

УДК 544.47 + 544.478.4

Образование фталевого ангидрида по реакции Дильса — Альдера при окислении *n*-пентана на VPO-катализаторах и регулирование селективности процесса

В. А. Зажигалов, Е. В. Кизюн

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины
ул. Генерала Наумова, 13, Киев 03164, Украина. E-mail: zazhigal@ispe.kiev.ua

*В двухступенчатом реакторе изучен процесс окисления *n*-пентана на VPO-катализаторе и показано, что фталевый ангидрид образуется по реакции Дильса — Альдера между малеиновым ангидридом и 1,3-бутадиеном. Повышение селективности по фталевому ангидриду достигается введением добавок в базовую VPO-композицию, которые повышают льюисовскую кислотность поверхности катализатора, снижением температуры в нижней зоне реактора и послойной загрузкой в реактор различных по кислотности VPO-катализаторов.*

Ключевые слова: фталевый ангидрид, окисление *n*-пентана, ванадий-фосфорный катализатор.

Фталевый ангидрид (ФА) является одним из важнейших полупродуктов органического синтеза, производство которого путем окисления *o*-ксилола постоянно растет [1]. В то же время высокая стоимость исходного сырья обуславливает поиск альтернативных источников для получения ФА. Одним из возможных решений является использование *n*-пентана, первые работы по окислению которого на оксидном ванадийфосфорном (VPO) катализаторе обнадежили перспективными результатами [2, 3]. Позже показано [4, 5], что выход ФА не столь высок, как ожидалось, и основным продуктом окисления является малеиновый ангидрид (МА). Введение добавок Co [6] или Bi [7, 8] или модификация метода получения VPO-катализатора [5, 9] позволяют незначительно улучшить показатели по ФА. Очевидно, что существенное изменение селективности по ФА может быть достигнуто лишь при знании механизма его образования и целенаправленном изменении свойств VPO-катализатора.

В работе [2] предложено, что образование фталевого ангидрида происходит путем последовательного дегидрирования *n*-пентана до пентена и пентадиена с последующим замыканием цикла. Конденсация циклопентадиена по реакции Дильса — Альдера ведет к образованию темплатного соединения, которое окисляется в ФА. В то же время авторы [3] показали, что при окислении пентена, пентадиена и циклопентадиена селективность образования ФА близка к нулевой. К тому же следует

отметить, что реакция Дильса — Альдера между циклопентадиенами в прямом направлении протекает лишь при температурах до 60 °С [10]. Нами [11, 12] высказано предположение о том, что образование ФА связано с реакцией Дильса — Альдера между малеиновым ангидридом и бутадиеном, которые являются продуктами окисления бутена. Последний образуется при отрыве от молекулы пентана метильной группы как результат последующего превращения радикала C₄H₉[•]. В соответствии с данной схемой процесс образования ФА лимитируется низкой стационарной концентрацией C₄H₆ в продуктах окисления *n*-пентана. В настоящей работе представлены новые экспериментальные данные, подтверждающие данный механизм образования фталевого ангидрида и, как следствие, пути повышения селективности по этому продукту.

Экспериментальная часть

Исследования проведены в установке, состоящей из двух последовательных стальных реакторов (R1 и R2), схема которой представлена на рис. 1. Температура в каждом из реакторов регулировалась независимо.

В реакторы загружали одинаковое количество катализатора (по 0,5 г) в виде гранул 0,25—0,50 мм. Синтез VPO- и VPO-Me-катализаторов (где Me (Ag, Ti, Bi, W) — введенная добавка при атомном соотношении Me/V = 0,1) проводили по методике,

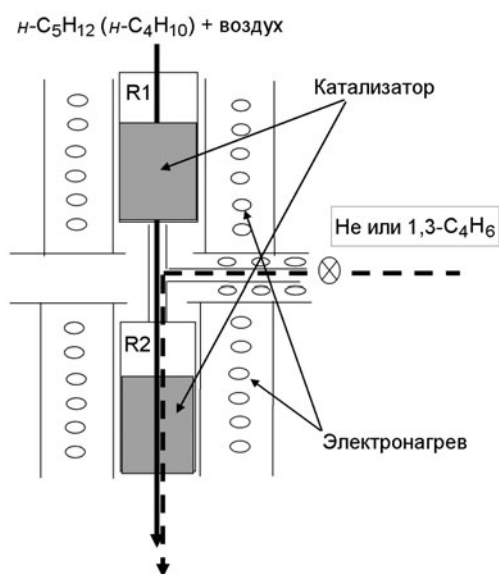


Рис. 1. Схема каталитического реактора с двумя последовательными реакторами.

