

УДК 541.128

Роль синглетного молекулярного кислорода в реакциях окисления толуола на ванадий-молибденовых каталитических системах

М. В. ВИШНЕЦКАЯ¹, И. С. ТОМСКИЙ²¹Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина, Ленинский проспект, 65, Москва 119991 (Россия)

E-mail: mvvishnetskaya@mail.ru

²Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения РАН, ул. Октябрьская, 1, Якутск 677980 (Россия)

E-mail: istomsky@yandex.ru

(Поступила 04.08.10; после доработки 26.04.11)

Аннотация

Установлено, что катализаторы на основе оксидов ванадия и молибдена проявляют активность в генерации синглетной формы молекулярного кислорода. На смешанных оксидах состава $xV_2O_5 \cdot yMoO_3$ основной реакцией является не одноэлектронное окисление, а присоединение по двойной связи, причем предпочтительно в *мета*-положение. Показано, что окисление толуола на индивидуальных оксидах ванадия и молибдена протекает по независимым маршрутам: на V_2O_5 окисление реализуется преимущественно по бензольному кольцу, в то время как на MoO_3 – по боковой цепи.

Ключевые слова: синглетный кислород, толуол, гетерогенный катализ, оксиды металлов

ВВЕДЕНИЕ

При рассмотрении механизмов прямого окисления углеводородов молекулярным кислородом [1–4] ключевую роль играет природа активных частиц, принимающих участие в окислительных превращениях. Исследования в этом направлении проводились, главным образом, в условиях низкотемпературного гомогенного катализа, тогда как наиболее важные промышленные процессы проводятся при повышенных температурах и в присутствии гетерогенных катализаторов.

К настоящему времени экспериментальный и теоретический материал по селективному парофазному каталитическому окислению толуола, а также данные о способности катализаторов генерировать активные формы молекулярного кислорода свидетельствуют о наличии определенных связей между ними. В особенности это касается гетерогенных катализаторов на основе таких переходных металлов, как ванадий и молибден. Однако до

настоящего времени систематические исследования природы активных частиц, которые принимают участие в парциальном окислении ароматических углеводородов на гетерогенных катализаторах, не проводились.

Цель данной работы – выявление связи между способностью смешанных оксидов $xV_2O_5 \cdot yMoO_3$ генерировать активную форму молекулярного кислорода 1O_2 и их селективностью в окислении толуола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окисление толуола проводили на индивидуальных оксидах ванадия, молибдена и смешанных оксидах $xV_2O_5 \cdot yMoO_3$ (молярные соотношения 3 : 1, 3 : 2, 1 : 1, 2 : 3, 1 : 3), а также на механической смеси индивидуальных оксидов ванадия и молибдена в соотношении 1 : 3. Образцы V_2O_5 и MoO_3 готовили термическим разложением метаванадата и метамолибдата аммония соответственно при

400–500 °С в течение 5 ч. Двойной оксид $xV_2O_5 \cdot yMoO_3$ готовили соосаждением из насыщенного водного раствора метаванадата и метамолибдата аммония, взятых в необходимом соотношении, с последующим термическим разложением (аналогично индивидуальным оксидам). Удельная поверхность приготовленных образцов составляла 5–6 м²/г.

Рентгенограммы образцов получали на приборе ДРОН-3 (CuK_α-излучение). Каталитические исследования проводили с реактором проточного типа со стационарным слоем катализатора в интервале температур 300–500 °С при атмосферном давлении и объемной скорости подачи сырья 0.5–1 ч⁻¹. Образцы оксидов металлов (0.25–0.5 г) помещали в реактор в смеси с измельченным кварцем (1.5 м³/г). Толуол в реактор подавался в смеси с воздухом при молярном соотношении толуол : кислород, равном 1 : 10 и 1 : 6; общая скорость подачи паровоздушной смеси составляла 90 мл/мин.

Жидкие продукты реакции анализировали на хроматографе Cambridge GC-95, снабженном ПИД, капиллярной колонкой (50 м) с фазой ФФАР. Газообразные продукты анализировали на хроматографе “Кристаллюкс-4000М”, снабженном катарометром, набивной колонкой (5 м) с активированным углем. Анализ малеинового ангидрида и бензойной кислоты проводили растворением полученных продуктов в воде и последующим титрованием на титраторе АТП-02 раствора 0.1 М NaOH.

