

- 10 Бабко А.К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев: АН УССР. 1955. С. 168.
- 11 Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия. 1972. С. 407.
- 12 Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия. 1970. С. 360.
- 13 Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия. 1967. С. 223.

Поступило до Редакції 21.05.2000 р.

**В.П. Бодров**

УДК 541.128.13

### ОКИСНЕНИЯ ИЗОМЕРОВ ТОЛУНИТРИЛУ ОКСИДОМ АЗОТУ (II) В ПРИСУТНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА $2PbO \cdot SnO_2$

Спосіб одержання нітрилів шляхом окиснення відповідних вуглеводнів оксидом азоту (II) може виявитись дуже перспективним.

В роботі [1] показано, що первинним продуктом взаємодій з оксидом азоту будь-якого ізомеру ксилолу є відповідний толунітрил, тобто метильні групи вступають в реакцію почергово.

Встановлено [2], що досліді по окисненню вуглеводнів оксидом азоту треба проводити при надлишку окисника  $\frac{P_{NO}}{P_{C_8H_{10}}} > 2$ , тільки за цієї умови каталізатор знаходиться в окисненому стані.

В цих роботах був використаний оксидний свинцево-титановий каталізатор.

В даній роботі об'єктом дослідження є процес окиснення оксидом азоту ізомерів толунітрилу на оксидному свинцево-олов'яному каталізаторі, який виявив активність в реакції синтезу акрилонітрилу з пропілену та оксиду азоту [3].

Методика проведення експериментів описана в роботі [2]. Питома поверхня каталізатору, виміряна методом теплової десорбції азоту, складала  $0.38 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Одержані результати дослідів окиснення ізомерів толунітрилу на каталізаторі  $2PbO \cdot SnO_2$  наведені в табл. 1-3.

Таблиця 1

Вплив температури на ступінь перетворення (х%) та селективність утворення продуктів окиснення о-толунітрилу оксидом азоту (S, мол.%)\*

Вихідна суміш:  $P(C_8H_7N) = 0.05 \text{ бар}$ ;  $P_{NO} = 0.45 \text{ бар}$ , час контакту 6.7 сек.

Т, °С	X, мол. %	Селективність утворення S, мол. %			
		ДН	БН	Б	CO <sub>2</sub> (гор)
396	4.3	–	72.0	17.3	10.7
418	13.5	8.9	63.5	13.4	14.2
440	21.7	16.2	58.6	13.6	11.6
460	47.0	10.9	60.2	16.5	12.4

\* Умовні позначення: ДН-фталодинітрил; БН-бензонітрил; Б-бензол; CO<sub>2</sub>-кількість вуглекислого газу, утвореного при повній деструкції о-толунітрилу.

О-толунітрил окиснюється оксидом азоту у динітрил фталевої кислоти, бензонітрил, бензол, та CO<sub>2</sub>. Селективність перетворення о-толунітрилу в нітрили у дослідженому інтервалі температур (396-460° С) практично залишається сталою (~72%). При збільшенні температури ступінь перетворення о-толунітрилу зростає від 4 до 47%, селективність за бензонітрилом дещо зменшується, а за динітрилом фталевої кислоти збільшується. При великих температурах кількості утворених бензолу та вуглекислого газу приблизно однакові. Таким чином, окиснення о-толунітрилу на каталізаторі  $2PbO \cdot SnO_2$  значно відрізняється від процесу окиснення на каталізаторі

$2PbO \cdot TiO_2$ . Останній є менш активним і менш селективним по відношенню до перетворення о-толуїтрилу в динітрил фталевої кислоти.

Таблиця 2

**Вплив температури на ступінь перетворення (x%) та селективність утворення продуктів окисненням м-толуїтрилу оксидом азоту (S, мол. %)\***

Вихідна суміш :  $P(C_8H_7N) = 0.05$  бар ;  $PNO = 0.45$  бар , час контакту 6.7 сек.

T, °C	X, мол. %	Селективність утворення S, мол. %			
		ДН	БН	Б	CO <sub>2</sub> (гор)
398	6.8	57.8	19.8	4.5	17.9
414	11.7	53.8	27.4	5.0	13.8
440	23.5	49.2	28.8	13.2	8.8
460	45.0	41.4	38.6	13.5	6.5

\* Умовні позначення див. табл. 1.

