

21. Ахметшин А.Г., Ахметшина А.Г., Прыймак О.П., Токарский А.С., Гевко В.Р. Использование мультиэлектродной системы для анализа молока на основе многофакторного планирования эксперимента // Микросистемная техника. – 2001. - №11. – С.25-29.
22. Ахназаров С.И., Кафаров Б.Ф. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высшая школа, 1978. – 570 с.
23. Бырько В.М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. – 342 с.

Поступило до Редакції 04.12.2002 р.

В.П. Бодров

Тернопільська державна медична академія ім. І.Я. Горбачевського

УДК 541.128.13

КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ ІЗОМЕРІВ КСИЛОЛУ ОКСИДОМ НІТРОГЕНУ (II) В ПРИСУТНОСТІ ВОДЯНОЇ ПАРИ

В роботах [1, 2] було встановлено, що первинним продуктом взаємодії з оксидом нітрогену будь-якого ізомеру ксилолу є відповідний толунітрил. Різке зростання кількості бензонітрилу та бензолу в продуктах реакції (речовин, які утворюються внаслідок часткової деструкції вихідних молекул) відбувається при температурі 440-450°C. Аналогія в селективностях утворення продуктів при окисненні ксилолів та толунітрилів обумовлена тим, що при високих температурах головним фактором, що впливає на характер взаємодії ксилолів з оксидом нітрогену є доокиснення утворених спочатку толунітрилів [3].

Відомо, що введення водяної пари в зону реакції гальмує доокиснення проміжних продуктів [4], тобто проведення окиснення ксилолу в присутності водяної пари повинно збільшити селективність утворення толунітрилу.

Для проведення дослідів з водяною парою в схему експериментальної установки [5] були внесені деякі зміни. Суміш NO+He після осушувача поступає у випаровувач, де вона насичується парами води, потім проходить крізь конденсатор, в якому за допомогою ультратермостату підтримується стала температура. Вихідна речовина вводиться в реактор крізь дозуючий пристрій за допомогою шприца з мотором Уоррена, відкаліброваного ваговим методом. В дослідях без водяної пари суміш NO+He після осушувача надходила безпосередньо у дозуючий пристрій минаючи випаровувач та конденсатор.

В таблиці 1 наведені дані дослідів по взаємодії о-ксилолу з оксидом нітрогену в присутності водяної пари на каталізаторі 2PbO·TiO₂. Реакція проводилася при температурі 475°C, тому процеси подальшого перетворення о-толунітрилу відіграють головну роль при високих температурах.

Таблиця 1

Окиснення о-ксилолу оксидом нітрогену на каталізаторі 2PbO·TiO₂ при температурі 475°C

Склад реакційної суміші: $P_{C_8H_{10}} = 0,05$ бар; $P_{NO} = 0,45$ бар; швидкість потоку 62 см³/хв.

P _{H₂O} , бар	Ступінь перетворення о-ксилолу, %	Селективність перетворення о-ксилолу у					Вихід о-толунітрилу, %
		Нітрили, %	Толунітрил, %	Бензонітрил, %	Динітрил, %	Бензол, %	
0	14.4	69.3	34.4	33.1	1.8	21.8	5.0
0.10	12.5	77.0	54.7	22.3	0	17.3	7.0