аналогичной описанной в работе [8], при этом атомное отношение P/V = 1,07. В исследованиях использовали реакционные смеси, содержащие 1,9 % об. *n*-пентана («Fluka») в воздухе, 1,7 % об. *n*-бутана («Shell») в воздухе, а также He (ВЧ) и 1,3-бутадиен («Fluka»). Скорости потока смесей и индивидуальных компонентов регулировали массовыми электронными расходомерами ERG-130 2F. Скорость потока реакционных смесей изменяли в пределах 26—54 мл/мин, а индивидуальных газов — 1,0—2,5 мл/мин. Анализ продуктов реакции осуществляли методом ГХ с использованием двух хроматографов «Chrom-5» по методике [7]. В продуктах реакции, кроме МА и ФА, присутствуют оксиды углерода, а также в следовых количествах уксусная и акриловая кислоты и метилмалеиновый ангидрид. Селективность (%) по МА и ФА определяли по формуле

$$S_{(МА, ФА)} = C_{(МА, ФА)} / (C_{C_5}^{in} - C_{C_5}^{fin}) \cdot 100.$$

Кислотные свойства поверхности катализаторов определяли по адсорбции пиридина и 2,6-диметилпиридина в импульсном хроматографическом режиме, которая позволяет отдельно определять содержание льюисовских и бренстедовских кислотных центров [13, 14] на поверхности катализаторов.

Результаты и обсуждение

Как видно из представленных на рис. 2 данных, при пропускании через оба реактора смеси *n*-C₅H₁₂ + воздух (вход на второй реактор на линии He или

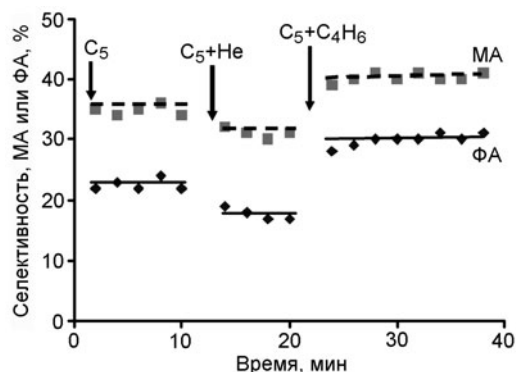


Рис. 2. Селективность образования малеинового (МА) и фталевого (ФА) ангидридов при окислении *n*-пентана на VPO-катализаторе при прямом прохождении потока смеси C₅H₁₂ + воздух через оба реактора и при дополнительном введении He или 1,3-C₄H₆ на вход во второй реактор.

1,3-C₄H₆ закрыт) основным продуктом частичного окисления *n*-пентана на VPO-катализаторе (загружен в оба реактора) при температуре 350 °С является МА ($S_{МА} = 34—35$ %); ФА образуется в меньшем количестве ($S_{ФА} = 22—23$ %). Добавление He на вход второго реактора (рис. 2) лишь незначительно изменяет концентрации продуктов реакции за счет их разбавления гелием ($S_{ФА} = 20$ %, $S_{МА} = 32$ %). Замена He на аналогичный по величине поток 1,3-C₄H₆ (рис. 2) приводит к увеличению концентрации обоих продуктов ($S_{ФА} = 31$ %, $S_{МА} = 40$ %), степень конверсии *n*-C₅H₁₂ при этом остается практически без изменения и равна 80 %. Можно отметить, что селективность образования ФА (его концентрация в продуктах реакции) увеличивается в большей степени, чем селективность по МА ($\Delta S_{ФА} = 11$ %, тогда как $\Delta S_{МА} = 8$ %). Можно предположить, что увеличение концентрации МА связано с частичным окислением 1,3-C₄H₆ в МА, протекающим во втором реакторе при данных условиях. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что образование ФА происходит по реакции Дильса — Альдера с участием МА и 1,3-бутадиена и низкая стационарная концентрация последнего в продуктах окисления *n*-пентана лимитирует процесс, однако не доказывают этот механизм. При этом можно допустить также, что при температуре 350 °С во втором реакторе в результате окисления 1,3-C₄H₆ происходит изменение состояния поверхности катализатора, результатом чего и является повышение концентрации ФА.

