

Д.Х.СЕМБАЕВ, Л.И.САУРАМБАЕВА

## ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АММИАКА В УСЛОВИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНОЛИЗА $\beta$ -ПИКОЛИНА

Исследовано влияние воды на окисление аммиака на оксидном ванадиево-титановом катализаторе в условиях окислительного аммонолиза  $\beta$ -пиколина. Показано, что вода препятствует превращению аммиака в  $N_2O$ , которая окисляет оксиды ванадия до  $V_2O_5$ , обеспечивая его высокое содержание в катализаторе и вызывая, тем самым, глубокое окисление нитрила никотиновой кислоты.

Известно [1-3], что вода, введенная в зону катализа в условиях окислительного аммонолиза органических соединений, оказывает влияние на активность и селективность оксидных катализаторов. В присутствии воды часто наблюдается увеличение конверсии исходных веществ и повышение выхода имидов и нитрилов карбоновых кислот. Одним из главных исходных компонентов в реакции окислительного аммонолиза органических соединений является аммиак, превращения которого определяют избирательность образования целевого продукта. Однако влияние воды на превращения аммиака на оксидных катализаторах представлено в литературе единичными исследованиями [4], а состав продуктов окисления аммиака в присутствии воды практически не изучен.

Цель данной работы состояла в исследовании роли воды в окислении аммиака на оксидном ванадийтитановом катализаторе в условиях окислительного аммонолиза  $\beta$ -пиколина.

### Методика эксперимента

Опыты по окислению аммиака и окислительному аммонолизу  $\beta$ -пиколина проводили в кварцевом реакторе с неподвижным слоем (20 мл) ванадий-титанового катализатора. Катализатор готовили смешением исходных оксидов ванадия и титана, взятых в молярном соотношении  $V_2O_5\cdot TiO_2=1:16$ , формированием смеси оксидов в таблетки и спеканием их при температуре 800 °C в течение 2 ч с непрерывной подачей воздуха в обогреваемую зону. Приготовленный катализатор дробили на зерна размером 3-5 мм и загружали в реактор.

Количественное определение аммиака и оксидов азота в катализатах продуктов окисления аммиака и окислительного аммонолиза в-пиколина осуществляли на хроматографах ЛХМ-8 и ЛХМ-80 с детекторами по теплопроводности. Определение аммиака проводили при температуре колонки 36 °C. В качестве неподвижной фазы служил тетраоксиэтилгексаметилендиамин, нанесенный на хроматон N-AW.

Содержание NO в катализате определяли на колонке с молекулярными ситами 5 Е при температуре 75 °C, а N<sub>2</sub>O на колонке с Porapak Q при температуре 30 °C.

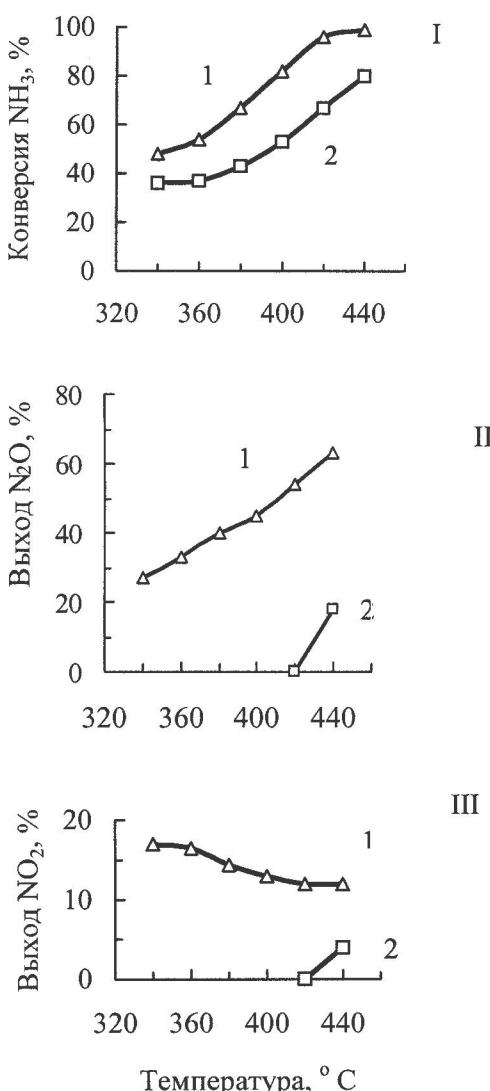
Количество NO<sub>2</sub> в газообразных продуктах реакции определяли колориметрическим методом на фотоэлектрическом колориметре ФЭК-56М-У42 по описанной в литературе методике [5].