З наведених даних видно, що введення в зону реакції водяної пари дещо знижує ступінь перетворення вихідної речовини. При цьому збільшується селективність перетворення о-ксилолу у нітрили і змінюється співвідношення між продуктами реакції. Відносна кількість о-толуїтрилу збільшується, а бензонітрилу, динітрилу та бензолу зменшується. О-толуїтрил гальмує окиснення о-ксилолу, тому збільшення селективності за о-толуїтрилом супроводжується зменшенням ступеня перетворення о-ксилолу. Результати експерименту підтверджують висновок про те, що о-толуїтрил є первинним продуктом реакції взаємодії о-ксилолу з оксидом нітрогену. Вода, адсорбуючись на поверхні каталізатора, перешкоджає доокисненню о-толуїтрилу в бензонітрил та бензол, а також повній деструкції вихідного о-ксилолу та о-толуїтрилу. Якщо послідовна схема формування CN-груп з метильних є загальною закономірністю, то гальмування водяною парою доокиснення проміжних продуктів-толуїтрилів повинно мати місце при окисненні ксилолів та інших змішаних свинцевих каталізаторах. Тому для дослідів був обраний каталізатор $2PbO \cdot SnO_2$, який більш активний за загальним ступенем перетворення ксилолів, але менш селективний по відношенню до утворення нітрилів. Збільшення селективності за толуїтрилом на ньому повинно виявитись різкіше і особливо при високій температурі. Тому окиснення ксилолів на каталізаторі $2PbO \cdot SnO_2$ проводили при температурі $495^\circ C$.

Як слідує з даних, наведених в таблиці 2, введення в зону реакції парів води зменшує ступінь перетворення ксилолів, при чому для м- та п-ізомерів це зменшення більше, ніж для о-ксилолу. Як і очікувалося, селективність за толуїтрилом різко збільшується для всіх ізомерів ксилолу. Незважаючи на зниження ступеня перетворення, вихід толуїтрилів збільшується. Цей факт може мати велике практичне значення для отримання мононітрилів з діалкілзаміщених ароматичних вуглеводнів шляхом каталітичної взаємодії їх з оксидом нітрогену (II).

Різке падіння селективності за динітрилом у випадку пара- та мета-ізомерів вказує на те, що динітрили утворюються за послідовною реакцією з толуїтрилів, а не з ксилолів. Обробка поверхні каталізатору сумішшю $NO + He$ + водяна пара в досліді по окисненню ксилолів привела до того, що повна деструкція молекул вихідного ксилолу не була зафіксована. Вибірковість за вуглекислим газом дорівнює нулю. Кількість повністю деструктованого ксилолу (незалежно від того, який це ізомер) із збільшенням температури спочатку збільшується, а потім залишається сталою. Це можна пояснити тим, що кількість оксиду нітрогену, що адсорбується з послабленням зв'язку N-O (а тільки при такому типі адсорбції NO можна отримати кисень), із підвищенням температури зменшується, тому що адсорбція оксиду нітрогену має від'ємний температурний коефіцієнт. Пари води блокують активні центри, відповідальні за цей тип адсорбції оксиду нітрогену, тому у присутності парів води повна деструкція молекул відсутня.

В експериментах по окисненню ксилолів оксидом нітрогену без водяної пари, проведених після дослідів з водяною парою, селективність перетворення вуглеводнів у вуглекислий газ також дорівнювала нулю. Можливо, адсорбовані молекули води повністю виключили активні центри поверхні каталізатору, які відповідальні за повну деструкцію молекул вуглеводнів. Цей факт вказує на принципову можливість модифікації досліджених каталізаторів.

Пригнічення реакції доокиснення толуїтрилу добавками водяної пари у випадку застосування двох різних каталізаторів вказує на те, що механізм перебігу реакції на них ідентичний і може бути ще одним підтвердженням висновку роботи [6], що відповідальним за каталітичну дію є йон Pb^{2+} .

В роботі [7] було встановлено, що чим більша деструкція вихідного вуглеводню, тим менше значення відношення концентрацій геміоксиду нітрогену N_2O та вуглекислого газу N_2O/CO_2 на виході з реактору. Якщо ця залежність дійсно існує, то при введенні водяної пари повинно змінитись відношення N_2O/CO_2 , тому що в цих умовах деструкція зменшується. Як слідує з даних, наведених в таблиці 2, дійсно має місце збільшення відношення N_2O/CO_2 при збільшенні селективності за толуїтрилом. Невеликі величини відношення N_2O/CO_2 обумовлені тим, що досліді з водяною парою проводились при високій температурі.