В соответствии с этим нами поставлена следующая серия экспериментов. Через оба реактора, содержащих VPO-катализатор, пропускали реакционную смесь, содержащую *n*-C₄H₁₀ в воздухе. В первом реакторе при температуре 405 °С парафин селективно

окисляется с образованием МА. Во втором реакторе при температуре 250 °С реакция не идет, о чем свидетельствует идентичность концентрации продуктов и конверсии C_4H_{10} при наличии в R2 катализатора и без него. Установлено, что при данной температуре во втором реакторе 1,3- C_4H_6 практически не окисляется. Приведенные на рис. 3 данные показывают, что при окислении *n*- C_4H_{10} и дополнительной подаче He на вход второго реактора единственным продуктом парциального окисления является МА. Замена потока He на 1,3- C_4H_6 приводит к появлению ФА в продуктах реакции. Необходимо отметить, что количество прореагировавших МА и 1,3- C_4H_6 равно количеству образовавшегося ФА. Так, например, исходная концентрация МА 0,93—0,95 % (смесь C_4H_{10} + He) при введении C_4H_6 снижается до величины 0,59—0,60 % (т. е. на 0,34—0,35 %) (кривая 2) и при этом образуется 0,35—0,36 % ФА (кривая 4) (рис. 3). Повышение температуры во втором реакторе до 350 °С приводит к увеличению концентрации МА на выходе из реакторов при окислении C_4H_{10} и увеличению концентрации ФА при пуске на второй реактор C_4H_6 . Таким образом, полученные результаты однозначно показывают, что ФА образуется за счет реакции Дильса — Альдера между МА и 1,3-бутадиеном.

Известно [10], что реакция Дильса — Альдера катализируется кислотными центрами, при этом в работе [8] для VPO-Bi-катализатора с различным содержанием Bi показана взаимосвязь между кислотностью Льюиса и селективностью образования ФА. В связи с этим в настоящей работе изучены свойства VPO-Me-катализаторов, содержащих различные по своей природе добавки, которые могут изменить кислотные характеристики VPO-композиции. Известно [13, 14], что пиридин адсорбируется на обоих типах центров (Льюиса и Бренстеда), тогда как адсорбция диметилпиридина имеет место только на бренстедовских кислотных центрах. Разница в количестве адсорбированных оснований позволяет определить число кислотных центров Льюиса на поверхности катализатора. На рис. 4 представлены данные по окислению *n*-пентана на данных катализаторах (в оба реактора загружали один и тот же катализатор, температура 375 °С). Полученные результаты показывают, что селективность образования ФА при окислении *n*- C_5H_{12} увеличивается с ростом числа льюисовских кислотных центров на поверхности катализатора. В то же время селективность по МА снижается с увеличением числа данного типа кислотных центров. Наблюдаемая зависимость может быть объяснена стабилизацией диолефина на кислотных центрах Льюиса, что повышает вероятность его участия в образовании ФА.