Продукты окислительного аммонолиза в-пиколина: нитрил никотиновой кислоты, пиридин и непрореагировавший в-пиколин улавливали в скруббере, орошающем водой, и анализировали хроматографическим методом с использованием пламенно-ионизационного детектора. Количество CO и CO<sub>2</sub> в катализате определяли хроматографическим методом на детекторе по теплопроводности.

### Результаты и их обсуждение

Исследование влияния добавок воды на окисление аммиака на оксидном ванадийтитановом катализаторе показало, что введение воды в зону катализа вызывает снижение конверсии аммиака на 12-29 % по сравнению с опытами без воды (рис. 1). Продуктами окисления аммиака с водой и без нее были только N<sub>2</sub>O и NO<sub>2</sub>, а NO не был обнаружен. При окислении аммиака без добавок воды N<sub>2</sub>O и NO<sub>2</sub> присутствовали в продуктах реакции уже при температуре 340 °C, тогда как при окислении аммиака с водой эти оксиды азота обнаруживались в катализате лишь при температуре выше 420 °C. При температуре 440 °C в опытах с водой выход N<sub>2</sub>O и NO<sub>2</sub> был в 3-3,5 раза меньше, чем в опытах без воды, и составлял соответственно 18 % и 4 %.

Зависимость выхода продуктов окисления аммиака от количества подаваемой воды представлена на рисунке 2. При окислении аммиака в отсутствие воды конверсия его была достаточно высока и при температуре 420 °C достигала



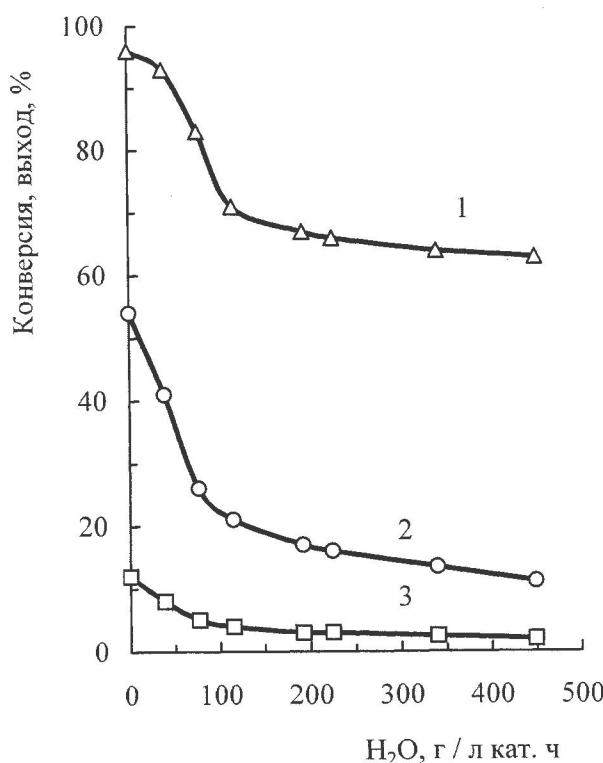
Скорость подачи аммиака 39,5 г, воздуха 1200 л, воды 340 г на 1 л катализатора в час.

Время контакта 0,48 с.

I – Конверсия NH<sub>3</sub>, II – выход N<sub>2</sub>O, III – выход NO<sub>2</sub>.  
1 – без воды, 2 – с водой.

Рис.1. Зависимость выхода продуктов окисления аммиака без воды (1) и с водой (2) на оксидном ванадийтитановом катализаторе от температуры

96 %. Выход N<sub>2</sub>O составлял при этом 54 %, а NO<sub>2</sub> – 12 %. Введение воды в контактную зону и увеличение ее количества приводило к снижению как конверсии аммиака, так и выхода оксидов азота. Уменьшение конверсии аммиака в несколько раз на оксидном ванадийтитановом катализаторе под воздействием добавок воды отмечалось и в работе [4]. Причину этого авторы связывали с влиянием воды на адсорбцию аммиака и изменение при этом характера его ката-



