

УДК 542.943.7: 547.831

*Д.Х. СЕМБАЕВ, Ф.А. ИВАНОВСКАЯ,
Т.П. МИХАЙЛОВСКАЯ, Д.К. ТОЛЕМИСОВА*

О РОЛИ РАЗМЕРНОСТИ ЧАСТИЦ SnO_2 В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ДЕЙСТВИИ СМЕШАННОГО ОКСИДНОВАНАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ПАРОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ХИНОЛИНА

(Институт химических наук им. А.Б. Бектурова МОН РК, г. Алматы)

Изучено влияние размерности частиц SnO_2 на его промотирующее действие в оксидном ванадиоловянном катализаторе. Установлено, что в присутствии мелкодисперсного диоксида олова (размер частиц - 80 нм) скорость диссоциации V_2O_5 сильно замедляется. Показано, что с уменьшением размера частиц SnO_2 активность оксидного ванадиоловянного катализатора в реакции парофазного окисления хинолина снижается, а его селективность по никотиновой кислоте возрастает.

Введение. Под влиянием реакционной среды в процессе каталитического окисления состав катализатора может изменяться и достигать стационарной величины, приобретая определенную активность и селективность, которые могут существенно отличаться от первоначальных значений. Это необходимо учитывать при подборе катализаторов и опираться не на исходный состав катализатора, а на тот состав, который формируется в результате воздействия на катализатор реакционной среды [1]. Это очень важно для оксиднованадиевых катализаторов, которые особенно сильно подвержены восстановлению под влиянием реакционной среды. Этим обусловлена необходимость подбора промоторов, обеспечивающих постоянство содержания V_2O_5 . Ранее нами было показано, что таким промотором является SnO_2 [2].

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния размера частиц SnO_2 на его промотирующее действие по отношению к V_2O_5 в оксидном ванадиоловянном катализаторе в реакции парофазного окисления хинолина.

Экспериментальная часть

Ванадиоловянный катализатор с молярным соотношением оксидов $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{SnO}_2 = 1 : 1,5$ готовили по способу, разработанному в ИХН им. А.Б. Бектурова [3]. Оксид ванадия (V) и диоксид олова, взятые в соответствующих количествах, тщательно перемешивали и прессовали в таблетки. Таблетки помещали в муфельную печь и подвергали термической обработке в атмос-

фере воздуха. Затем их дробили. В реактор загружали катализатор с размером зерен 3–5 мм.

Другой образец ванадиоловянного катализатора с тем же молярным соотношением оксидов готовили с использованием V_2O_5 марки «ч.д.а.» и диоксида олова, который обрабатывался механохимическим способом для получения наноразмерных частиц. Для этого в 2 барабана, заполненных 2 кг металлических шаров в каждом, помещали смесь SnO_2 , ОП-7 по 0,1 г в качестве темплаты и по 80 мл воды. Содержимое барабанов размальчивали в течение 1 часа. После завершения размалывания содержимое каждого барабана переносили на сито с отверстиями меньше, чем размер шаров. Шары и барабаны промывали дистиллированной водой. Взвесь переносили в ванночку из нержавеющей стали и выпаривали досуха при комнатной температуре. Воздушно сухой SnO_2 растирали в ступке и использовали для приготовления катализатора, как описано выше.

Опыты по окислению хинолина проводили на установке проточного типа с реакционной трубкой из нержавеющей стали длиной 80 см и диаметром 22 мм. В реакционную трубку при определенной температуре вводили хинолин, воду и воздух. Продолжительность опытов 30 и 15 мин. Продукты улавливали по отдельности водой и спиртом. В водном катализате титрованием раствором NaOH определяли смесь никотиновой и бензойной кислот. После разделения кислот экстракцией хлороформом и повторного титрования определяли количество образующихся

кислот.

Каталитическую активность оксиднованадиевых катализаторов, промотированных SnO_2 , определяли в безградиентном реакторе идеального смешения по известной методике [4] *.

Газохроматографический анализ спиртового раствора для определения хинолина проводили на хроматографе ЛХМ-8АД с пламенно-ионизационным детектором. Использовали стеклянную колонку длиной 1 м с внутренним диаметром 4 мм, заполненную неподвижной фазой ДС 550. Газоснитель аргон. Температура колонки 154 °C.

