УДК 542.943.7.547.532.546.881.

К. ДОСУМОВ, А. К. УМБЕТКАЛИЕВ, Г. Е. ЕРГАЗИЕВА

ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗОЛА ДО МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА НА ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Исследовано превращение бензола в малеиновый ангидрид на V_2O_5 и V_2O_5-MoO_3 катализаторах, нанесенных на различные носители (γ, α-Al_2O_3 и TiO_2). Выход основного продукта зависит от концентрации активной фазы. Оптимальным катализатором является V_2O_5-MoO_3/TiO_2, где выход малеинового ангидрида составляет 49,7%, при температуре проведения процесса 350 °С и объемной скорости 3500 $ч^{-1}$. На превращение бензола в малеиновый ангидрид существенно влияет также природа носителей.

Малеиновый ангидрид в основном используется в производствах полимерных материалов. В первую очередь это ненасыщенные полиэфиры, из которых получают армированные пластики. Ценность армированных пластиков заключается в их дешевизне и простоте изготовления из них пластиковых изделий. По механическим свойствам армированные пластики конкурируют с металлом и успешно заменяют их в качестве конструкционных материалов; важным преимуществом армированных пластиков является высокая коррозионная стойкость по сравнению с металлом. Малеиновый ангидрид широко применяется также для получения полиэфирных лаков, смазочных масел, консистентных смазок и в других отраслях промышленности.

Известно [1,2], что малеиновый ангидрид преимущественно получают каталитическим окислением бензола.

Наиболее эффективными катализаторами окисления ароматических углеводородов (бензола, толуола и *о*-ксилола) считаются ванадиевые, модифицированные оксидами MoO_3, WO_3, Sb_2O_3 и др. [3].

Анализ литературы [4] показывает, что немаловажную роль при окислении ароматических углеводородов играет природа носителя.

В данной работе представлены результаты исследования парциального окисления бензола на ванадий, ванадий-молибденсодержащих катализаторах, нанесенных на различные носители – γ-, α-Al_2O_3 и TiO_2.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Катализаторы V_2O_5/γ-, α-Al_2O_3, V_2O_5-MoO_3/γ-, α-Al_2O_3 готовили методом пропитки раствора соли ванадата аммония, смешанных солей растворов ванадата и молибдата аммония на гранулированный (d=4 мм) оксид алюминия γ-, α-формы. Оксид алюминия γ-формы предварительно подвергали термообработке при 550 °С (6 ч) на воздухе, α-форму оксида алюминия получали из γ-Al_2O_3 путем прокаливания при 1250 °С в течение 10 ч на воздухе. По данным РФА после прокалки γ-Al_2O_3 при 1250 °С оксид алюминия полностью переходит в α-форму.

Ванадиевые катализаторы, нанесенные на TiO_2 анатазной структуры, готовили по методике [5] и формовали в червякообразном виде. На следующем этапе приготовления, катализаторы подвергались термообработке при 150–170 °С (2 ч) и прокалке при 350–400 °С (5 ч) в потоке воздуха.

Эксперименты проводили в обычной проточной установке [6], в интервале температур 250–400 °С, объемных скоростей 3000–3500 $ч^{-1}$ и концентрации бензола в исходной смеси воздуха 36,6–366,6 г/$м^3$. Навеску катализаторов брали в количестве 2–3 г.

Продукты реакции окисления бензола – малеиновый ангидрид (МА), малеиновую кислоту (МК) и другие побочные продукты анализировали хроматографически на приборе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором с капиллярной колонкой длиной 50 м и диаметром 0,20 мм, заполненной сорбентом завода-изготовителя.

Кроме того, малеиновую кислоту определяли титрованием 1 н раствором NaOH в присутствии фенолфталеина по ГОСТу 246.

Удельную поверхность катализаторов определяли по методу БЭТ, значение которых для TiO_2 составляет 7,9 $м^2$/г, α-Al_2O_3 – 10,4 $м^2$/г и γ-Al_2O_3 –113,7 $м^2$/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость выхода малеинового ангидрида в реакции парциального окисления бензола на V_2O_5/γ-Al_2O_3 катализаторе от концентрации активной фазы (V_2O_5) при различных температурах реакции. Как видно из этого рисунка, ос-

