

## Низкотемпературное окисление о-ксилола пероксидом водорода на нанесенных оксидванадиевых ксерогелях

<sup>1</sup>Есмурзаева Н.Н.\*, <sup>2</sup>Турсунова Р.Т.,  
<sup>1</sup>Селенова Б.С., <sup>2</sup>Құдайбергенов С.Е.

<sup>1</sup>Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сәтпаева, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Лаборатория инженерного профиля КазННТУ им. К.И. Сәтпаева, Алматы, Казахстан

\*E-mail: [nurlykyz@mail.ru](mailto:nurlykyz@mail.ru)

Представлены данные о способе приготовления нанесенного катализатора на основе ксерогеля ванадия и оксида титана и использования его в окислении о-ксилола пероксидом водорода при мягких условиях. Приведены результаты комплексного исследования разработанного катализатора физико-химическими методами, позволяющие детализировать структуру нанесенного оксидванадиевого катализатора и размеры наночастиц ксерогеля ванадия. Нанесенные на оксид титана наноразмерные частицы (5-8 нм) ксерогеля ванадия проявляют высокую каталитическую активность при разложении пероксида водорода и при окислении о-ксилола пероксидом водорода при мягких условиях.

**Ключевые слова:** ксерогель ванадия; оксид титана; катализатор; окисление; о-ксилол; разложение; пероксид водорода.

## Отырғызылған оксидванадийлық ксерогелдерде о-ксилолды сутек асқын тотығымен төменгі температуралы тотықтыру

<sup>1</sup>Есмурзаева Н.Н.\*, <sup>2</sup>Турсунова Р.Т.,  
<sup>1</sup>Селенова Б.С., <sup>2</sup>Құдайбергенов С.Е.

<sup>1</sup>Қ.И. Сәтпаев атындағы Қазақ Ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>Инженерлік бейінді зертханасы Қ.И. Сәтпаев атындағы ҚазҰТЗУ, Алматы, Қазақстан

\*E-mail: [nurlykyz@mail.ru](mailto:nurlykyz@mail.ru)

Ванадий ксерогелі мен титан оксидінің негізінде, қатты бетке отырғызылған катализатор дайындау және оны о-ксилолды жұмсақ жағдайда сутек асқын тотығымен тотықтыру реакциясына пайдалану әдісі көрсетілген. Оксидванадий катализаторының құрылымы және ванадий ксерогелінің өлшемдері комплексі физика-химиялық зерттеулер арқылы жасалған нәтижелері бойынша дәлелденді. Титан оксидіне отырғызылған ванадий ксерогелінің нанөөлшемді бөлшектері (5-8 нм) сутегі асқын тотығын ыдырату кезінде және о-ксилолды сутегі асқын тотығымен жұмсақ жағдайда тотықтырған кезде белсенділік көрсетеді.

**Түйін сөздер:** ванадий ксерогелі; титан оксиді; катализатор; тотықтыру; о-ксилол; ыдырату; сутек асқын тотығы.

## Low-temperature oxidation of o-xylene with hydrogen peroxide in the presence of vanadium xerogels

<sup>1</sup>Yesmurzayeva N.N.\*, <sup>2</sup>Tursunova R.T.,  
<sup>1</sup>Selenova B.S., <sup>2</sup>Kudaibergenov S.Y.

<sup>1</sup>K.I. Satpayev Kazakh National research technical university, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>K.I. Satpayev Laboratory of engineering profile KazNRTU, Almaty, Kazakhstan

\*E-mail: [nurlykyz@mail.ru](mailto:nurlykyz@mail.ru)

The present work is dedicated to investigation of vanadium xerogels deposited on titanium oxide for the oxidation process of o-xylene by hydrogen peroxide under the mild conditions. The structure of deposited vanadium catalyst and sizes of vanadium xerogels nanoparticles were investigated by physicochemical methods. The nano-sized particles (5-8 nm) of xerogel vanadium deposited on titanium oxide exhibit high catalytic activity in the decomposition of hydrogen peroxide and in the oxidation of o-xylene by hydrogen peroxide under mild conditions.

**Keywords:** vanadium xerogels; titanium oxide; catalyst; oxidation; o-xylene; decomposition; hydrogen peroxide.



## Низкотемпературное окисление о-ксилола пероксидом водорода на нанесенных оксидованадиевых ксерогелях

<sup>1</sup>Есмурзаева Н.Н.\*, <sup>2</sup>Турсунова Р.Т., <sup>1</sup>Селенова Б.С., <sup>2</sup>Кудайбергенов С.Е.