Определение газообразных продуктов реакции - диоксида углерода - CO_2 проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности.

Термическую диссоциацию V_2O_5 осуществляли в токе гелия в кварцевой трубке при температуре 650 °C. Количество выделяющегося кислорода определяли хроматографическим методом на приборе с детектором по теплопроводности. Колонка длиной 1,5 м и внутренним диаметром 3 мм заполнена молекулярными ситами 5A (0,2-0,315 мм). Температура термостата и детектора – комнатная, ток детектора – 80 мА.

Результаты и их обсуждение

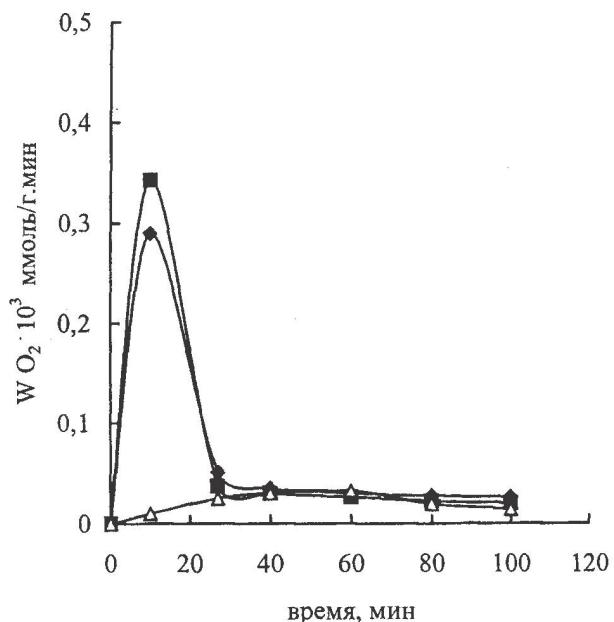
Каталитическое действие многокомпонентных оксиднованадиевых катализаторов определяется оксидом ванадия (V) и, прежде всего его реакционной способностью, на которую оказывают промотирующее действие другие оксиды металлов, находящиеся в контакте с V_2O_5 . В качестве меры каталитической активности V_2O_5 мы рассматривали ее способность к термической диссоциации.

Из литературы известно [5], что SnO_2 может проявлять окислительную способность, благодаря чему V^{+4} в присутствии диоксида олова окисляется в V^{+5} , что обеспечивает сохранение в катализаторе определенного количества V_2O_5 .

Благодаря этому оксидные ванадийтитаноловые катализаторы могут работать при больших нагрузках по сырью и аммиаку, не теряя своей активности и селективности [6].

Представлялось интересным исследовать влияние размерности частиц SnO_2 на его промотирующее действие в оксидном ванадийоловян-

ном катализаторе. Из рисунка 1 видно, что SnO_2 марки «чда» (реактив), обладая довольно крупными частицами, ускоряет диссоциацию V_2O_5 (кривая 2). Скорость диссоциации индивидуального оксида ванадия (V) несколько ниже (кривая 1). В присутствии мелкодисперсного диоксида олова (80 нм) скорость диссоциации V_2O_5 сильно замедляется (кривая 3), которая на порядок меньше, чем скорость диссоциации индивидуального оксида ванадия (V).



Температура диссоциации - 650 °C.

1 – V_2O_5 , 2 – $\text{V}_2\text{O}_5 + 10\% \text{SnO}_2$ (чда), 3 – $\text{V}_2\text{O}_5 + 10\% \text{SnO}_2$ (подвергнутый механохимической обработке, размер частиц - 80 нм)

Рис. 1. Влияние размера частиц диоксида олова на скорость диссоциации пентоксида ванадия

Из этого следует, что наноразмерный диоксид олова стабилизирует V_2O_5 , поддерживая определенное количество оксида ванадия (V) в бинарном катализаторе, обеспечивая тем самым стабильность состава катализатора при больших нагрузках по сырью. В отсутствие SnO_2 под воздействием окисляющихся органического соединения и аммиака, в случае окислительного аммонолиза, количество оксида ванадия (V) уменьшается. Это вызывает снижение активности оксидного ванадийоловянного катализатора.

