

УДК 542.943.7.547.533.547.581.2.

А. К. УМБЕТКАЛИЕВ, К. ДОСУМОВ, Г. М. АСИЛОВА

## ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТОЛУОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ВАНАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ, НАНЕСЕННОМ НА РАЗЛИЧНЫЕ НОСИТЕЛИ

Изучено парциальное окисление толуола на модифицированном ванадиевом катализаторе, нанесенном на различные носители. Полученные результаты показали, что основным продуктом реакции является бензойная кислота, выход которой зависит как от состава катализаторов, так и от температуры, объемных скоростей и концентрации толуола в исходной смеси воздуха. Наибольший выход бензойной кислоты достигается на модифицированном 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-5%MoO<sub>3</sub> катализаторе, нанесенном на TiO<sub>2</sub> (анатаз).

Бензойная кислота в основном используется в производстве фенола, капролактама и синтеза терефталевой кислоты, кроме того, она широко применяется в производствах пищевых продуктов и сельскохозяйственных кормов (в качестве консервантов, предотвращающих их порчу), лакокрасочных и синтетических полимеров (в качестве наполнителей и пластификаторов). Бензойная кислота также используется в качестве синергетической антидетонационной присадки к моторному топливу, компонента эмульгатора при получении эмульсионных смазочных масел, стабилизатора твердых ракетных топлив и мн. др.

Как известно, бензойную кислоту получают жидкожидкостным каталитическим окислением толуола кислородом воздуха. Существуют различные технологические схемы [1,2], где процессы проводятся в жестких условиях, т. е. в интервале давлений 10–30 атм.

Этот процесс является наиболее сложным. При каталитическом окислении толуола помимо бензойной кислоты образуются побочные продукты – бензилбензоат, бензальдегид, бензиловый спирт, дифенил и др., для разделения которых требуются дополнительные затраты.

Большой интерес вызывает газофазный катализический способ окисления толуола кислородом воздуха.

Исследование кинетики и механизма газофазного окисления толуола на различных катализаторах посвящено много работ [3,4], однако промышленного развития они не получили. Основной причиной является низкая (до 6,9%) степень превращения толуола в бензойную кислоту [4] по сравнению с жидкожидкостным окислением.

Известно [5,6], что в реакции окисления ароматических углеводородов (толуола, орто-ксилола) и

во многих других окислительных процессах высокую активность и селективность проявляют ванадиевые катализаторы.

Согласно [7] высокая селективность по бензойной кислоте в реакции парциального окисления толуола достигаются на оксиде ванадия, смешанных оксидах ванадия с сурьмой, теллуром и селеном, нанесенных на диоксид титана анатазной формы.

В связи с этим представляло интерес изучить влияние носителей (в том числе TiO<sub>2</sub>, анатазной формы) на превращение толуола в бензойную кислоту на модифицированном ванадиевом катализаторе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ванадиевый катализатор готовили смешиванием порошкообразного ванадата аммония с TiO<sub>2</sub> анатазной структуры в кислой среде до пастообразного состояния. Аналогично готовили ванадий-молибденодержащие катализаторы. Затем катализаторы подвергались формированию и температурной обработке при 110 °C (2,5 ч) и 450 °C (4 ч) в токе воздуха.

Продукты реакции парциального окисления толуола – бензальдегид, бензойную кислоту, CO<sub>2</sub>, а также другие побочные – анализировали на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке длиной 50 м и диаметром 0,2 мм, заполненной сорбентом завода-изготовителя.

Кроме того, бензойную кислоту определяли титрованием 0,1 н раствором NaOH по ГОСТу 10521-78.

Значения удельной поверхности катализатора на различных носителях, определенные по методу БЭТ, представлены в табл. 1.

Эксперименты проводили в обычной проточной установке [8].