Окисление толуола кислородом воздуха на исследуемых катализаторах протекало с образованием бензальдегида, малеинового ан-

гидрида (МА) и оксидов углерода (CO_x). Помимо этих продуктов зарегистрировано образование небольших количеств (менее 1 мас. %) гидрохинона, антрахинона и др. Для установления вклада гидрохинона как основного промежуточного продукта, образующего МА, приготовлены и исследованы реакционные смеси с массовой долей гидрохинона 2–10 %. По данным материального баланса по углероду, потери не превышали 2 мас. %.

Количество ¹O₂ определяли струевым методом при остаточном давлении воздуха, примерно равном 1 кПа, и линейной скорости потока 260 см/с [5]. Навеску катализатора помещали в кварцевый реактор, обладающий малой тепловой инерцией. На выходе из реактора воздух охлаждался до комнатной температуры и поступал в ячейку, где активный кислород селективно реагировал с хемиллюминесцентным красителем. Интенсивность хемиллюминесценции регистрировали фотоумножителем ФЭУ-79.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены данные по конверсии толуола, выходам МА и БА в зависимости от состава $xV_2O_5 \cdot yMoO_3$ при различных температурах, а также данные по генерации синглетного кислорода. Видно, что для оксида ванадия выход МА максимален при 400 °С, далее он снижается. Выход бензальдегида для V₂O₅ максимален при 300 °С, а при 500 °С он равен нулю. На оксиде молибдена с повышением температуры выход бензальдегида воз-

ТАБЛИЦА 1

Сводные данные по окислению толуола $xV_2O_5 \cdot yMoO_3$ при различных соотношениях $x : y$

$x : y$	Количество ¹ O ₂			Степень конверсии			Выход, мол. %					
	(N), 10 ¹³ молекул/г			толуола, мол. %			Малеиновый альдегид			Бензальдегид		
	Температура, °С											
	300	400	500	300	400	500	300	400	500	300	400	500
1 : 0	1.1	2.0	4.6	3.1	89.9	89.5	0	30.9	29.0	3.1	0	0
3 : 1	0	5.1	18.5	8.5	89.3	97.2	0	32.5	16.0	8.5	0	0
3 : 2	5.5	6.7	15.0	17.8	99.9	100.0	0	33.9	18.5	17.8	7.1	0
1 : 1	2.3	8.0	14.2	24.3	99.8	100.0	0	47.8	26.9	24.3	16.4	0
2 : 3	7.0	3.9	8.5	20.0	100.0	89.8	0	36.4	34.6	20.0	8.4	0
1 : 3	5.0	3.2	3.8	19.2	42.9	82.0	0	11.5	21.4	19.2	8.1	6.7
0 : 1	0	0	0.1	0.2	6.6	39.0	0	0	0	0.2	3.8	30.3

растает. Образования МА на этом катализаторе не происходило.

Таким образом, окисление толуола на индивидуальных оксидах протекает по различным маршрутам: на V_2O_5 окисление реализуется преимущественно по бензольному кольцу, а на MoO_3 – по боковой цепи.

Включение V_2O_5 в MoO_3 во всех случаях приводит к повышению степени конверсии толуола. При этом по степени конверсии образцы с содержанием оксида ванадия более 50 мол. % фактически не отличаются от образцов чистого V_2O_5 . По данным табл. 1, включение уже 25 мол. % оксида ванадия способствует значительному увеличению выхода бензальдегида при низких температурах. Зависимость выхода бензальдегида от содержания MoO_3 в смешанных оксидах носит экстремальный характер: максимальный выход наблюдается при 300 и 400 °С для образца, содержащего 50 мол. % MoO_3 , а при 500 °С – для образца с молярной долей MoO_3 100 %.

Данные РФА образцов $xV_2O_5 \cdot yMoO_3$ указывают на образование многофазовых систем. Так, для образца с содержанием 25 мол. % V_2O_5 выявлены три фазы с преобладанием фазы MoO_3 . После повышения содержания V_2O_5 до 40 мол. % наблюдаются четыре фазы, доминирующая фаза – V_2MoO_8 . В случае образца с содержанием V_2O_5 50 мол. % начинает формироваться фаза V_2O_5 , вклад которой возрастает по мере увеличения содержания оксида ванадия, причем интенсивность линий, соответствующих фазе V_2MoO_8 , ослабевает. Для образца с 75 мол. % V_2O_5 основной фазой становится уже V_2O_5 .