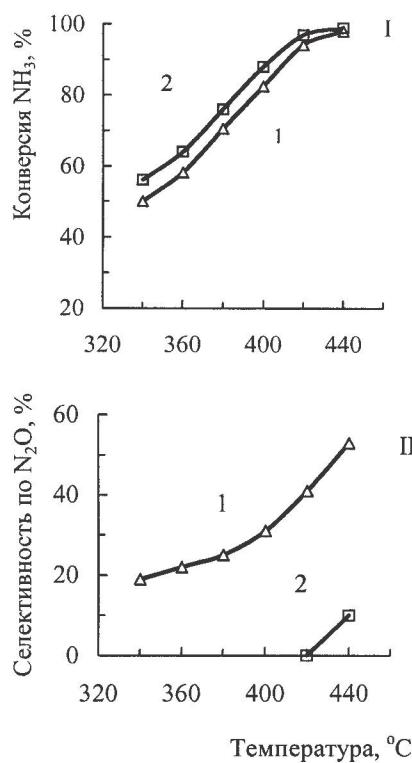
Скорость подачи аммиака 39,5 г, воздуха 1200 л на 1 л катализатора в час. Температура 420 °C.

1 – Конверсия  $\text{NH}_3$ , 2 – выход  $\text{N}_2\text{O}$ , 3 – выход  $\text{NO}_2$ .

Рис. 2. Зависимость выхода продуктов окисления аммиака на ванадийтитановом катализаторе от количества подаваемой воды

литических превращений. По их мнению, вода конкурировала с аммиаком за поверхность и поэтому снижала расход и степень его участия в каталитической реакции. В нашем исследовании добавки воды в аммиачно-воздушную исходную смесь снижали выход  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}_2$  более чем в 5 раз. Различие в выходе продуктов окисления аммиака с водой и без нее свидетельствовало о снижении окислительной способности катализатора в присутствии воды. Кроме того, не исключено, что при адсорбции воды на поверхности ванадий-титанового катализатора формировались новые кислотные протонодонорные центры различной силы, на которых окисление аммиака в оксиды азота протекает менее интенсивно, чем на электронно-акцепторных центрах оксидных катализаторов [6].

В условиях окислительного аммонолиза в-пиколина в присутствии воды и без нее конверсия аммиака была примерно одинаковой и при температуре 440 °C становилась полной (рис. 3).



Скорость подачи в-пиколина 30,7 г, воздуха 1200 л, аммиака 39,5 г и воды 340 г на 1 л катализатора в час.

I – Конверсия  $\text{NH}_3$ , II – селективность по  $\text{N}_2\text{O}$ .

Рис. 3. Окислительные превращения аммиака на ванадийтитановом катализаторе в условиях окислительного аммонолиза в-пиколина без воды (1) и с водой (2)

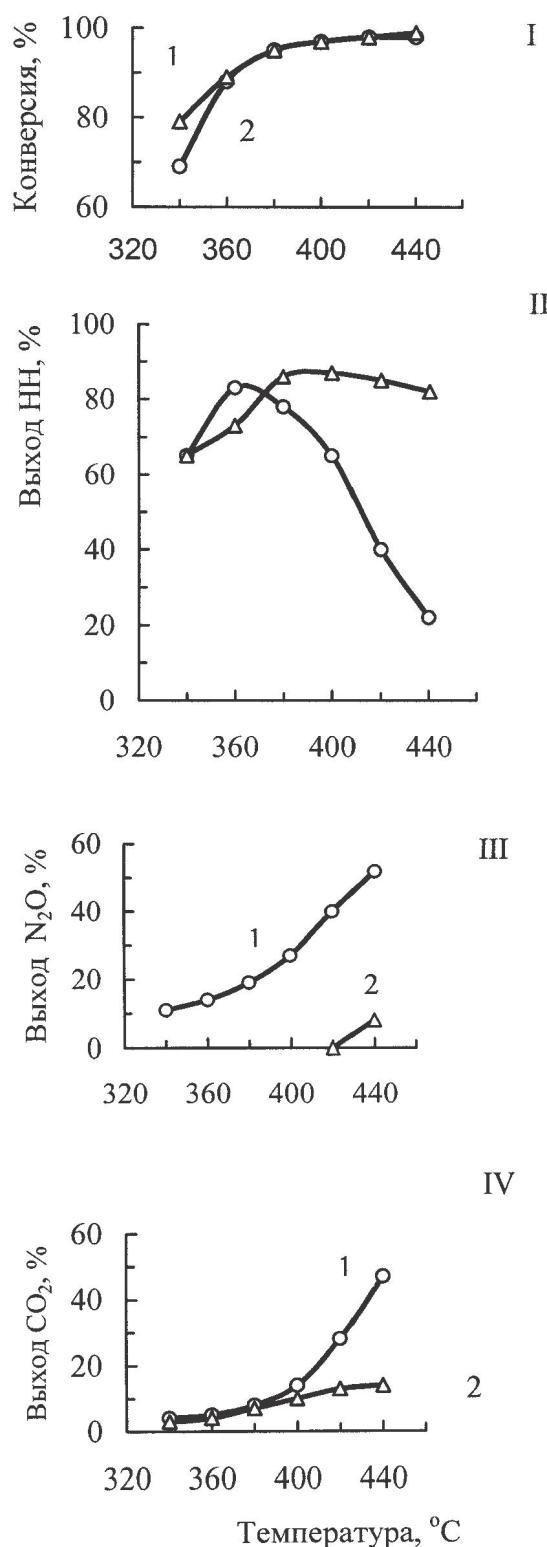
В отсутствие воды при температуре 340 °C выход  $\text{N}_2\text{O}$  в расчете на вступивший в реакцию аммиак составлял 19 %, а при 440 °C – 53 %. В опытах с водой закись азота присутствовала в катализаторе лишь при температуре 440 °C, и выход ее был в 5,3 раза меньше, чем в опытах без воды. Подобное влияние на выход закиси азота оказывала вода и при окислении аммиака в отсутствие пиридинового основания (см. рис. 2).