<sup>1</sup>Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Лаборатория инженерного профиля КазНУТУ им. К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

\*E-mail: [nurlykyz@mail.ru](mailto:nurlykyz@mail.ru)

### 1. Введение

Процессы селективного превращения ароматических углеводородов, особенно окислительные, занимают важное место в нефтехимическом синтезе, поскольку получаемые в результате альдегиды, кетоны и другие кислородсодержащие соединения являются важными полупродуктами для производства широкого спектра продуктов химической индустрии. Так, на базе фталевого ангидрида получаемого окислением о-ксилола выпускается большой ассортимент фталатных пластификаторов. Для этих целей в США, Японии и Западной Европе расходуется около половины производимого фталевого ангидрида [1,2]. Среди других областей применения фталевого ангидрида можно назвать производство алкидных смол, фталоцианиновых и антрахиноновых красителей, инсектицидов.

Изначально промышленный синтез фталевого ангидрида осуществляли путем окисления нафталина. В настоящее время во многих странах производство фталевого ангидрида переведено с нафталина на нефтехимический о-ксилол [3,4]. Это объясняется, во-первых, недостаточными ресурсами нафталина по сравнению с о-ксилолом; во-вторых, при окислении о-ксилола расход сырья и воздуха меньше, и ниже теплота реакции.

В промышленности, парофазное окисление о-ксилола во фталевый ангидрид осуществляют кислородом воздуха при температуре 350-370°C. В качестве катализатора используется оксид ванадия (V) на носителе ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ ) или смешанные ванадий-калий-сульфатносиликагелевые системы [5-7]. Выход фталевого ангидрида составляет 75-80%. В качестве побочных продуктов образуются о-толуиловый альдегид, бензойная кислота, малеиновый ангидрид, бензальдегид, формальдегид, а также монооксид и диоксид углерода и

вода. Недостатками процесса парофазного окисления о-ксилола являются: низкий выход фталевого ангидрида вследствие сгорания значительной части сырья при высокой температуре; необходимость работать при большом избытке воздуха и то, что для исключения возможности образования взрывоопасных смесей, концентрацию углеводорода необходимо поддерживать меньше нижнего предела взрываемости.

Эти недостатки заставляют продолжать поиски новых эффективных способов парциального окисления углеводородов. Поэтому главной задачей является создание гибких по сырью и продуктам экологически безопасных каталитических процессов. Для крупнотоннажных окислительных процессов органического и нефтехимического синтеза перспективным и экологически рентабельным окислителем, кроме кислорода воздуха, является пероксид водорода [8].

Целью настоящей работы являлась разработка способа получения нанесенного на оксид титана ксерогеля ванадия с наноразмерными частицами и изучение его каталитической активности и селективности в реакции парциального окисления о-ксилола пероксидом водорода в мягких условиях.

### 2. Эксперимент

Нанесенные на оксид титана (анатаз) частицы ксерогеля оксида ванадия размером 5-8 нм формировали с использованием методики пропитки, описанной ранее в [9]. Предшественник катализатора – коллоидные растворы состава  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  были получены по золь-гель методике [10]. Исследование каталитической активности приготовленного катализатора проводилось на реакциях разложения пероксида водорода и окислении о-ксилола пероксидом

водорода. Скорость и полнота разложения пероксида водорода является необходимым условием проведения процесса окисления углеводов.

Активность приготовленных катализаторов в разложении пероксида водорода была исследована волюмометрическим методом по скорости выделения кислорода. Окисление о-ксилола в присутствии приготовленного катализатора проводили на этой же установке. Типовой эксперимент проводили следующим образом: навеску катализатора (0,03 г) помещали в реактор и вносили 1 мл о-ксилола. Далее вводили пероксид водорода (0,9 мл) в виде 37%-ного водного раствора. Перемешивание реакционной смеси осуществлялось с помощью магнитной мешалки. Температуру варьировали от комнатной до 65°C, давление - атмосферное. Время реакции - 4 ч. Катализатор анализировали методом ГЖХ (GLC Dani Macter GC, Italy).

