УДК547.831:542.943.7

Д. К ТОЛЕМИСОВА, Ф. А. ИВАНОВСКАЯ, Д. Х. СЕМБАЕВ

О РОЛИ ВОДЫ В ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ХИНОЛИНА НА ОКСИДНОВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Исследована возможность воздействия на каталитические свойства оксиднованадиевых катализаторов, модифицированных оксидами Ti, Zr и Sn, путем введения добавок воды в реакционную зону для формирования кислотных протонно-донорных центров, которые способствуют адсорбции молекулы хинолина с участием неподеленной пары электронов азота, обеспечивающим окислительную деструкцию бензольного цикла с образованием никотиновой кислоты.

Никотиновая кислота и ее производные обладают высокой биологической активностью [1]. Известные методы ее получения базируются на использовании в качестве сырья 3-метилпиридина и 2-метил-5-этилпиридина [2]. Однако, синтез 3-метилпиридина состоит из нескольких стадий, что делает его довольно дорогостоящим, а выход никотиновой кислоты из 2-метил-5-этилпиридина небольшой. Альтернативным сырьем для получения никотиновой кислоты является хинолин, который легко получается синтетическим путем (реакция Скраупа) [3] и поэтому он доступнее названных выше пиридиновых оснований.

Молекула хинолина является бициклическим соединением и состоит из бензольного и пиридинового циклов. Для получения никотиновой кислоты в качестве основного продукта необходимо избирательное превращение бензольного цикла, что обеспечивает преимущественное образование целевого продукта. С этой точки зрения представляется целесообразным исследование влияния воды на каталитический процесс, поскольку, как известно, молекула воды адсорбируясь на поверхности катализатора образует кислотные протоно-донорные центры, которые обусловливают адсорбцию молекулы хинолина с участием неподеленной пары электронов азота, благоприятствуя, тем самым, окислительной деструкции бензольного цикла с образованием никотиновой кислоты.

Цель работы состоит в выявлении роли добавок воды в избирательности окислительного превращения хиналина в никотиновую кислоту.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали свежеперегнанный хинолин с. т. кип. 233-234 ^{0}С марки «ч». Окислителем служил воздух, очищенный от механических примесей.

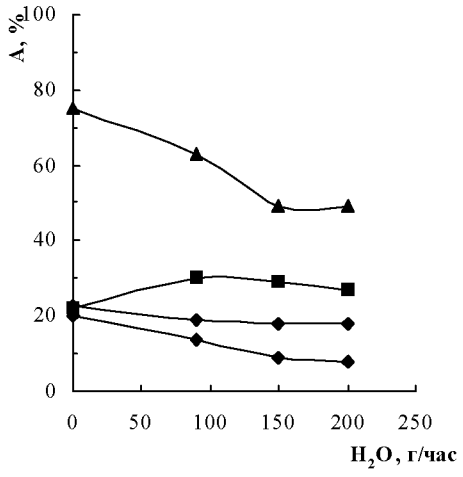
Опыты по окислению хинолина проводили на установке проточного типа с реакционной трубкой из нержавеющей стали длиной 1000мм и диаметром 20 мм. В реакционную трубку при определенной температуре с помощью дозирующих устройств вводили хинолин, воду и воздух. В работе применялись плавленые ванадийоловянные катализаторы с разным мольным соотношением компонентов V_2O_5 : SnO_2 = 1:1; 1:1,25; 1:1,5; 1:2., которые готовили следующим образом: Пентоксид ванадия и диоксид олова перемешивали в шаровой мельнице в течение 2-3 часов, полученную смесь расплавляли при температуре 870-900 °С. Расплавленную массу выливали в изложницу из нержавеющей стали, после охлаждения который измельчали на гранулы 3 – 5 мм. Полученный катализатор загружали в реакционную трубку реактора. Продукты реакции улавливали с помощью двух скрубберов типа эрлифта, 1- заполнен водой и 2- спиртом. Водный катализат титровали определяя смесь никотиновой и бензойной кислот. Затем путем 3-х кратной экстракции хлороформом, из водного раствора извлекали бензойную кислоту. Выход бензойной кислоты рассчитывали по разнице смеси бензойной и никотиновой кислот и количества никотиновой кислоты, которое определяли титрованием водного раствора после экстракции бензойной кислоты. Газохроматографический анализ спиртового раствора для определения хинолина проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с пламенно-ионизационным детектором. Определение газообразных продуктов реакции - оксидов углерода – CO и CO_2 проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Благоприятное влияние воды на парциальное окисление органических веществ на ванадийоксидных катализаторах отмечено во многих работах [4].

Под влиянием воды в ряде случаев существенно меняется механизм окислительного процесса и избирательность контактного окисления различных по своему строению органических соединений [5].