М-толуїтрил окиснюється оксидом азоту в динітрил ізофталевої кислоти, бензонітрил, бензол та CO<sub>2</sub>. Селективність перетворення м-толуїтрилу в нітрили у дослідженому інтервалі температур приблизно стала і дорівнює ~ 80%. При збільшенні температури ступінь перетворення толуїтрилу збільшується від 7 до 45%, селективність за ізофталодинітрилом зменшується, а за бензонітрилом збільшується. Кількість бензолу різко зростає при 440°C. Селективність за вуглекислим газом (повна деструкція) з ростом температури зменшується.

Таким чином, каталізатор  $2PbO \cdot SnO_2$  виявляє більшу активність, але меншу селективність при окисненні м-толуїтрилу оксидом азоту у динітрил ізофталевої кислоти в порівнянні з каталізатором  $2PbO \cdot TiO_2$ .

Таблиця 3

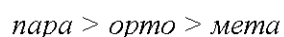
**Вплив температури на ступінь перетворення (x%) та селективність утворення продуктів окиснення п-толуїтрилу оксидом азоту (S, мол. %)**

Вихідна суміш :  $P(C_8H_7N) = 0.05$  бар ;  $PNO = 0.45$  бар , час контакту 6.7 сек.

T, °C	X, мол. %	Селективність утворення S, мол. %			
		ДН	БН	Б	CO <sub>2</sub> (гор)
397	20.0	84.6	11.8	–	3.6
418	29.0	81.4	14.1	1.3	3.3
440	44.6	58.5	38.1	1.7	2.3
460	81.0	42.1	56.2	–	1.8

П-толуїтрил окиснюється оксидом азоту у динітрил терефталевої кислоти, бензонітрил та CO<sub>2</sub>. В продуктах реакції були присутні сліди бензолу. При підвищенні температури ступінь перетворення п-толуїтрилу збільшується від 20 до 81 мол.%, селективність за динітрилом терефталевої кислоти зменшується майже вдвічі, а за бензонітрилом зростає в 5 раз при 460°C. Різке збільшення бензонітрилу в продуктах реакції починається вже при температурі 440°C, при цій же температурі в продуктах зафіксовано бензол.

Порівнюючи окиснення п-толуїтрилу на двох каталізаторах, можна зробити висновок, що каталізатор  $2PbO \cdot SnO_2$  є більш активним, але менш селективним при окисненні п-толуїтрилу оксидом азоту у динітрил терефталевої кислоти. За своєю реакційною здатністю на каталізаторі  $2PbO \cdot SnO_2$  толуїтрили утворюють наступний ряд:



Аналогічний ряд відносної реакційної здатності спостерігається і на каталізаторі  $2PbO \cdot TiO_2$ , лише з тією різницею, що на ньому м-толуїтрил був більш реакційно здатний, ніж о-толуїтрил.

З наведених даних можна зробити висновок, що активним компонентом досліджених каталізаторів в реакціях окиснення ізомерів толуїтрилу оксидом азоту є оксид свинцю (II).

Цікаві закономірності простежуються при порівнянні кількості геміоксиду азоту N<sub>2</sub>O, що утворюється при взаємодії різних ізомерів толуїтрилу з оксидом азоту. Відношення концентрації геміоксиду азоту до концентрації вуглекислого газу на виході з реактору для кожного ізомеру буде

досить визначеною величиною (див. табл. 4). Найбільше значення це відношення має для п-толунітрилу, найменше для о-толунітрилу.

Таблиця 4

Залежність відношення  $\frac{[N_2O]}{[CO_2]}$  від температури при взаємодії з оксидом азоту ізомерів

толунітрилу

Вуглеводень	Каталізатор $2PbO \cdot TiO_2$		Каталізатор $2PbO \cdot SnO_2$	
	$t, ^\circ C$	$\frac{N_2O}{CO_2}$	$t, ^\circ C$	$\frac{N_2O}{CO_2}$
п-толунітрил -//- -//- -//-	390	1.2	397	1.0
	414	1.2	418	1.0
	428	1.2	440	0.8
	450	1.0	460	0.45
м-толунітрил -//- -//- -//-	386	0.75	398	0.6
	436	0.85	414	0.65
	446	0.8	440	0.6
	460	0.7	460	0.4
о-толунітрил -//- -//- -//- -//-	392	0.4	396	0.4
	410	0.4	418	0.4
	427	0.4	440	0.4
	450	0.4	460	0.2
	475	0.3		

На каталізаторі  $2PbO \cdot TiO_2$  для пара- та мета- ізомерів відношення  $\frac{N_2O}{CO_2}$  будуть дещо більшими, ніж на каталізаторі  $2PbO \cdot SnO_2$ , а для орто-толунітрилу на обох каталізаторах ця величина однакова. Якщо розташувати ізомери толунітрилу по мірі зростання відношення  $\frac{N_2O}{CO_2}$ , то ми отримаємо ряд, аналогічний ряду відносної реакційної здатності при низьких температурах, а також здатності утворювати динітрили фталевих кислот.