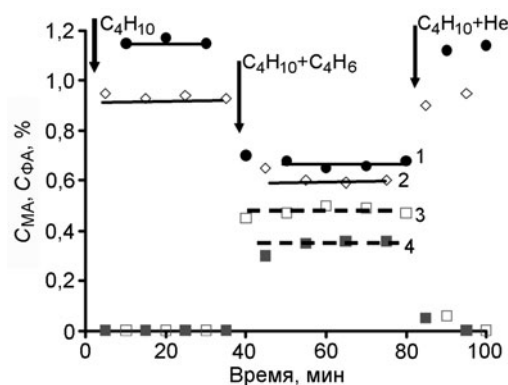


Рис. 3. Селективность образования МА (●, ◇) и ФА (■, □) при окислении *n*-бутана и дополнительном введении на вход во второй реактор He или 1,3- C_4H_6 . Температура в R1 равна 405 °С, в R2 — 250 (2, 4) и 350 °С (1, 3).

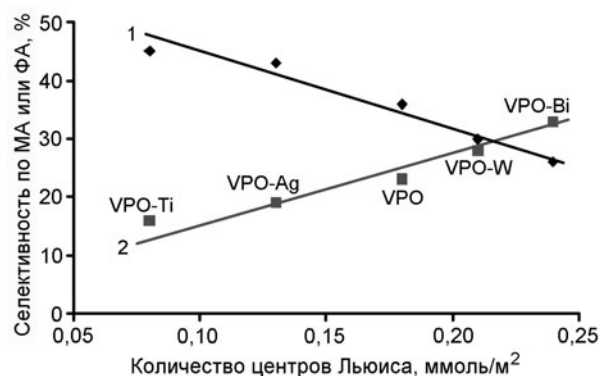


Рис. 4. Зависимость селективности образования МА (1) и ФА (2) при окислении C_5H_{12} от количества центров Льюиса на поверхности катализаторов.

Таким образом, полученные результаты показывают, что одним из путей повышения селективности по ФА при окислении *n*-пентана является введение в VPO-катализатор добавок, которые способны повысить его льюисовскую кислотность.

С другой стороны, появляется возможность комбинирования свойств катализаторов путем загрузки в реакторы R1 и R2 различных по своей природе катализаторов или изменения температуры в них. Результаты данного эксперимента представлены в таблице. Как видно из представленных данных, снижение температуры во втором реакторе дает положительный эффект независимо от природы загруженного катализатора, а именно несколько повышает селективность по ФА. Комбинирование катализаторов путем загрузки в первый реактор катализатора, селективного в образовании МА, а во второй — катализатора, селективного в образовании ФА, позволяет в большей степени повысить селективность образования фталевого ангидрида при

Влияние природы катализаторов в реакторах R1 и R2 на селективность образования продуктов при окислении *n*-пентана

Катализатор		Температура в реакторе, °C		Селективность, %	
R1	R2	R1	R2	МА	ФА
VPO-Ti	VPO-Ti	375	375	45	16
		375	325	44	18
VPO-Bi	VPO-Bi	375	375	26	33
		375	325	23	36
VPO-Ti	VPO-Bi	375	375	36	40
		375	325	32	44

окислении *n*-пентана. В реальном реакторе это может быть реализовано путем послойной загрузки различных по своей природе катализаторов. При этом наличие градиента температуры в реакторе (максимальная в лобовом слое катализатора) будет играть положительную роль в повышении селективности образования фталевого ангидрида.

Таким образом, полученные результаты подтверждают механизм образования фталевого ангидрида при окислении *n*-пентана на VPO-катализаторах по реакции Дильса — Альдера при взаимодействии малеинового ангидрида и 1,3-бутадиена. Показаны пути повышения селективности по фталевому ангидриду, которыми могут быть введение добавок в базовую VPO-композицию, которые изменяют соотношение центров Льюиса и Бренстеда на поверхности, снижение температуры в нижней зоне реактора и комбинированная загрузка различных по своей природе VPO-катализаторов в реактор.

