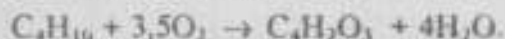


ОСОБЕННОСТИ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ Н-БУТАНА НА СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ

Гомонай В.И., Голомб М.Ю., Петрецькая К.Г.

В последнее время значительное внимание исследователей уделяется поиску путей каталитической активации насыщенных углеводородов с целью получения на их основе ценных органических продуктов, в том числе гетерогенно-каталитическому окислению н-бутана в маленоновый ангидрид /МА/:



Образование МА сопровождается параллельно-последовательными реакциями образования оксидов углерода. В качестве катализаторов получения МА в патентной литературе рекомендуются различные системы, главным образом на основе композиции оксидов ванадия и фосфора, а также некоторых других элементов. Детальный анализ состояния исследований по разработке катализаторов частичного окисления н-бутана в маленоновый ангидрид приведен в работах [1-6]. Однако интерес для органического синтеза представляют и другие полупродукты, которые могут быть получены частичным окислением н-бутана [7, 8].

В наших исследованиях брались индивидуальные фосфаты с кристаллической фазой, среди которых преобладали ортофосфаты (за исключением фосфата кремния [7]). Оказалось, что в продуктах окисления н-бутана можно обнаружить на этих контактах целую гамму соединений: уксусный альдегид /УА/, формальдегид, МА, акролеин, муравьиную и акриловую кислоты /АК/, пропилен, бутилен, СО, СО₂ и воду /табл. 1/.

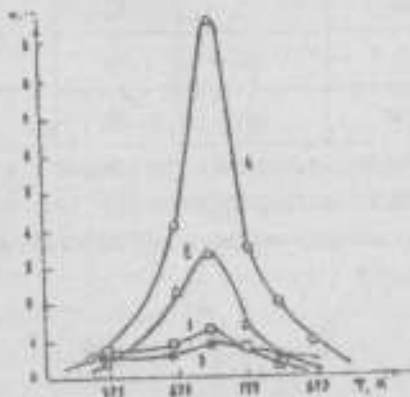


Рис. 1. Влияние температуры на концентрацию уксусного альдегида в потоке при окислении н-бутана на пирофосфате германия при временах контакта /τ/ с:
1 - 3 с; 2 - 2 с; 3 - 1 с; 4 - 0,8 с; 5 - 0,2 с.

На рис. 1 приведены кривые накопления уксусного альдегида от температуры при разных временах контакта на фосфате германия. Из хода кривых видно, что оптимальной температурой является 573 К, а время контакта - 0,8 с. При этом в газовом потоке концентрация уксусного альдегида достигает 10% /об./.

Как видно из таблицы 1, маленоновый ангидрид образуется только на V-P-O и частично на Co-P-O катализаторах. Уксусный альдегид образуется с высокими выходами на В; Sr; Ge и Sn-содержащих фосфатах. По акролеину наиболее селективны Fe; Al; Mo и Sn - фосфаты, а по непредельным углеводородам - Mn; Ni; Cr и Zr -

фосфаты. В зависимости от температуры и времени контактирования, селективность по указанным продуктам может сильно изменяться, что хорошо видно из рис. 1.

Таблица 1

Окисление на некоторых фосфатах при 753 К, $\tau = 1,2$ с; $[C_4H_{10}]:[O_2] = 1:1$; $[C_4H_{10}] = 18$ об.%; остальное воздух

Катализатор	Селективность по продуктам*					Скорость реакции $W \cdot 10^8$ моль / с.м ² /
	малоновый нитрил	уксусный альдегид	акролен	C ₄ H ₆	конверсия бутана, %	
Co-P-O	36	13	9	35	18	210
Cr-P-O	-	3	10	63	18	115
Mo-P-O	-	8	42	35	17	92
Ni-P-O	-	4	10	70	19	68
Mn-P-O	-	5	6	68	19	87
Fe-P-O	-	12	55	30	18	33
Ge-P-O	-	54	26	15	16	12,1
Al-P-O	-	15	53	25	17	8,8
V-P-O	63	20	7	5	19	7,5
Si-P-O	-	68	-	13	15	5,2
B-P-O	-	56	-	23	13	2,5
Sa-P-O	-	18	40	30	22	10
Zr-P-O	-	10	20	50	23	55

Используя электроотрицательность катиона в фосфате как одну из характеристик кислотных свойств поверхности [8], мы попытались проследить связь избирательности по различным конечным продуктам в реакции окисления бутана с этой величиной (рис. 2).