При збільшенні температури вище  $450^\circ C$  відношення  $\frac{N_2O}{CO_2}$  зменшується для всіх ізомерів толунітрилу і, особливо різко, на каталізаторі  $2PbO \cdot SnO_2$ . Цікаво, що якраз при цій температурі значно зростає вміст бензолу та бензонітрилу в продуктах реакції. Таким чином, чим більша деструкція вихідного вуглеводню, тим менше чисельне значення відношення  $\frac{N_2O}{CO_2}$ . Як вже зазначалося вище, каталізатор  $2PbO \cdot SnO_2$  менш селективний по відношенню до утворення нітрлів для мета- та пара-толунітрлів, тому для нього відношення  $\frac{N_2O}{CO_2}$  менше, ніж для каталізатору  $2PbO \cdot TiO_2$ . Орто-толунітрил окиснюється на цих каталізаторах приблизно однаково, тому для нього це відношення на обох каталізаторах має однакове значення.

Зменшення чисельного значення відношення  $\frac{N_2O}{CO_2}$  зі збільшенням температури зумовлене дією двох факторів. По-перше, при температурах вище  $440^\circ C$  різко посилюється деструкція вихідних вуглеводнів, що приводить до зростання кількості вуглекислого газу на виході з реактору. По-друге, з підвищенням температури геміоксид азоту може відновлюватись до азоту. Відомо, що утворення  $N_2O$  має місце на великій кількості оксидних каталізаторів, при чому в усіх випадках кількість утвореного геміоксиду азоту  $N_2O$  проходить крізь максимум при збільшенні температури [4].

## РЕЗЮМЕ

Встановлено, що в реакціях окиснення ізомерів толунітрилу оксидом азоту (II) каталізатор  $2PbO \cdot SnO_2$  більш активний за загальним ступенем перетворення, але менш селективний за утворенням відповідних динітрилів, ніж каталізатор  $2PbO \cdot TiO_2$ .

Показано, що числове значення співвідношення  $\frac{N_2O}{CO_2}$  на виході з реактору прямо пропорційне

селективності утворення динітрилу і тим менше, чим більша деструкція вихідних толунітрилів.

## РЕЗЮМЕ

Установлено, что в реакциях окисления изомеров толунитрила оксидом азота (II) катализатор  $2PbO \cdot SnO_2$  более активен по общей степени превращения, но менее селективен по образованию соответствующих динитрилов, чем катализатор  $2PbO \cdot TiO_2$ .

Показано, что численное значение соотношения  $\frac{N_2O}{CO_2}$  на выходе из реактора прямо

пропорционально селективности образования динитрила и тем меньше, чем больше деструкция исходных толунитрилов.

## SUMMARY

It is obtained, that in oxidation reactions of isomers of tolunitrile with nitrogen oxide catalyst  $2PbO \cdot SnO_2$  is more active in general conversion but is less selective in formation of correspondent dinitrile than catalyst  $2PbO \cdot TiO_2$ .

It is shown, that numerical value of ration  $\frac{N_2O}{CO_2}$  on the exit from reactor is directly proportional to

selectivity of dinitrile formation and is decreasing with the increase of destruction of primary tolunitriles.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Бодров В.П. Дослідження відносної реакційної здатності продуктів взаємодії ізомерів, ксилолу з оксидом азоту на окисному свинцево-титановому каталізаторі // Наукові записки ТДПУ ім. Володимира Гнатюка. Серія : Хімія. 1997. №2. С. 45-50.
2. Бодров В.П., Гриненко С.Б. Дослідження кінетичних закономірностей каталітичного окиснення о-ксилолу оксидом азоту (II).// Наукові записки ТДПУ ім. Володимира Гнатюка. Серія : Хімія. 1998. №2. С. 46-50.
3. Белоусов В.М., Дулин Д.А., Гельбштейн А.И. и др. Каталитические и физико-химические свойства  $Pb - Sn$  - окисных катализаторов синтеза акрилонитрила из пропилена и окиси азота.// Катализ и катализаторы. 1974. Вып.11.С.123-128.
4. Shelef M., Kummer J. The behavior of nitric oxide in heterogeneos catalytic reaction.// Chem. Eng. Progr. 1971. V.67. №5. P. 74-92.

Поступило до Редакції 24.12.2000 р.