Литература

1. *Product focus: Phthalic anhydride* // Chem. Week. — 1999. — **161**, N 41. — P. 38—38.
2. *Centi G., Trifiro F.* // Chem. Eng. Sci. — 1990. — **45**, N 8. — P. 2589—2598.
3. *Centi G., Lopez Nieto J., Pinelli D. et al.* // New developments in selective oxidation / Eds. G. Centi, F. Trifiro. — Amsterdam : Elsevier, 1990. — Vol. 55. — P. 635—642.
4. *Зажигалов В. А., Михайлюк Б. Д., Стох Е. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. — 1996. — **32**, № 3. — С. 186—191. — [Theor. Exp. Chem. — 1996. — **32**, N 3. — P. 164—166 (Engl. Transl.)].
5. *Sobalik Z., Gonzalez Carrazan S., Ruiz P., Delmon B.* // J. Catal. — 1999. — **185**, N 2. — P. 272—285.
6. *Cavani F., Colombo A., Trifiro F. et al.* // Catal. Lett. — 1997. — **43**, N 3. — P. 241—247.
7. *Zazhigalov V. A., Haber J., Stoch J. et al.* // Catal. Commun. — 2001. — **2**, N 11/12. — P. 375—378.
8. *Зажигалов В. А.* // Кинетика и катализ. — 2002. — **43**, № 4. — С. 558—565.
9. *Bignardi G., Cavani F., Cortelli C. et al.* // J. Mol. Catal. A. — 2006. — **244**, N 1/2. — P. 244—251.
10. *Ингольд К.* Теоретические основы органической химии. — М. : Мир, 1973.
11. *Зажигалов В. А.* // Теорет. и эксперим. химия. — 1999. — **35**, № 5. — С. 265—276. — [Theor. Exp. Chem. — 1996. — **35**, N 5. — P. 247—257 (Engl. Transl.)].
12. *Зажигалов В. А., Чебуракова Е. В., Гансиор М. и др.* // Кинетика и катализ. — 2006. — **47**, № 6. — С. 827—835.
13. *Bautista F. M., Campelo J. M., Garcia A. et al.* // J. Catal. — 1994. — **145**, N 1. — P. 107—125.
14. *Aramedia M. A., Borau V., Jimenez C. et al.* // J. Catal. — 1999. — **183**, N 2. — P. 240—250.

Поступила в редакцию 27 апреля 2017 г.
В окончательном варианте 22 мая 2017 г.

Утворення фталевого ангідриду по реакції Дільса — Альдера при окисненні *n*-пентану на VPO-катализаторах та регулювання селективності процесу

В. О. Зажигалов, О. В. Кизюн

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Національна академія наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ 03164, Україна. E-mail: zazhigal@ispe.kiev.ua

*У двоступінчастому реакторі досліджено процес окиснення *n*-пентану на VPO-катализаторі та показано, що фталевий ангідрид утворюється за реакцією Дільса — Альдера між малеїновим ангідридом і 1,3-бутадієном. Підвищення селективності по фталевому ангідриду досягається введенням домішок у базову VPO-композицію, які підвищують льюїсівську кислотність поверхні катализатора, зниженням температури в нижній зоні реактора та поширеним завантаженням у реактор різних за кислотністю VPO-катализаторів.*

Ключові слова: фталевий ангідрид, окиснення *n*-пентану, ванадій-фосфорний катализатор.

Phthalic Anhydride Formation by Diels–Alder Reaction in *n*-Pentane Oxidation on VPO Catalysts and Control of the Process Selectivity

V. A. Zazhigalov, E. V. Kiziun

Institute for Sorption and Problems of Endoecology, National Academy of Sciences of Ukraine
Vul. Generala Naumova, 13, Kyiv 03164, Ukraine. E-mail: zazhigal@ispe.kiev.ua

*The process of *n*-pentane oxidation on VPO catalyst was studied in two-step catalytic reactor and formation of phthalic anhydride by Diels–Alder reaction between maleic anhydride and 1,3-butadiene was established. An increase of phthalic anhydride selectivity at *n*-pentane oxidation is achieved by introduction of the additives in base VPO composition which increase the Lewis acidity of the catalyst surface, by decrease of the temperature in lower part of catalytic reactor, and by two-bed loading of the different VPO catalysts with different acidic properties in reactor.*

Key words: phthalic anhydride, *n*-pentane oxidation, vanadium-phosphorus catalyst.