Для уточнения влияния фазового состава приготовлен образец механической смеси индивидуальных оксидов ванадия и молибдена (75 мол. % MoO_3). Степень конверсии толуола на образце механической смеси при 400 °С составляет 15 мол. %, а при 500 °С – 70 мол. %. Эти данные меньше по сравнению со степенью конверсии на сосажденном образце, но на 10 мол. % превышают величину, рассчитанную по аддитивной схеме из данных для индивидуальных MoO_3 и V_2O_5 . Несмотря на меньшую степень конверсии толуола на механической смеси, выход бензальдегида для нее в шесть раз выше по сравнению с сосажденным образцом и полностью совпадает с ре-

зультатами для индивидуального MoO_3 . Необходимо отметить, что характер зависимости выхода бензальдегида от температуры в точности совпадает с таковым для индивидуального MoO_3 и противоположен поведению сосажденного образца. Выход МА (500 °С) оказался одинаковым для образцов, полученных сосаждением и механическим смешением. Наибольшее различие наблюдается при сравнении выходов CO_x : на механической смеси даже при 500 °С реакция полного окисления протекает лишь на 14 мол. %, в то время как на сосажденном образце – на 54 мол. %. Это существенно превышает расчетную аддитивную оценку, составляющую всего 22 мол. %. Необходимо также подчеркнуть, что нами приведены значения выхода CO_x в реакции полного окисления, т. е. с учетом оксида, выделяющегося при образовании МА.

Однако данные рентгенофазового анализа и ЭПР не могут объяснить различий в маршрутах окисления на оксидных ванадий-молибденовых катализаторах. По-видимому, в образовании МА и бензальдегида принимают участие разные окислители.

Предположение об участии синглетной формы молекулярного кислорода в реакциях окисления, протекающих на оксидных катализаторах, впервые было сделано авторами [6]. Позже [7] была обнаружена способность V_2O_5 и MoO_3 генерировать 1O_2 . Однако совершенно различная химическая природа этих оксидов не позволила сформировать единого мнения о механизмах такой генерации.

В табл. 1 приведены данные хемилюминесцентного определения количества генерируемого в газовую фазу 1O_2 с $xV_2O_5 \cdot yMoO_3$. Наибольшее количество 1O_2 генерируется на $V_2O_5 \cdot MoO_3$ и V_2O_5 , а на MoO_3 синглетный кислород не обнаружен. По данным ЭПР [8], с повышением содержания оксида ванадия возрастает и доля парамагнитных центров V^{4+} . Ионы VO^{2+} могут образоваться, скорее всего, при восстановлении V^{5+} аммиаком в процессе термического разложения метаванадата аммония. С другой стороны, ванадий (V_2O_5) легко переходит в четырехвалентное состояние, при этом выделяется синглетный кислород. Переход Mo^{6+} в Mo^{5+} в спектрах ЭПР не зарегистрирован, что соответствует данным хемилюминесцентного анализа по генерации синглетного кислорода с MoO_3 .

При очень малом содержании оксида ванадия (2 мол. %) все ионы V^{4+} изолированы, и такие образцы не проявляют активности в генерации синглетного кислорода и образовании МА. Следовательно, для образования МА при окислении толуола необходимы именно ассоциаты оксида ванадия, которые формируются при содержании оксида ванадия более 40 мол. %.

Данные по количеству образовавшихся оксидов углерода CO_x в реакции полного окисления (т. е. с учетом оксида, выделяющегося при образовании МА) показывают, что введение небольших количеств оксида молибдена (до 25 мол. %) усиливает реакции полного окисления, характерные для индивидуального V_2O_5 . Можно предположить, что увеличение количества CO_x , т. е. полное окисление МА, при увеличении содержания оксида ванадия до 40 мол. % связано с переходом изолированных центров в ассоциаты. Последующее уменьшение концентрации CO_x может быть обусловлено появлением центров V^{5+} и увеличением их концентрации. Не исключено, что именно с этим обстоятельством связано повышение количества синглетного кислорода, генерируемого с поверхности смешанных оксидов, по сравнению с чистым оксидом ванадия.