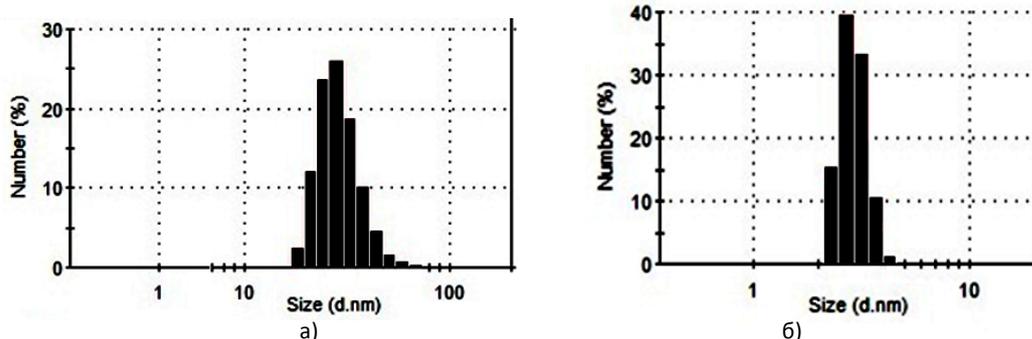
Физико-химические исследования исходных компонентов и приготовленных образцов катализаторов проводили с помощью динамического лазерного светорассеяния (ДЛС) Malvern Zeta sizer Nano ZS90 (Великобритания), просвечивающего (трансмиссионного) электронного микроскопа (JEM -1011, JEOL, Japan).

### 3. Результаты и обсуждения

В результате исследования ксерогелей ванадия методом ДЛС (рисунок 1) было установлено, что размеры частиц ксерогеля ванадия зависят от условия их синтеза. Так, размер наночастиц ксерогеля синтезированного при pH среды 4 и времени реакции 120 мин достигал 50 нм (рисунок 1,а), а при pH среды 2,8 и времени реакции 30 мин составил 5-8 нм (рисунок 1б). Исходя из этих результатов, для разработки нанесенного ванадиевого катализатора был выбран образец ксерогеля с размерами 5-8 нм и был приготовлен 6%  $V_2O_5/TiO_2$ .

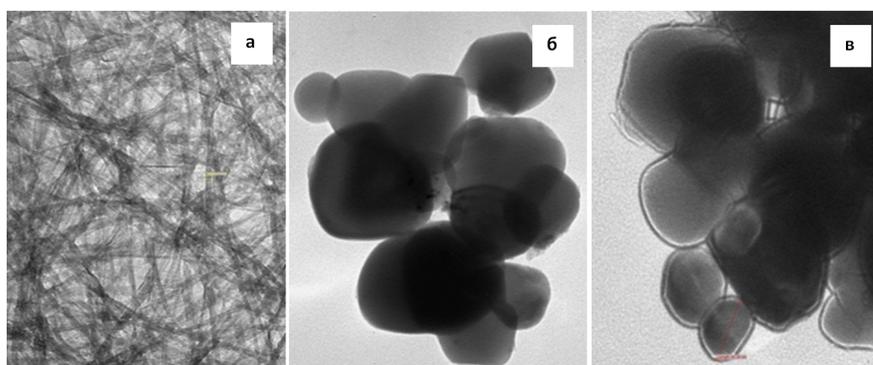
Закрепление ксерогеля ванадия на неорганических оксидах способствует равномерному распределению наночастиц ксерогеля ванадия по поверхности носителя.

Электронно-микроскопические исследования основных компонентов катализатора показали (рисунок 2а,б,в), что в исходном образце ксерогель оксида ванадия (рисунок 2а), представляет собой нановолокна размерами 5-8 нм, размеры чистого оксида титана (рисунок 2б) колеблются в интервале 100-200 нм. При нанесении ксерогель обволакивает оксид титана (рисунок 2в), что приводит к равномерному распределению активной фазы по поверхности носителя.



а – ксерогель синтезированный при pH - 4 и  $\tau$  - 120 мин; б – при pH - 4 и  $\tau$  - 30 мин

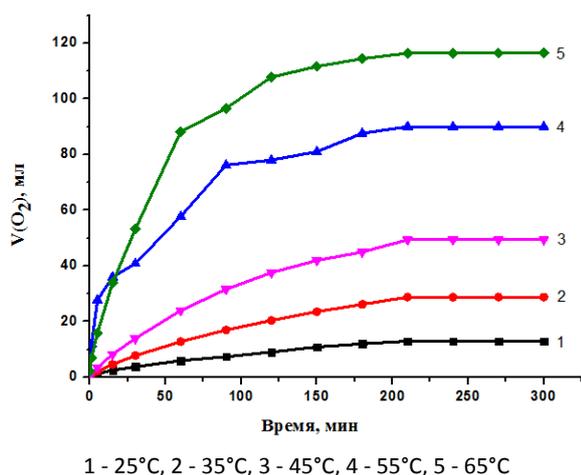
Рисунок 1 – Распределение наночастиц ксерогеля ванадия по размерам в зависимости от условия их синтеза



а – ксерогель ванадия, б – оксид титана (анатаз), в – ксерогель ванадия нанесенный на оксид титана

Рисунок 2 – ПЭМ изображения образцов предшественников и нанесенного катализатора

Теоретическое количество кислорода, образующегося при полном разложении взятого для реакции пероксида водорода, составляет 120,0 мл. Сравнительный анализ объемов кислорода (за 180 мин) выделенного в присутствии 6%  $V_2O_5/TiO_2$  показал, что с ростом температуры опыта, скорость и степень разложения пероксида водорода увеличивается и при температуре 60°C, достигая при этом 96% (рисунок 3).