Таблица 1. Удельная поверхность 20% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-5% MoO<sub>3</sub>, содержащего катализатора на носителях

Носители	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
TiO <sub>2</sub>	7,99
ШН-2	88,55
ШАС-2	185,05
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	113,7

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В первой серии экспериментов изучено влияние различных носителей на выход бензойной кислоты в реакции парциального окисления толуола на 20% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-5% MoO<sub>3</sub> катализаторе (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что наибольшую активность в реакции парциального окисления толуола проявляет ванадий-молибденсодержащий катализатор, нанесенный на TiO<sub>2</sub> анатазной структуры. Высокую активность проявляют также катализаторы на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $S_{уд} = 113,7$  м<sup>2</sup>/г) и алюмосиликат марки ШАС-2 ( $S_{уд} = 185,05$  м<sup>2</sup>/г). Выход бензойной кислоты при оптимальных параметрах реакции на катализаторах, нанесенных на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ШАС-2, составили 46,4 и 55,2% соответственно. Менее активным в реакции парциального окисления толуола оказался катализатор, нанесенный на шариковый носитель марки ШН-2 ( $S_{уд} = 88,5$  м<sup>2</sup>/г), где выход бензойной

кислоты не превышает 39,1%. В зависимости от природы носителей активность катализатора в реакции превращения толуола в бензойную кислоту располагается в ряду: TiO<sub>2</sub> > ШАС-2 > γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > ШН-2.

Представляло интерес изучить влияние температуры и состава катализаторов на выход бензойной кислоты в реакции парциального окисления толуола при 15 000 ч<sup>-1</sup> и C<sub>тол</sub> = 14,45 г/м<sup>3</sup>.

В табл. 3 представлены экспериментально полученные данные исследования парциального окисления толуола на ванадий и ванадий-молибденсодержащих катализаторах, нанесенных на диоксид титана.

Как видно из табл. 2, выход бензойной кислоты зависит как от температуры реакции, так и от содержания V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на катализаторах. Оптимальной температурой реакции можно считать 400 °C. Выход бензойной кислоты на 5%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> катализаторе при 400 °C составляет 55,97% и возрастает до 57,3% с введением в состав катализатора оксида молибдена (5%) в качестве модифицирующей добавки.

По мере увеличения содержания V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до 10 и 20% выход бензойной кислоты в реакции парциального окисления толуола возрастает до ~63 и 67% соответственно. Наиболее оптимальным составом

Таблица 2. Влияние носителей на выход бензойной кислоты в реакции парциального окисления толуола при W 15 000 ч<sup>-1</sup> и C<sub>тол</sub> = 14,45 г/м<sup>3</sup> на 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-5% MoO<sub>3</sub>-содержащем катализаторе

T, °C	TiO <sub>2</sub>		ШН-2		ШАС-2		γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Выход бензойной кислоты							
	г/г·кат.	%	г/г·кат.	%	г/г·кат.	%	г/г·кат.	%
350	0,17	54,3	0,06	15,6	0,07	18,5	0,1	26,15
410	0,25	67,1	0,17	39,1	0,2	55,2	0,17	46,4
450	0,08	29,6	0,06	15,8	0,03	9,6	0,11	29,64

Таблица 3. Влияние состава катализаторов на выход бензойной кислоты в реакции парциального окисления толуола при W = 15 000 ч<sup>-1</sup>, C<sub>тол</sub> = 14,45 г/м<sup>3</sup>

Катализатор	T, °C	Выход продуктов, %		
		Бензойная кислота	Бензальдегид	CO <sub>2</sub>
5%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	300	30,6	1	10,5
	350	38,8	2,4	13,8
	400	55,97	1,94	19,2
	450	51,4	3	26
5%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	300	28,6	1,2	11,8
	350	39,5	2,3	12,7
	400	62,9	3,3	21,3
	450	60,8	1,5	26,7
10%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	300	34,0	1,6	11,3
	350	54,7	1,7	14,1
	400	67,1	1,9	23,2
	450	29,6	2,7	27,4

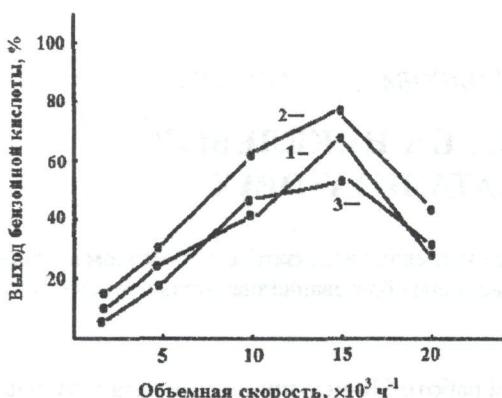


Рис. 1. Зависимость выхода бензойной кислоты от объемной скорости в реакции окисления толуола на 20% V O –5% MoO /TiO<sub>2</sub> катализаторе при различных температурах:  
1 – 350 °C; 2 – 400 °C; 3 – 50 °C