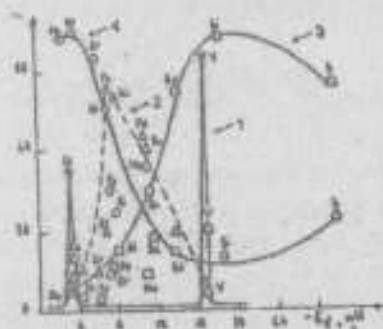


Рис. 2. Связь избирательности фосфатных катализаторов в реакции окисления бутана с электроотрицательностью катиона в них: 1 - МА; 2 - акролен; 3 - уксусный альдегид; 4 - олефины.

* Остальное приходится на оксиды углерода CO и CO₂, а также уксусную кислоту, акриловую и муравьиную кислоты. Соотношение CO₂/CO = 1,5:3.

В общем виде по всем основным продуктам окисления большинство катализаторов попадает на кривые, которые характерны для окисления метана и пропана на данных контактах [9]: по мере увеличения электроотрицательности катиона селективность по уксусному альдегиду возрастает /кривая 1/, а селективность по непредельным углеводородам имеет антибатный ход /кривая 3/. Селективность по акролеину /кривая 2/ имеет максимум в пересечении первых двух кривых, подобно кривой при окислении метана. Однако на кривые не укладываются некоторые катализаторы /Mo-P-O, V-P-O, Co-P-O/. Выпадение из общих закономерностей последних двух катализаторов /V-P-O и Co-P-O/ натолкнуло нас на необходимость поиска других корреляций. Прежде всего это связано с тем, что из приведенных закономерностей не удается объяснить, почему на этих катализаторах образуется МА, а в отношении образования уксусного альдегида и бутанов они выпадают из общей зависимости. Поэтому в качестве коррелирующего параметра был учтен и геометрический фактор в структуре катализатора и образующихся молекул.

Влияние геометрического фактора на окисление n-бутана

Исходя из опубликованных данных [1-6], трудно объяснить столь уникальные свойства фазы пирофосфата ванадила в парциальном окислении n-бутана до малеинового ангидрида, связывая их с кислотностью, энергией связи поверхностного кислорода либо другими свойствами, кроме геометрических факторов. В.А. Зажигалов [2] впервые отметил близость расстояния между спаренными ионами ванадила /0,333 нм/ и четвертым атомом углерода бутана: это расстояние для гаус-конформации C_4H_{10} равно 0,3135 нм, а для транс - 0,3912 нм. В работе [10] также обращено внимание на геометрический фактор, хотя авторы по неизвестно каким данным считают, что расстояние $O=V...V=O$ в пирофосфате ванадила /0,333 нм/ отвечает расстоянию между первым и третьим атомами в бутане. Последнее оценивается по результатам других работ значительно меньшим и равным 0,2558 нм [5].

В процессе жидкофазного окисления n-бутана в уксусную кислоту наибольшую селективность проявляют соли жирных кислот с металлами переменной валентности: марганца, хрома, висмута и церия [11]. Катализаторами парофазного окисления бутана в уксусную кислоту, акролеин, акриловую кислоту, малеиновый ангидрид могут быть, кроме отмеченных выше, молибден, кобальт, железо, ванадий и др. в виде смешанных оксидов типа $mMe_xO_y \cdot nP_2O_5$. Влияние структуры катализатора на селективность должна быть тем сильнее, чем больше размеры молекулы, взаимодействующей с активным центром, и чем больше заместителей или боковых групп [12]. В качестве меры, характеризующей структурные особенности сложного оксида мы выбрали равновесное расстояние между атомами металла и кислородом Me-O. Это расстояние находили, исходя из размеров ионов в кристаллах: сумма двух радиусов равняется равновесному расстоянию между соприкасающимися ионами в кристалле [13]. Сравнение этих величин с равновесными длинами химических связей в сложных оксидах, полученных на основании данных рентгеноструктурного анализа показывает удовлетворительное совпадение. Например, длина связи Si-O в SiO_2 равна 1,647, Al-O в Al_2O_3 1,618 и V-O в V_2O_5 - 1,90 Å. Найденные значения по сумме двух ионных радиусов [14] равны соответственно 1,75, 1,63 и 1,88 Å. В таблице 2 приведены значения r_{Me-O} для изученных фосфатов, а на рис.3 - связь между селективностью образования МА, акролеина и других продуктов при окислении от величины r_{Me-O} .