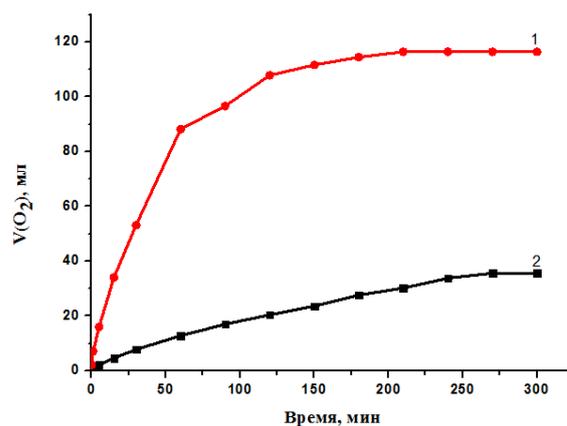


**Рисунок 3** – Объем выделившегося кислорода при разложении пероксида водорода в присутствии 6% $V_2O_5/TiO_2$  при различных температурах

Исходя из этих фактов, окисление о-ксилола системой, состоящей из пероксида водорода и ванадиевого катализатора, проводилось при температуре 65°C. Следует отметить, что в присутствии о-ксилола (рисунок 4) объем выделившегося кислорода при разложении пероксида водорода резко уменьшается, что косвенно подтверждает расход части кислорода на процесс окисления. По расчетам степень конверсии о-ксилола составляет 76%. Однако процесс является не селективным. Как показал хроматографический анализ, в результате процесса образуется сложная смесь, состоящая из о-толуилового альдегида, бензальдегида, бензойной кислоты, фталевого ангидрида (таблица 1).

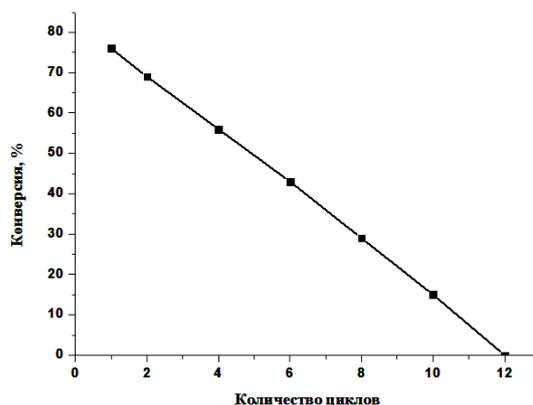
Стабильность катализатора проверяли, проводя на одной той же навеске последовательные циклы окисления о-ксилола пероксидом водорода. Катализатор сохраняет активность при окислении 10 порций реагента (рисунок 5). При окислении четвертой и последующих доз данного реагента степень превращения значительно снижается.

Таким образом, оксидованадиевый катализатор, приготовленный путем нанесения ксерогеля ванадия на оксид титана (структуры анатаз) проявляет каталитическую активность в окислении о-ксилола пероксидом водорода в мягких условиях.



1 - В отсутствии о-ксилола; 2 - при окислении о-ксилола пероксидом водорода ( $t=65^\circ C$ ,  $m_{кат}=0,03$  г;  $C_{H_2O_2}$  - 37%, соотношение о-ксилол : окислитель = 1:3)

**Рисунок 4** – Объем кислорода, выделившегося при разложении пероксида водорода на 6% $V_2O_5/TiO_2$  катализаторе



**Рисунок 5** – Стабильность катализатора 6% $V_2O_5/TiO_2$  при многократном проведении окисления о-ксилола пероксидом водорода

**Таблица 1** – Состав и выходы продуктов окисления о-ксилола пероксидом водорода в присутствии 6% $V_2O_5/TiO_2$  катализатора

Продукты	Выход, %	Селективность, %
о-Толуиловый альдегид	59,9	78,8
Бензальдегид	11,4	15,0
Бензойная кислота	2,0	2,6
Фталевый ангидрид	2,7	3,5
о-Ксилол	23,0	-

Примечание ( $t=65^\circ C$ ,  $m_{кат}=0,03$ г;  $C_{H_2O_2}$  - 37%, соотношение о-ксилол : окислитель 1:3)

**4. Заключение**

Таким образом, нами разработан способ получения на поверхности оксида титана наночастиц ванадиевого ксерогеля, который является эффективным катализатором окисления о-ксилола пероксидом водорода в мягких условиях. Разработанный катализатор сохраняет каталитическую активность в повторных циклах. Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию каталитического процесса и улучшение селективности действия катализатора.