катализатора является 20% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–5% MoO<sub>3</sub>, нанесенный на TiO<sub>2</sub>.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости выхода бензойной кислоты от объемных скоростей и концентрации толуола в исходной смеси воздуха в реакции парциального окисления на ванадий-молибденсодержащем катализаторе, нанесенном на TiO<sub>2</sub>. Как видно, наибольший до 69% выход бензойной кислоты + бензальдегида достигается при объемной скорости 15 000 ч<sup>-1</sup> и концентрации толуола в исходной смеси воздуха 14,45 г/м<sup>3</sup>.

Таким образом, экспериментально определены оптимальные параметры реакции парциального окисления толуола на ванадий-молибденсодержащих катализаторах. Наиболее эффективным носителем V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–MoO<sub>3</sub> катализаторов реакции парциального окисления толуола является диоксид титана.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бензойная кислота. Свойства, применение, производство. Обзорная информация. Азотная промышленность. М.: НИИ-ТЭХИМ, С. 84.
- Иоонас Р.Э., Серебрянников Н.Д. //Нефтепереработка и нефтехимия. 1976. №9. С. 23-24.

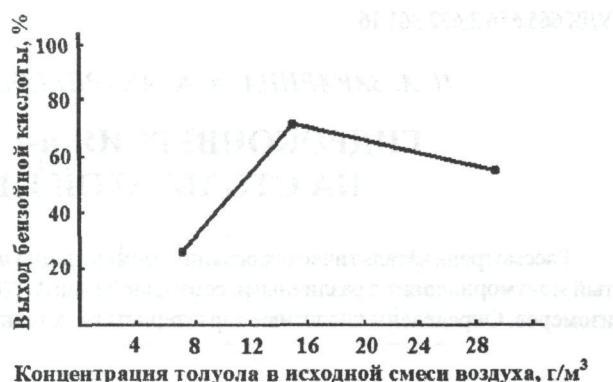


Рис. 2. Зависимость выхода бензойной кислоты от концентрации толуола в исходной смеси воздуха в реакции окисления толуола на 20% V O –5% MoO /TiO<sub>2</sub> катализаторе (T = 400 °C, W = 15000 ч<sup>-1</sup>)

3. Раевская Л.Н., Пятницкий Ю.И. //Кинетика и катализ. 1984. Т.25, №2. С. 386–391.

4. Madhok K. L. // Reaction Kinetics Catalysis Letters. 1984. V. 25, N1/2. P. 159-164.

5. Matalis H.K., Papadopoulou Ch., Kordulies Ch., Elguezabel A.A., Corberan V.C. // Appl. Catal. A: General. 1995. V. 126, N2. P.365.

6. Nicolov V., Klissurski D., Anastasov A. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1991. V. 33. N3-4. P. 319.

7. Jun Miki, Yo Osada, Takeshi Konishi, Yakudo Tachibana, Tsutomu Shikada //Applid Catalysis A: General. 1996. V. 137. P.93-104.

8. Умбеткалиев А. К., Асильова Г. М., Ергазиева Г. Е., Досумов К., Байбатыров Е. Н. // Вестник КазГУ. 2001. №4. С.88-93.

#### Резюме

Әртүрлі тасымалдағышқа отырғызылған модифицирленген ванадий катализаторында толуолдың парциалды төтығуы зерттелді. Алынған нәтижелер реакцияның негізгі заты деп бензой қышқылын көрсетті, оның шығымы катализатордың құрамына, сондай-ақ температураға, көлемдік сағатқа және толуолдың бастапқы ауа құрамындағы концентрациясына тәуелді. Бензой қышқылының аса көп шығымы TiO<sub>2</sub> отырғызылған модифицирленген 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–5%MoO<sub>3</sub> катализаторда байқалды.

**Институт органического катализа  
и электрохимии им. Д. В. Сокольского**

МОН РК, г. Алматы

Поступила 17.01.2006.