Таблица 2

Равновесные длины химических связей Me-O

Катион	Me-O, Å	Катион	Me-O, Å
--------	---------	--------	---------

Cr ³⁺	2,19	P ³⁺	1,71 / 1,63/
B ³⁺	1,56 / 1,44/	V ³⁺	1,98
Al ³⁺	1,93	Ni ²⁺	2,15
Fe ³⁺	2,03	Co ²⁺	2,18
Sn ⁴⁺	2,03	Mn ²⁺	2,27
Sn ²⁺	2,38	Zr ⁴⁺	2,18
Si ⁴⁺	1,75 / 1,64/	Mg ²⁺	2,02
Ge ⁴⁺	1,80	Ca ²⁺	2,35
Ti ⁴⁺	2,00	Mo ⁶⁺	2,08

Из зависимости селективности по различным продуктам от r_{Me-O} видно (рис.3), что катализаторы с высоким значением r_{Me-O} катализируют окисление *n*-бутана в сторону образования олефинов, CO и CO₂. Селективность этих катализаторов по уксусному альдегиду, формальдегиду и акролену близка к нулю. Сюда относятся фосфаты Mn²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺ и щелочноземельных элементов; следующая группа катализаторов (Zr²⁺, Fe³⁺, AP⁺, Mo⁶⁺, Sn⁴⁺) имеют относительно высокую селективность по акролену. Малые межатомные расстояния r_{Me-O} (Ge⁴⁺, Si⁴⁺, B⁵⁺) способствуют окислению *n*-бутана в уксусный и муравьиный альдегиды.

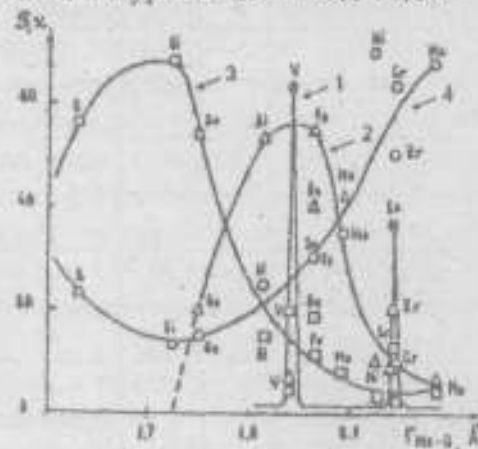


Рис.3. Влияние равновесных длин химических связей Me-O в фосфатах на селективность окисления *n*-бутана: 1 - МА; 2 - акролен; 3 - УА; 4 - олефины.

Наиболее структурно-чувствительной реакцией является окисления *n*-бутана в маленовый ангидрид (кривая 1). Максимум кривой приходится на хорошо известный для этого процесса ванадийфосфатный катализатор, в котором длина связи V-O равна 1,98 Å. Отклонение в любую сторону от этого оптимального расстояния между атомами приводит к снижению селективности. Именно к этой величине наиболее близки равновесные длины химических связей V-O в октаэдрах (2,03 Å) и тетраэдрах (1,95 Å) поверхностных кластеров, содержащих ионы V³⁺ [15, 16].

Еще одна закономерность, которая дает возможность прогнозировать катализаторы селективного окисления *n*-бутана в МА: все катализаторы, лежащие под кривой селективности образования акролена от r_{Me-O} содержат катионы, которые являются промоторами катализатора в реакции окисления *n*-бутана в МА.

Проанализируем несколько детальнее эту закономерность. Кривая селективности по акролену (2) симметрично расположена относительно V-P-O катализатора, как бы являясь ее максимумом. Отсюда возникает такое предположение: при меньших расстояниях r_{Me-O} , чем в структуре V-P-O катализатора, так и больших расстояниях активный поверхностный комплекс распадается на акролен, и только при данном

оптимальном расстоянии $r_{V-O}=1,98 \text{ \AA}$ комплекс этот не распадается и десорбируется в виде малеинового ангидрида.