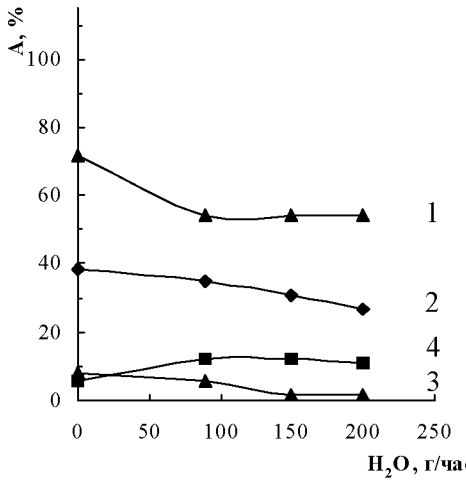
Результаты исследования влияния добавок воды на каталитические свойства ванадиево-титановых катализаторов с молярным соотношением оксидов $V_2O_5 : TiO_2 = 1 : 16$ в реакции окисления хинолина при температуре 360°С показали, что в отсутствие воды в качестве основных продуктов реакции образуются никотиновая и бензойная кислоты с выходом 22,1 % и 20,3 %, соответственно (рис. 1). Конверсия хинолина в этих условиях составляет 75 %, из которых почти 20 % расходуется на образование диоксида углерода. Введение добавок воды в зону катализа и увеличение ее подачи вызывает снижение конверсии хинолина до 50 %. Параллельно с этим имеет место уменьшение выхода диоксида углерода и снижение выхода бензойной кислоты почти в 2 раза. Выход никотиновой кислоты повышается до 30 % мол. при подаче 90 г воды в час.



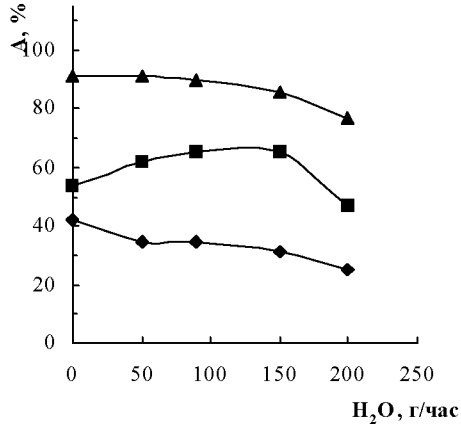
Подача : хинолина - 2,52 г/час, воздуха – 1,0 л/мин,
Температура - 360 °С
А:1-конверсия хинолина, 2–выход никотиновой кислоты,
3-выход бензойной кислоты,4–CO_2
Рис. 1. Влияние количества воды на окисление хинолина на ванадиево - титановом катализаторе молярном соотношением оксидов V_2O_5:TiO_2 = 1:16

Дальнейшее увеличение подачи воды до 200 г/час не влияет на выход бензойной и никотиновой кислот.

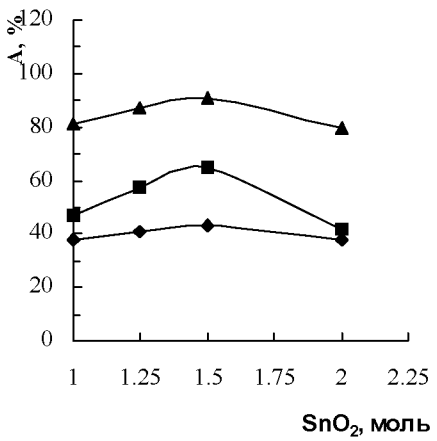
Подобное действие на окислительные превращения хинолина оказывают добавки воды на катализаторе содержащем оксиды ванадия, титана и циркония с молярным соотношением оксидов V_2O_5: TiO_2 : ZrO_2= 1 : 4 : 8 (К4). Из рисунка 2 видно, что по мере увеличения подачи воды в контактную зону снижается конверсия хинолина сначала значительно – с 73 % до 55% при подаче



Подача : хинолина - 2,52 г/час, воздуха – 6,25 л/мин,
Температура - 260 °С
А:-конверсия хинолина, 2–выход никотиновой кислоты,
3-выход бензойной кислоты, 4–CO_2
Рис. 2. Влияние количества воды на окисление хинолина на катализаторе К4



Подача : хинолина - 2,5 г/час, воздуха 8,3 л/мин,
Температура - 400 °С
А : 1- конверсия хинолина, 2 – выход никотиновой кислоты, 3 – CO_2
Рис. 3. Влияние воды на окисление хинолина на оксидном ванадийоловянном катализаторе с мольным соотношением V_2O_5:SnO_2 = 1:1,5



Подача : хинолина - 2,5 г/час, воздуха 8,3 л/мин, H_2O – 150 г/час, Температура - 400 °С
А : 1- конверсия хинолина, 2 – выход никотиновой кислоты, 3 – CO_2
Рис. 4. Влияние количества оксида олова на окисление хинолина на оксидных ванадийоловянных катализаторах

90 г воды в час. Дальнейшее повышение количества воды мало отражается на конверсии основания. Во всем интервале роста подачи воды до 200 г/час имеет место снижение выхода CO_2 с 40 % до 25 %. В отличие от опытов на оксидном ванадиево-титановом катализаторе выход кислот на катализаторе К4 существенно ниже. Однако и на этом катализаторе под влиянием воды выход никотиновой кислоты возрастает, а бензойной снижается и при подаче воды более 100 г/час составляет 0,5 % мол.