Таблиця 2

Окиснення ізомерів ксилолу оксидом нітрогену на каталізаторі $2PbO \cdot SnO_2$.

Склад реакційної суміші: $P_{C_8H_{10}} = 0,075$ бар; $P_{NO} = 0,21$ бар. Швидкість потоку $135 \text{ см}^3/\text{хв}$, кількість каталізатору 7 см^3 , температура $495^\circ C$.

Вугле-	Ступінь	Ступінь перетворення вуглеводню у, (%)
--------	---------	--

водень		перетворення вуглеводню, %	нітрили	толунітрил	бензонітрил	динітрил	бензол	CO ₂	$\frac{N_2O}{CO_2}$
о-ксилол	0	11.8	65.9	10.7	51.2	3.6	34.5	0.9	0.09
	0.50	10.0	66.5	48.0	18.3	0.2	33.5	0.5	0.27
м-ксилол	0	10.5	72.1	30.0	21.7	20.4	27.3	0.6	0.24
	0.50	7.8	81.2	75.3	3.8	2.1	18.8	0	0.68
п-ксилол	0	11.8	92.0	9.8	47.0	34.8	8.0	0.4	0.15
	0.50	7.0	91.5	47.0	25.0	19.5	8.5	0	0.55

Можливо, кількість утвореного N₂O залежить від будови і типу адсорбції молекул, що окиснюються. Посилення деструкції без сумніву пов'язано із зміною у механізмі процесу, а особливо, із зміною у типі проміжного комплексу реагуючих речовин з поверхнею каталізатору.

РЕЗЮМЕ

Показано, що введення у зону реакції водяної пари збільшує селективність утворення толуїтрилів при каталітичному окисненні NO всіх ізомерів ксилолу. При цьому співвідношення N₂O/CO₂ на виході з реактору збільшується.

РЕЗЮМЕ

Показано, что введение в зону реакции паров воды увеличивает селективность образования толуитрилов при каталитическом окислении NO всех изомеров ксилола. При этом соотношение N₂O/CO₂ на выходе из реактора увеличивается.

SUMMARY

It is shown that insertion of water vapor into reaction area increases selectivity of toluinitrile formation at catalytic oxidation by NO of all xylol isomers. Here proportion N₂O/CO₂ increases on reactor outlet.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гріненко С.Б., Белоусов В.М. Каталітичне окислення п-ксилолу окисом азоту. // ДАН УРСР. Серія Б. – 1973. – № 11. – С. 1028-1031.
2. Бодров В.П., Гріненко С.Б. Дослідження кінетичних закономірностей каталітичного окиснення о-ксилолу окисом азоту (II). Наукові записки ТДПУ ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. – 1998. – № 2. – С. 46-50.
3. Бодров В.П. Дослідження відносної реакційної здатності продуктів взаємодії ізомерів ксилолу з окисом азоту на окисному свинцево-титановому каталізаторі. // Наукові записки ТДПУ ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. – 1997. – № 1. – С. 45-50.
4. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. Киев: Наукова думка, 1978. – 374 с.
5. Бодров В.П., Белоусов В.М., Гріненко С.Б. Каталитическое окисление о-ксилола окисью азота. // ДАН УССР. Серія Б. – 1975. – № 4. – С. 317-320.
6. Плачинда А.С., Белоусов В.М. Исследование смешанных окисно-свинцовых катализаторов методами нестационарного катализа и мессбауэровских спектров. // Укр. хим. журнал. – 1973. – Т. 39. – Вып. 10. – С. 975-978.
7. Бодров В.П. Окиснення ізомерів толуїтрилу окисом азоту (II) в присутності каталізатора 2PbO·SnO₂. // Наукові записки ТДПУ ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. – 2001. – № 5. – С. 48-51.

Поступило до Редакції 07.11.2002 р.