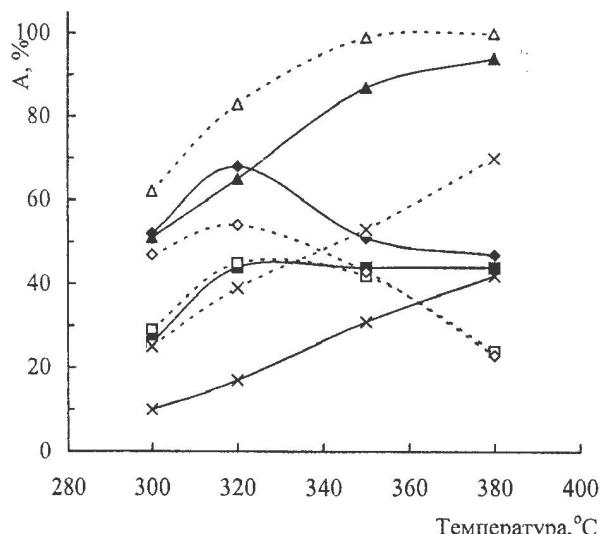
Принимая во внимание, что в изученных нами катализаторах, содержащих оксиды ванадия и

* Авторы благодарят н.с. Чухно Н.И. за помощь в проведении эксперимента

олова, SnO_2 существует как отдельная фаза, не образуя химических соединений и твердых растворов, полученные нами результаты показали возможность регулирования реакционной способности оксида ванадия (V) путем изменения размера частиц диоксида олова. Это открывает новые возможности в подборе эффективных ванадийсодержащих катализаторов парофазного окисления и окислительного аммонолиза органических соединений, способных выдерживать высокие нагрузки по сырью и амиаку.

Влияние размерности частиц SnO_2 на его промотирующее действие проявилось и в избирательности окислительного превращения хинолина на оксидном ванадиоловянном катализаторе (рисунок 2). Конверсия хинолина на катализаторе, для приготовления которого использовался SnO_2 с размером частиц 80 нм, существенно ниже, чем на катализаторе со SnO_2 «реактив». Эти результаты согласуются с данными, приведенными на рисунке 1, которые свидетельствуют о снижении активности катализатора, содержащего крупные частицы SnO_2 .

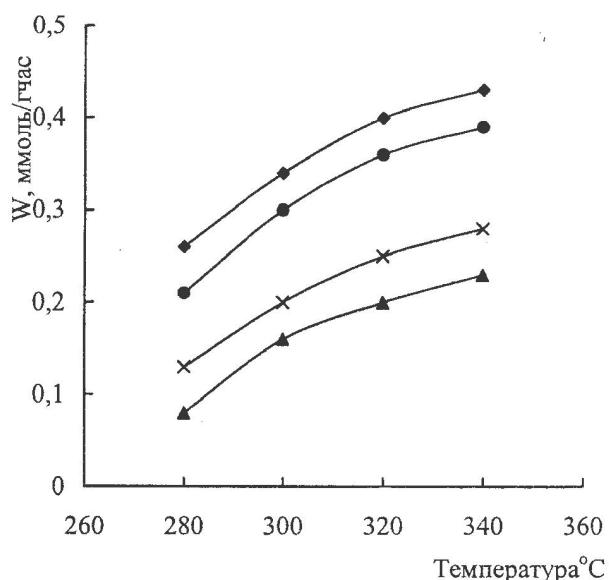
Из рисунка 2 видно, что селективность образования никотиновой кислоты из хинолина (70 %) существенно выше на катализаторе, содержащем SnO_2 с размером частиц 80 нм, чем на катализаторе с крупными частицами диоксида олова.



Скорость подачи хинолина 2,5 г/час, воздуха 4,0 л/мин А, % : 1, 1г – конверсия хинолина, 2, 2г – выход никотиновой кислоты, 3, 3г – селективность образования никотиновой кислоты, 4, 4г – CO_2 . 1,2,3,4 - SnO_2 – подвергнут механохимической обработке - 80 нм, 1г, 2г,3г, 4г - SnO_2 - реактивный
Рис. 2. Влияние температуры на окисление хинолина на оксидном ванадиоловянном катализаторе с молярным соотношением оксидов

$$\text{V}_2\text{O}_5 : \text{SnO}_2 = 1 : 1,5$$

Изучение катализитической активности и селективности катализаторов, содержащих наноразмерный SnO_2 , проводилось нами в реакторе полного смешения, обладающего всеми преимуществами безградиентного метода. Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что значения скоростей расходования хинолина во всем интервале температур снижаются с уменьшением размера частиц промотора – SnO_2 , (рисунок 3, кривая 2), а скорость накопления никотиновой кислоты (кривая 4) существенно возрастает.