Полученные результаты однозначно указывают на ключевую роль фазового состава катализаторов при окислении толуола. Судя по одинаковому выходу МА, генерацию синглетного кислорода осуществляют, по-видимому, в основном фазы V_2O_5 и VO_2 , а присутствие фазы V_2MoO_8 содействует полному окислению

субстратов. Возможно, десорбция субстратов с V_2MoO_8 по каким-то причинам затруднена, что и приводит к их полному окислению.

Сопоставив эти данные с результатами каталитических превращений, можно сделать вывод о том, что образование МА и бензальдегида протекает по различным независимым маршрутам: в образовании бензальдегида участвует триплетная форма кислорода, в то время как для получения МА необходима синглетная форма.

Обычно полагают [1–3], что толуол сначала окисляется до бензальдегида и затем – до бензойной кислоты. Далее по реакции декарбоксилирования образуется бензол, который через гидрохинон дает МА и оксиды углерода. Нам было важно установить, действует ли такой механизм, предложенный для серебряного катализатора, и на рассмотренных системах. Во-первых, необходимо отметить отсутствие в продуктах реакции даже следов бензола. Во-вторых, гидрохинон при потенциометрическом титровании действительно обнаружен в следовых количествах. Следовательно, при его добавлении в реакционную смесь можно было ожидать увеличения выхода МА, однако этого не произошло. Отсюда следует, что окисления толуола до МА по предлагаемому в литературе механизму не происходит, и гидрохинон является конечным, а не промежуточным продуктом окисления толуола.

На основании полученных данных предложена схема окисления толуола на ванадийсодержащих оксидных катализаторах (схема 1).

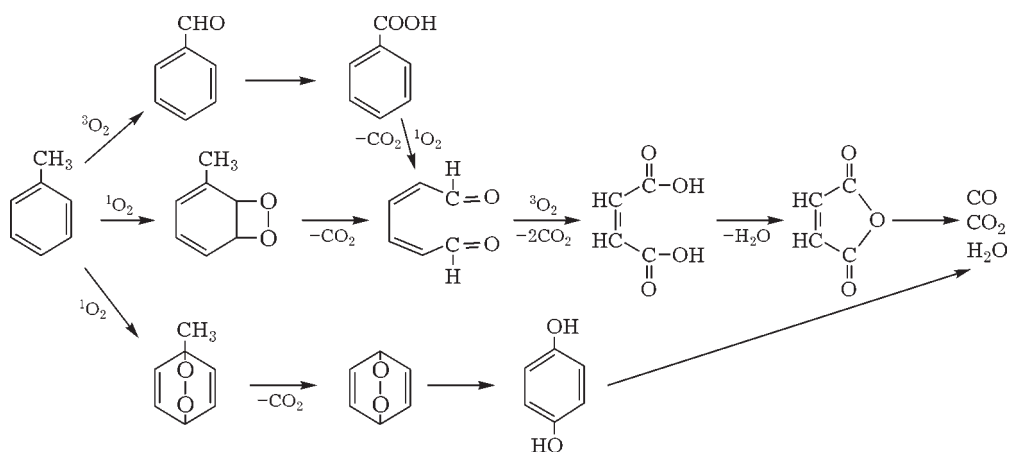


Схема 1.

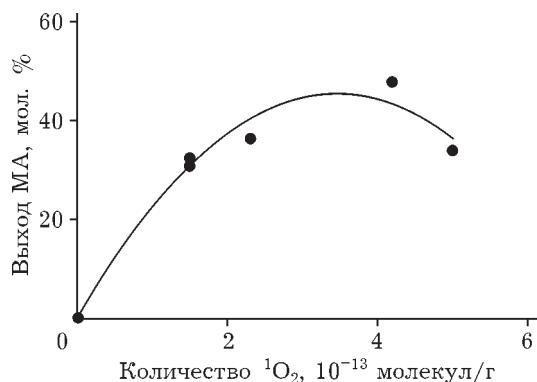
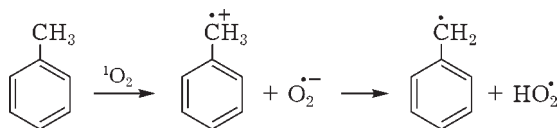


Рис. 1. Зависимость выхода малеинового ангидрида (МА) от количества генерируемого $^1\text{O}_2$ на $x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{MoO}_3$ при 400°C .