**Благодарности**

Работа была выполнена за счет грантового финансирования научных исследований Министерства Образования и науки Республики Казахстан 1004/ГФ4 «Разработка нанокатализаторов и проточного каталитического реактора для переработки углеводородного сырья».

**Список литературы**

- 1 Гайле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М. Ароматические углеводороды. Выделение, применение, рынок: Справочник. – С.-Пб.: Химиздат, 2000. – 544 с.
- 2 Брагинский О.В. Мировая нефтехимическая промышленность. – М.: Наука, 2003. – 556 с.
- 3 Серебряков Б.Р., Масагутов Р.М., Правдин В.Г. Новые процессы органического синтеза: произв.-практ. издание / Под ред. Черных С.П. – М.: Химия, 1989. – 400 с.
- 4 Nikolov V., Klissurski D., Anastasov A. Phthalic anhydride from *o*-xylene catalysis // *Catalysis Reviews-Science and Engineering*. – 1991. – Vol. 33, Is. (3-4). – P. 319-374.
- 5 Pieck C., Val S., Granados M., Banares M., Fierro G. Bulk and surface structures of  $V_2O_5/ZrO_2$  systems and their relevance for *o*-xylene oxidation // *Langmuir*. – 2002. – Vol. 18. – P. 2642-2648.
- 6 Rase H.F. Handbook of commercial catalysts. – New York: CRC Press, 2000. – 520 pp.
- 7 Grzybowska-Świerkosz B. Vanadia – titania catalysts for oxidation of *o*-xylene and other hydrocarbons // *Applied Catalysis A: General*. – 1997. – Vol. 157. – P. 263-310.
- 8 Mayers R.A. Handbook of petrochemicals production process. – New York: Mc.Graw-Hill, 2005. – P. 325.
- 9 Yesmurzayeva N.N., Markametova M.S., Selenova B.S., Kudaibergenov S.E. Catalytic Properties of polyvanadate xerogels supported to anatase in decomposition of hydrogen peroxide and oxidation of *o*-xylene // *Macromolecular Symposia*. – 2016. – Vol. 363. – P. 7-11.
- 10 Максимов А.И., Мошников И.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель технологии нанокompозитов. – С.-Пб.: Элмор, 2007. – 255 с.

**References**

- 1 Gayle AA, Somov VE, Warsaw OM (2000) Aromatic hydrocarbons. Allocation, application, market: Handbook [Aromaticheskie uglevodorody. Vydelenie, primeneniye, rynek: Spravochnik]. Himizdat, Saint Petersburg, Russia. (In Russian). ISBN 9785938080096
- 2 Braginsky OV (2003) World petrochemical industry [Mirovaya neftehimicheskaya promyshlennost']. Nauka, Moscow, Russia. (In Russian). ISBN 9785020062627
- 3 Serebryakov BR, Masagutov RM, Pravdin VG (1989) New processes of organic synthesis: production-practice edition [Novye processy organicheskogo sinteza: proizv.-prakt. izdaniye]. ed. Chernyh SP. Khimya, Moscow, USSR. (In Russian). ISBN 5724503077
- 4 Nikolov V, Klissurski D, Anastasov A (1991) *Catal Rev* 33:319-374. <http://dx.doi.org/10.1080/01614949108020303>
- 5 Pieck C, Val S, Granados M, Banares M, Fierro G (2002) *Langmuir* 18:2642-2648. <http://dx.doi.org/10.1021/la0114631>
- 6 Rase HF (2000) Handbook of Commercial Catalysts. CRC Press, New York, USA. ISBN 9780849394171
- 7 Grzybowska-Świerkosz B (1997) *Appl Catal A-Gen* 157:263-310. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00015-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00015-X)
- 8 Mayers RA (2005) Handbook of Petrochemicals Production Processes. McGraw-Hill Handbooks, New York, USA. P.325. ISBN 9780071504881
- 9 Yesmurzayeva N, Markametova M, Selenova B, Kudaibergenov S (2016) *Macromolecular Symposia* 363:7-11. <https://doi.org/10.1002/masy.201600022>
- 10 Maksimov AI, Moshnikov IA, Tairov YuM, Shilova OA (2007) Fundamentals of sol-gel nanocomposite technology [Osnovy zol'-gel' tehnologiy nanokompозитov]. Elmor, Saint Petersburg, Russia. (In Russian) ISBN 576290850X