayed the properties of active centers which catalyze selectively the ammoxidation of 4-phenoxytoluene to the 4-phenoxybenzonitrile.