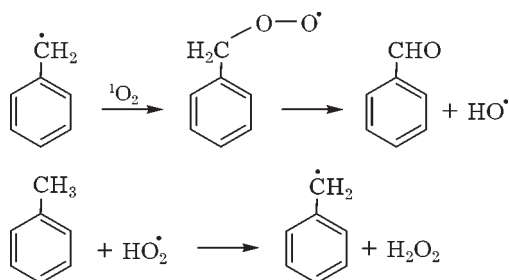
Первые две стадии, приводящие к образованию бензальдегида и бензойной кислоты, протекают независимо от способности катализатора генерировать $^1\text{O}_2$. Тогда при относительно низкой активности катализатора в генерации синглетной формы кислорода бензальдегид и бензойная кислота далее окисляются лишь в незначительной степени, т. е. будут основными продуктами окисления толуола. Но в случае большого количества генерированного $^1\text{O}_2$ окисление протекает более глубоко, и основным продуктом становится МА, а далее и CO_x .

На рис. 1. приведена зависимость выхода МА от количества генерируемого $^1\text{O}_2$ на $x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{MoO}_3$. На основании этих данных можно сделать вывод, что оптимальное количество $^1\text{O}_2$ для образования МА составляет $4.2 \cdot 10^{13}$ молекул/г. Для $^1\text{O}_2$ в настоящее время предполагается два реакционных маршрута: одноэлектронное окисление [9, 10] и присоединение по π -связи с образованием пероксидов [12].

Для толуола одноэлектронное окисление приводит к образованию катион-радикала, известного как сильнейшая СН-кислота в ацетонитриле, $pK_a \approx 58$ [13]). Следующим этапом будет депротонирование катион-радикала толуола и появление радикала толуола:



Далее радикал толуола может реагировать с триплетной формой кислорода и образовывать бензальдегид:



В случае, если бы это был основной маршрут реакции $^1\text{O}_2$, то выход бензальдегида должен быть симбатен количеству синглетной формы кислорода. Однако экспериментальные данные этот тезис не подтверждают, поскольку на V_2O_5 и на $x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{MoO}_3$ с повышением температуры выход бензальдегида уменьшается, несмотря на увеличение количества $^1\text{O}_2$.

Таким образом, для $^1\text{O}_2$ на V_2O_5 и $x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{MoO}_3$ основным маршрутом взаимодействия с молекулой толуола является присоединение по двойной связи, причем в основном в *мета*-положение. Вопрос о причине такого предпочтения в реакционном маршруте $^1\text{O}_2$ остается открытым, и ответ на него могут дать квантово-химические расчеты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что при окислении толуола молекулярным кислородом образование МА и бензальдегида протекает по независимым маршрутам: в образовании бензальдегида участвует кислород, который находится на поверхности катализатора, в то время как для получения МА необходима синглетная форма. Установлено, что генерацию синглетного кислорода осуществляют в основном фазы V_2O_5 и VO_2 , а присутствие фазы V_2MoO_8 содействует полному окислению субстратов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhu J., Anderson S. T. L. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1989. Vol. 85. P. 3629.
- Zhu J., Andersson S. T. L. // Appl. Catal. 1989. Vol. 53. P. 251.
- Ponzi M., Duschatzky C., Carrascull A., Ponzi E. // Appl. Catal. A: Gen. 1998. Vol. 169. P. 373.
- Yan Zh., Andersson S. T. L. // Appl. Catal. 1990. Vol. 66. P. 149.
- Романов А. Н., Руфов Ю. Н. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 2094.
- Dmuhovsky B., Freerks M. C., Pierron E. D., Munch R. H., Zienty F. B. // J. Catal. 1965. Vol. 4. P. 291.

- 7 Завьялов С. А., Мясников И. А., Завьялова Л. М. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 284. С. 378.
- 8 Томский И. С., Вишнецкая М. В., Кокорин А. И. // Хим. физика. 2008. Т. 27, № 7. С. 67.
- 9 Белецкая И. П., Махоньков Д. И. // Усп. химии. 1981. Т. 50, № 6. С. 1007.
- 10 Kochi J. K., Tang R. T., Bernath T. // J. Am. Chem. Soc. 1973. Vol. 95. P. 7114.
- 11 Stockmann M., Konietzki F., Notheis J. U., Vosse J., Keunec W., Maier W. F. // Appl. Catal. A: Gen. 2001. Vol. 208. P. 343.
- 12 Тодрес З. А. Ион-радикалы в органическом синтезе. М.: Химия, 1986. 238 с.