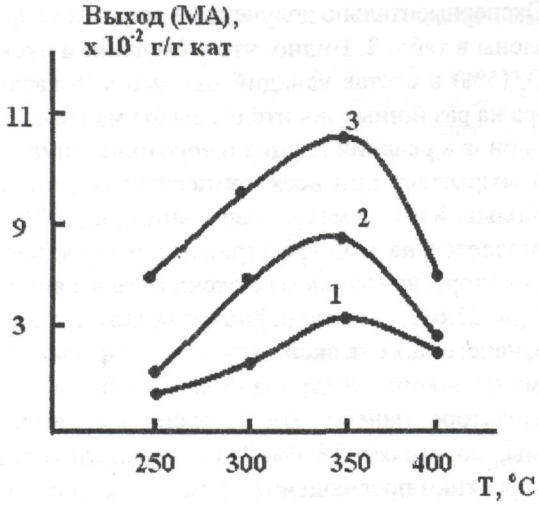


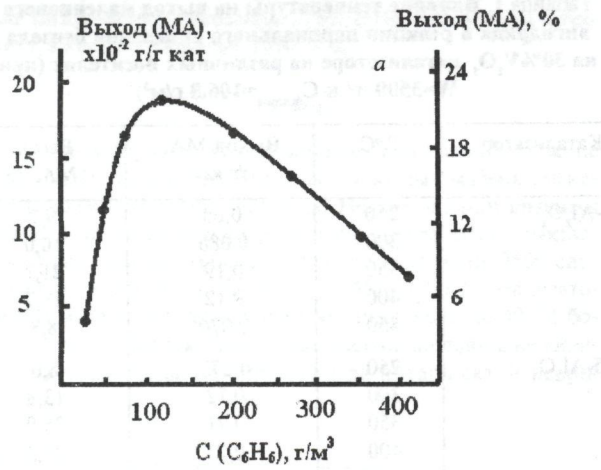
Рис. 1. Зависимость выхода малеинового ангидрида от температуры в реакции окисления бензола кислородом воздуха при W=3000 ч$^{-1}$ и $C_{бензола}$=366,6 г/м^3 на катализаторах: 1 – 2%V_2O_5/γ-Al_2O_3; 2 – 15%V_2O_5/γ-Al_2O_3; 3 – 30%V_2O_5/γ-Al_2O_3

новным продуктом реакции парциального окисления бензола является малеиновый ангидрид. По мере увеличения как температуры реакции от 250 до 350 °С, так и концентрации активной фазы (V_2O_5) катализатора от 2 до 30% выход малеинового ангидрида монотонно возрастает.

Дальнейшее увеличение температуры выше 350 °С и концентрации V_2O_5 выше 30% привели к снижению выхода ангидрида. Наибольший выход малеинового ангидрида (до 10,9×10^{-2}г/г кат.) при W=3000 ч$^{-1}$ и $C_{бензола}$=366,6 г/м^3 наблюдается на 30%V_2O_5/γ-Al_2O_3 катализаторе, наименьший (3,2×10^{-2}г/г кат.) на 2%V_2O_5/γ-Al_2O_3. В зависимости от концентрации V_2O_5 активность ванадийсодержащего катализатора в реакции превращения бензола в малеиновый ангидрид снижается в ряду: 30%V_2O_5/γ-Al_2O_3 > > 15%V_2O_5/γ-Al_2O_3 > 2%V_2O_5/γ-Al_2O_3.

Далее было изучено влияние концентрации бензола в исходной смеси воздуха на выход малеинового ангидрида на 30%V_2O_5/γ-Al_2O_3 катализаторе при оптимальной температуре 350 °С (рис. 2, а). Как видно, по мере увеличения концентрации бензола от 5 до 106,8 г/м^3 в исходной смеси воздуха выход ангидрида на 30%V_2O_5/γ-Al_2O_3 катализаторе возрастает от 4,3×10^{-2} до 19×10^{-2}г/г кат., т.е. до 21,7%.

При дальнейшем увеличении концентрации бензола выше 106,8 г/м^3 выход малеинового ангидрида снижается.



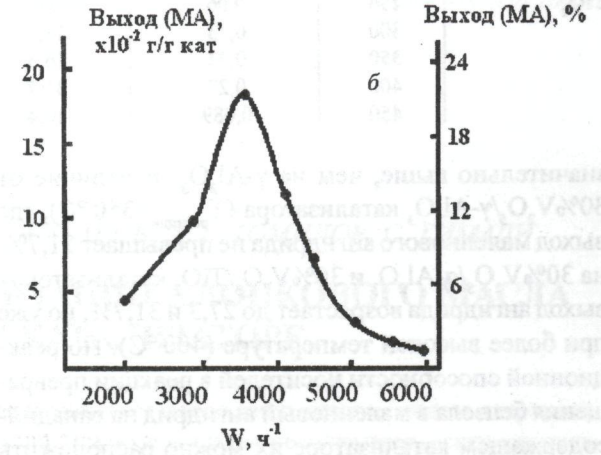


Рис. 2. Зависимость выхода малеинового ангидрида (МА) от концентрации бензола в исходной смеси воздуха (а) и (б) объемной скорости на 30%V_2O_5/γ-Al_2O_3 при 350 °С

На рис. 2, б представлена зависимость выхода ангидрида от объемной скорости. Как видно, максимальный выход ангидрида до 19×10^{-2}г/г кат. наблюдается уже при 3500 ч$^{-1}$, ниже и выше которой выход малеинового ангидрида на 30% V_2O_5/γ-Al_2O_3 катализаторе резко уменьшается.

Из полученных результатов следует, что оптимальными параметрами процесса превращения бензола в малеиновый ангидрид на оптимальном 30%V_2O_5/γ-Al_2O_3 катализаторе являются: T = 350 °С, W = 3500 ч$^{-1}$ и $C_{бензола}$ = 106,8 г/м^3.

Для сравнения с γ-Al_2O_3 было исследовано влияние носителей α-Al_2O_3 и TiO_2 (анатаз) на выход малеинового ангидрида на 30%V_2O_5-содержащем катализаторе при различных температурах. Результаты показывают (табл. 1), что при оптимальных параметрах процесса выход малеинового ангидрида на катализаторе, нанесенном на TiO_2 и α-Al_2O_3,