Бинарный катализатор из оксидов ванадия и олова кардинально отличается от других оксидных катализаторов своей избирательностью по никотиновой кислоте. Из рисунка 3 видно, что окисление хинолина на катализаторе $V_20_5 : Sn0_2 = 1 : 1,5$ протекает с относительно высоким выходом никотиновой кислоты (54 %) при полном отсутствии в катализате бензойной кислоты. Введение воды в зону катализа вызывает небольшое снижение конверсии хинолина, которое сопровождается падением выхода CO_2 с 42 % до 25%. Выход никотиновой кислоты в этих условиях возрастает до 65 % мол., который сохраняется в широком интервале подачи воды.

На рисунке 4 представлены результаты испытаний оксидных ванадиево-оловянных катализаторов в окислении хинолина. Увеличение содержания в катализаторе диоксида олова вызывает увеличение его активности, о которой судят по конверсии исходного хинолина. Одновременно с этим наблюдается рост выхода никотиновой кислоты, который достигает максимума на катализаторе с молярным содержанием $V_20_5 : Sn0_2 = 1 : 1,5$. На этом катализаторе были также максимальными конверсия хинолина и выход диоксида углерода.

Главная особенность оксидных ванадиево-оловянных катализаторов от других испытанных нами контактов состояла в избирательности их воздействия на окислительные превращения финильного и пиридинового циклов. Взаимодействие молекулы хинолина с V-Sn-O-катализаторами осуществлялось таким образом, что окислительному превращению подвергался преимущественно фенильный цикл. Об этом свидетельствует полное отсутствие бензойной кислоты в катализатах всех испытанных V-Sn-O-катализаторов.

Можно думать, что причина такой избирательности катализаторов, содержащих SnO_2 по никотиновой кислоте обусловлена их повышенной поверхностной кислотностью. Введение добавок воды создает дополнительное количество поверхностных протоно-донорных кислотных центров, вследствие чего наблюдается увеличение выхода никотиновой кислоты (рисунок 3, кривая 2). Подобный рост выхода этой кислоты (5-7 %) наблюдается на К4 и оксидном ванадиево-титановом катализаторах (рисунки 2 и 1).

Добавки воды, адсорбируясь на поверхности исследованных катализаторов, создают кислотные протоно-донорные центры обеспечивая, тем самым, преимущественное взаимодействие пиридинового цикла молекулы хинолина с поверхностью катализатора, что ведет к увеличению выхода никотиновой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Преображенский Н.А., Генкин Э.И.* Химия органических лекарственных веществ. 1953.

2. *Сембаев Д.Х., Ивановская Ф.А., Курмаева Р.К.* Синтез никотиновой кислоты прямым окислением 3-метилпиридина на оксиднованадиевом катализаторе, модифицированном оксидами титана, циркония и вольфрама // В кн.: Тезисы докл. междунар. симпозиума «Химическая наука как основа развития химической промышленности Казахстана в XXI веке», посвященного 100-летию со дня рожд. академика А.Б. Бектурова. 2001. С.161-162

3. Гетероциклические соединения. Под. ред. Р. Эльдерфилда. Изд-во иностранной литературы. 1955. 538 с.

4. *Кагарлицкий А.Д., Кудинова В.С., Рафиков С.Р., Сембаев Д.Х., Суворов Б.В.* // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1966. №2. С. 23-29.

5. *Ивановская Ф.А., Сембаев Д.Х., Суворов Б.В.* О влиянии воды на активность и селективность ванадиево-титановых катализаторов в реакции парофазного окисления оксилола // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1979. №4. С. 53-66.

Резюме

Қышқылды протон-донорлы орталықтардың түзілуі үшін реакция аймағына су үстемесін енгізе отырып, титан, цирконий және қалайы тотықтарымен түрлендірілген тотықты ванадий катализаторларының каталитикалық қасиетіне әсер ету мүмкіншілігі зерттелінді. Су молекуласы бензол сақинасының тотықты деструкцияланып никотин қышқылының түзілуін қамтамасыз ете отырып, азоттың қос бөлінбейтін электронының қатысуымен хинолин молекуласының адсорбциялануына мүмкіндік жасайды.

Институт химических наук им. А. Б. Бектурова.
г. Алматы

Поступила 23.11.2007 г.