Вопрос о том, как происходит наложение молекулы *n*-бутана на поверхностный кластер - до конца не выяснен. Наиболее вероятно, что имеет место двухцентровая адсорбция первым и четвертым атомом углерода на спаренных ионах ванадила с образованием поверхностной структуры типа комплекса I, а затем превращение его в комплекс II, как это предполагается на основе ИК-спектральных данных в работе [17]. При этом в поверхностном кластере может содержаться до трех ионов ванадия, образуя поверхностную структуру, близкую по геометрии со строением молекулы малеинового ангидрида /рис.4а и 4б/. Это указывает на то, что можно синтезировать катализаторы со структурой, оптимальной в реакции селективного окисления *n*-бутана в МА. Для этого следует более детально изучить структурные особенности таких систем.

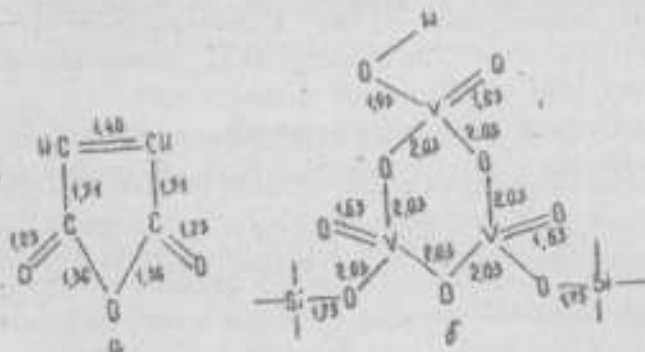
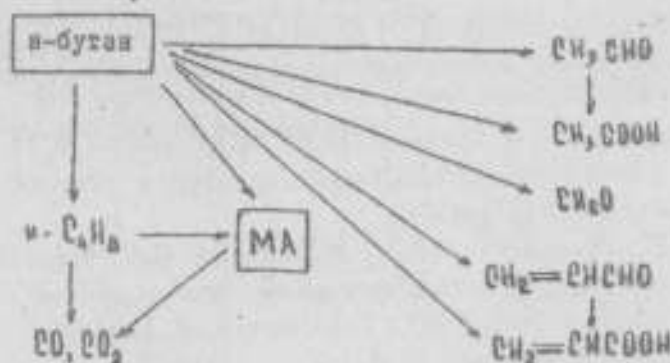


Рис.4. Среднее значение межатомных расстояний для связей в молекуле малеинового ангидрида /а/ и поверхностном кластере ванадийфосфатного катализатора /б/.

Наличие двух пиков на кривой селективности МА от $\Gamma_{\text{max}}(V-P-O)$ и $Co-P-O$ может быть объяснено тем, что реальные межатомные расстояния в ортофосфате кобальта приближаются к межатомным расстояниям в структуре ванадийфосфата и несколько короче суммы ионных радиусов, рассчитанных по Викорфу.

В общем случае схему каталитического окисления *n*-бутана на сложных оксидах типа $mMe_xO_{y1}P_2O_5$ можно представить в виде:



О.В.Крылов [18] считает, что повышенные активности и селективность сложных катализаторов окисления объясняются разделением стадий активации углеводорода, адсорбции кислорода и его диффузии между разными фазами. Предполагается при этом, что все катализаторы окислительного превращения углеводородов практически