Результаты исследования влияния воды на окислительный аммонолиз в-пиколина представлены на рис. 4. Присутствие воды в зоне катализатора мало отразилось на конверсии в-пиколина. При температуре выше 340 °C конверсия пиридинового основания в опытах с водой и без нее была одинаковой. Выход нитрила никотиновой кислоты в присутствии воды (кривая 2, II) возрастал до 86 % при повышении температуры до 380 °C, а затем медленно снижался до 82 % при 440 °C. В опытах без добавок воды выход никотинонитрила при 360 °C достигал 82 %, однако, при повы-

шении температуры быстро снижался и при 440 °C составлял всего лишь 22 %. Описанные изменения выхода нитрила никотиновой кислоты сопровождались резким увеличением количества диоксида углерода, которое соответствовало падению выхода нитрила. Полученные результаты свидетельствовали о том, что в отсутствие воды при окислительном аммонолизе в-пиколина наблюдается окисление нитрила никотиновой кислоты до CO<sub>2</sub>. Нужно отметить, что нитрилы карбоновых кислот отличаются высокой стабильностью, их трудно окислить [7]. Рассматривая причины окисления нитрила никотиновой кислоты в отсутствие воды, можно отметить, что именно в этих условиях наблюдается окисление амиака в закись азота, выход которой при 440 °C достигал 53 % (рис. 4).

Существенные различия в окислительном аммонолизе в-пиколина в опытах с водой и без нее давали основание считать, что в отсутствие воды под влиянием реакционной среды катализатор изменяет свой состав вследствие протекания побочного процесса, связанного с окислением амиака в закись азота, которая является окислителем [8] и может окислять низшие оксиды ванадия до V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [9, 10]. Увеличение количества V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в катализаторе делает его способным окислять нитрил никотиновой кислоты. Этому способствует снижение в зоне катализа количества непрореагированного в-пиколина (восстановителя), конверсия которого при 380 °C достигает 95 %. При повышении температуры количество непрореагированного в-пиколина падает до 1-2 % и возрастает выход N<sub>2</sub>O, что обуславливает резкое снижение выхода никотинонитрила вследствие его окисления.

Подтверждением этому являются данные [11], где проведен анализ селективности образования никотинонитрила по высоте слоя ванадий-титанового катализатора и показано, что выход нитрила проходит через максимум. Этому соответствует изменение состава катализатора, которое фиксировалось по содержанию в нем V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Выявлено, что при снижении концентрации в-пиколина в контактной зоне количество V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в катализаторе повышается и резко возрастает при полной конверсии алкилпиридина. Именно в этом месте слоя катализатора наблюдается снижение выхода никотинонитрила вследствие его деструкции. Авторы считали, что увеличение количества



Условия реакции см. рис. 3.  
I – в-Пиколин, II – никотинонитрил, III – N<sub>2</sub>O, IV – CO<sub>2</sub>;  
1 – без воды, 2 – с водой.

Рис. 4. Зависимость выхода продуктов окислительного аммонолиза в-пиколина от температуры в опытах без воды и с водой

$V_2O_5$  в катализаторе происходит в результате окисления низших оксидов ванадия закисью азота. Это предположение полностью согласуется с результатами наших опытов, в которых показано образование  $N_2O$  при отсутствии воды с выходом более 50 %.