Скорость подачи хинолина 0,58 г/час, воздуха 1,0 л/мин, воды 16 г/час А, % : 1,2 – скорость расходования хинолина, 3,4 – скорость накопления никотиновой кислоты.
2,4 – SnO_2 - подвергнут механохимической обработке - 80 нм, 1,3 - V_2O_5 и SnO_2 - реактивные

Рис. 3. Зависимость скорости реакции окисления хинолина от температуры на оксидном ванадиоловянном катализаторе с молярным соотношением оксидов

$$\text{V}_2\text{O}_5 : \text{SnO}_2 = 1 : 1,5$$

Таким образом, результаты наших исследований показали роль размерности частиц SnO_2 в каталитическом окислении хинолина в никотиновую кислоту. С уменьшением размера частиц SnO_2 активность оксидного ванадиоловянного катализатора в окислительной реакции снижается, вследствие падения реакционной способности оксида ванадия (V), определяющего каталитическое действие бинарного катализатора, а его селективность по никотиновой кислоте возрастает.

Резюме**ЛИТЕРАТУРА**

1. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. - М.: Наука, 1988. – 304 с.
2. Ивановская Ф.А., Сембаев Д.Х., Толемисова Д.К., Габдуллина Л.Ф. О промотирующем действии SnO_2 в оксиднованадиевых катализаторах окисления и окислительно-аммонолиза // Доклады НАН РК. 2008. № 2. С. 11-13.
3. А.С. 298163 СССР. Катализатор для окисления и окислительного аммонолиза ароматических и гетероциклических соединений / Суворов Б.В., Сембаев Д.Х., Кагарлицкий А.Д., Кудинова В.С., Букейханов Н.Р.; опубл. 1972. Бюл. № 36.
4. Любарский А.Г., Горелик А.Г., Сальникова О.Н., Глухова Р.Г., Малыгин Е.Н., Грабова М.Н. Кинетика катализитического окисления бензола в малеиновый ангидрид // Нефтехимия. 1978. Т. 18. № 3. С. 397-403.
5. Satohiro Yoshida, Tomoaki Murakami, Kimo Tarama. Structural Study on Promoting Actions of Titanium Dioxide and Stannic Oxide on Vanadium Pentoxide Catalysts // Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. 1973. V. 51. № 4. P. 195-205.
6. Суворов Б.В., Михайлова Т.П. Синтез 4-цианпиридина путем окислительного аммонолиза 4-пиколина на ванадий-титан-оловянном катализаторе // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. Вып. 2. С. 275-278.

Тотықты ванадий-қалайы катализаторындағы қалайы қос totығының промоторлау өрекетіне SnO_2 бөлшек мөлшерлерінің әсері зерттелінді. Ұсақ дисперсті қалайы қос totығының (бөлшек өлшемі – 80 нм) қатысуымен V_2O_5 -тің диссоциациялану жылдамдығының баяулайтындығы анықталынды. SnO_2 бөлшектерінің мөлшерінің кішіреюімен хинолинді бу фазалы тотықтыру реакциясындағы тотықты ванадий-қалайы катализаторының белсенділігінің томендейтіндігі, ал оның никотин қышқылы бойынша талғамдылығының жоғарылайтындығы көрсетілді.

Summary

The influence of dimension of particles of SnO_2 on its promotional action in the oxide vanadium-tin catalyst is investigated. It is established, that at presence of petty-dispersed dioxide of tin (the size of particles - 80 nanometers) the speed dissociation of V_2O_5 is strongly slowed down. It is shown, that with the reduction of the size of particles of SnO_2 activity of the oxide vanadium-tin catalyst in reaction of vapour-phase oxidation quinoline decreases, and its selectivity on the nicotinic acid grows.

*Институт химических наук
им. А.Б. Бекетурова МОН РК*

Поступила 10.06.09