многофазны, даже если вначале процесса были однофазны. Это относится и к фосфатным катализаторам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чанковский С.П., Полотнюк О.Я. Маленновый антигидрид из бутана. М.: НИИГЗХИМ, 1981.- С.31.
2. Зажигалов В.А. Исследование реакции неполного окисления n-бутана /Катализ и катализаторы, 1987.- Вып.25.- С.12-29.
3. Centi J., Jolinelli J., Trifiro F. Nature of the active sites of $(VO)_2P_2O_7$ in the selective oxidation of n-butane Evidence from doping experiments /Appl.Catal., 1989, v.48.- N1.- P.13-24.
4. О механизме окисления n-бутана в маленновый антигидрид на оксидом ванадийфосфатном катализаторе /Нечипорук П.П., Мищенко Ю.А., Аветисов А.К. и др./ Кинетика и катализ, 1986.- Т.27, вып.6.- С.1495-1499.
5. Окисление n-бутана на фосфатах металлов /Сидорчук В.В., Белоусов В.М., Зажигалов В.А., Комашко Г.А., Питнишкая А.И. /Катализ и катализаторы, 1987.- Вып.25.- С.53-57.
6. Bordes E., Courtine P. New phase in V-P-O catalysis and their role in oxidation of butane to maleic anhydride /Y.Chem.Soc., Chem.Comm. /1985.- N5.- P.294-296.
7. Гомоний В.И. Закономерности подбора катализаторов селективного окисления нормальных алкалов /Катализ и катализаторы.- Киев, 1989, вып.26. С.52-63.
8. Гомоний В.И. Кинетические закономерности окислительных превращений алкалов на кислотных катализаторах /IV Всесоюз. конф. по кинетике гетерогенных-каталитических реакций "Кинетика-4".- Ярославль, 1988.- С.196-198.
9. Гомоний В.И. Физико-химические основы подбора гетерогенных катализаторов парциального окисления n-алкалов /Докт. дисс.- Ужгород, 1990.- С.319.
10. Savani F., Centi J., Trifiro F. Structure sensitivity of the catalytic oxidation of n-butane to maleic anhydride /Y.Chem.Soc.Chem.Comm. / 1985.- N8.- P.492-494.
11. Ситниг М. Процессы окисления углеводородного сырья.- М.: Химия, 1970.- С.123.
12. Крылов О.В., Марголис Л.Я. Научные основы совершенствования катализаторов парциального окисления углеводородов /Хим. пром., 1985.- N4.- С.208-215.
13. Тарасова Д.В., Дзисько В.Д., Гусева М.А. Влияние условий получения на удельную поверхность катализаторов и носителей /Кинетика и катализ, 1968.- Т.9.- N5.- С.1126-1132.
14. Пельменщиков А.Г., Михайкин И.Д., Жидомиров Г.И. Кластерная схема квантовохимического расчета поверхностных структур в рамках ЛКО/ Кинетика и катализ, 1981.- Т.22, вып.6.- С.1427-1437.
15. Климчук Е.Г., Чувылкин Н.Д., Казанский В.Б. Кластерный квантово-химический анализ механизма восстановления моноводородом оксидованадиевых катализаторов /Кинетика и катализ, 1985.- Т.26, вып.3.- С.589-594.
16. Климчук Е.Г., Чувылкин Н.Д., Казанский В.Б. Кластерный квантово-химический анализ механизма восстановления моноводородом оксидованадиевых катализаторов /л.2/ /Там же.- С.595-599.
17. Новак Ян, Герей Штефан. Излучение тонкого механизма окисления n-бутана на ванадий-фосфорных катализаторах /Гетерогенный катализ. Труды V Междунар. симпозиума.- Варна, 1983.- С.171-176.

14. Крылов О.В. Селективность и молекулярная структура гетерогенных катализаторов /Физическая химия. Современные проблемы. 1986. Ежегодник /Под ред. акад. Я.М. Колотыркини.- М.: Химия, 1986.- С.41-83.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция каталитического окисления n-бутана в присутствии фосфатов Co, Cr, Mo, Ni, Mn, Fe, Ge, Al, V, Si, B, Sn, Zr.

2. В продуктах реакции обнаружены насыщенные и ненасыщенные альдегиды и кислоты, продукты крекинга и дегидрирования n-бутана, CO, CO₂ и H₂O.

3. Селективность по указанным продуктам определяется природой катализатора, зависит от его температуры и времени контактирования.

4. Избирательность катализатора по различным продуктам связывается с электроотрицательностью катиона в фосфате и геометрическим фактором его структуры.

SUMMARY

Oxidation reaction of n-butane in the presence of phosphates Co, Cr, Mo, Ni, Mn, Fe, Ge, Al, V, Si, B, Sn, Zr has been studied. Correlation bonds between catalysis selectivity to various products with cations electronegativity in phosphates and geometrical factors of their structure have been set.