Таким образом, из полученных результатов следует, что в условиях окислительного аммонолиза  $\beta$ -пиколина роль воды заключалась в воздействии ее на механизм окисления аммиака. Вследствие этого в обычных для окислительно-го аммонолиза температурных условиях в присутствии воды закись азота в продуктах реакции отсутствовала. Представленные данные свидетельствуют о том, что катализатор под воздействием реакционной среды претерпевает химические превращения, которые определяют избирательность его действия в окислительной реакции [12].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сембаев Д.Х., Чухно Н.И., Колодина И.С., Суворов Б.В. О некоторых особенностях влияния воды на окислительный аммонолиз о-ксилола // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1977. №2. С. 27-31.
2. Сембаев Д.Х., Суворов Б.В. О роли воды в парофазных катализитических окислительных реакциях // Катализическое гидрирование и окисление: Труды ИОКЭ АН КазССР, АН КазССР. Алма-Ата, 1974. Т.9. С. 163-173.
3. Sembayev D.Kh., Suvorov B.V., Makhmetov A.B., Agashkin O.V. Water as a hydrogen atom donor in benzoic acid decarboxylation // React. Kinet. Catal. Lett. 1978. V.8. N 1. P. 35-40.
4. Шалабаев Ш.Б., Сембаев Д.Х., Суворов Б.В., Умарова Р.У. Окислительный аммонолиз аценафтина на смешанных ванадиево-титановых катализаторах // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1977. № 4.С. 44-48.
5. Анваэр Б.И., Другов Ю.С. Газовая хроматография неорганических веществ. – М.: Химия, 1976. 240 с.
6. Сильченкова О.Н., Корчак В.Н., Матышак В.А. Механизм низкотемпературного окисления аммиака на оксидах металлов по данным спектроскопических измерений / / Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 3. С. 394-402.
7. Джумакаев К.Х., Кагарлицкий А.Д., Суворов Б.В. О поведении некоторых цианипиридинов в условиях окисли-

тельного аммонолиза на пятиокиси ванадия // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1977. №2. С. 59-61.

8. Липаткина Н.И., Швец В.А., Казанский В.Б. Изучение методом ЭПР реакционной способности радикалов  $O^\cdot$ , адсорбированных на  $V/SiO_2$ ,  $Mo/SiO_2$  и  $W/SiO_2$  катализаторах // Кинетика и катализ. 1978. Т.19. Вып.4. С. 979-984.

9. Pochtennaya I.M., Sembaev D.Kh. Effect of Reaction Medium on V-Ti Oxide Catalyst Composition in 2-Methyl-5-Ethylpyridine Ammonoxidation // Eurasian Chem. Tech. Journ. 2002. V.4. N3. P. 183-187.

10. Саурамбаева Л.И., Серебрянская А.П., Сембаев Д.Х. Влияние закиси азота на состав V-Ti-O-катализатора и его поверхностную кислотность // Окислительный аммонолиз органических соединений: Материалы респ. конф., посвящ. 50-летию открытия академиками С.Р.Рафиковым и Б.В.Суворовым реакции окислительного аммонолиза / МОН РК, НАН РК, Институт хим. наук. Алматы, 2003. С. 29-30.

11. Почтенная В.М., Сембаев Д.Х., Нарожный А.А. Влияние реакционной среды на каталитические свойства ванадийтитановых катализаторов синтеза мономеров // Химия мономеров и полимеров: Труды ИХН АН КазССР. Алма-Ата, 1988. С. 3-25.

12. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. – М.: Наука, 1988. 304 с.

#### Резюме

$\beta$ -пиколинді тотықтыра аммонолиздеу шартындағы ванадий-титан катализаторында аммиактың тотығуына судың өсері зерттелді. Су аммиактың  $N_2O$ -ге айналуына кедергі жасап, ванадий тотықтарын  $V_2O_5$ -ге дейін тотықтырады да катализатордағы оның мөлшерінің жоғарылауын қамтамасыз етеді. Бұл нитрилдің никотин қышқылына толық тотығуына әкеліп соқтырады.

#### Summary

Influence of the water on the oxidation of ammonia on the vanadium-titanium oxides catalyst in conditions of the  $\beta$ -picoline ammonoxidation was investigated. It is shown, that water prevents to transformation of ammonia into  $N_2O$  which oxidizes vanadium oxides up to  $V_2O_5$ , providing its high contents in the catalyst. It results to deep oxidation of the nicotinic acid nitrile.

(АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова»,  
г. Алматы

Поступила 03.03.2010 г.