

На правах рукописи

ЩЕРБАКОВ НИКОЛАЙ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ



**ВЛИЯНИЕ СИНГЛЕТНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА
НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ
ТОЛУОЛА**

02.00.13 – «Нефтехимия»

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва - 2005

Работа выполнена на кафедре промышленной экологии Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина и в лаборатории кинетики и катализа Института химической физики им.

Н.Н.Семенова РАН

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Марина Викторовна Вишнецкая

Научный консультант: доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
Юрий Николаевич Руфов

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Константин Дмитриевич Коренев
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Виктор Иосифович Черныш

Ведущая организация: Химический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова

Защита диссертации состоится 23 сентября 2005 г. в 10⁰⁰ час. в аудитории 202 на заседании диссертационного совета Д.212.200.12 при Российском государственном университете нефти и газа им. И.М. Губкина по адресу 119991, ГСП-1, Москва, В-296, Ленинский проспект, 65

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина.

Автореферат разослан 22 августа 2005 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук



Л.В. Иванова

2006-4

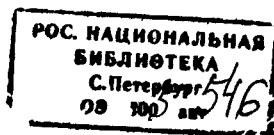
2159699

8774

Актуальность работы. Жидкофазное окисление толуола с получением бензойной кислоты, применяемой в качестве консерванта пищевых продуктов, антисептика, в производстве красителей и многих важных химических продуктов, осуществляется в промышленности в присутствии соединений брома, при температурах 140+170°C. Выход бензойной кислоты составляет 70+80%, однако процесс осложнен необходимостью выделения гомогенного катализатора и утилизацией побочных продуктов (коррозионных монокарбоновых кислот, C_1+C_3 , альдегидов и т.д.). Технологически более перспективно газофазное окисление толуола на гетерогенных катализаторах (на основе оксидов переходных металлов V и Mo), селективность которых однако невысока. Для ее повышения необходимо более глубоко изучить химию этого процесса. В частности, существенным пробелом является отсутствие сведений о природе окислителя.

Участие электронно-возбужденных форм молекулярного кислорода (как правило, синглетной формы молекулярного кислорода – $^1\Delta_gO_2$) в этих процессах предполагалось еще в 60-х годах XX века. Однако лишь в 80-х годах с появлением высокоселективных и чувствительных методик определения $^1\Delta_gO_2$, появилась реальная возможность исследовать участие синглетного кислорода в гетерогенных каталитических процессах. С применением этих эффективных аналитических методик обнаружена способность оксидов V и Mo генерировать $^1\Delta_gO_2$. Однако его влияние на процесс парциального окисления толуола не изучено. Это определяет целесообразность и актуальность такого исследования.

Цель работы. Оценка активности оксидов ряда металлов (V, Mo, Bi и др.) в генерации молекулярного синглетного кислорода и в парциальном каталитическом окислении толуола под действием этой формы кислорода, а также установления роли последней в изучаемом процессе.



Для достижения указанной цели решались следующие задачи:

- 1) Определение способности оксидов металлов (V, Mo, Bi, Cu, Zn, Pb, W), нанесенных на силикагель, генерировать $^1\Delta_g\text{O}_2$ и активно катализировать парциальное окисление толуола.
- 2) Установление влияния синглетной формы молекулярного кислорода на селективность каталитического парциального окисления толуола с уточнением механизма этой реакции.

Научная новизна и практическая значимость работы. Впервые количественно оценена способность ряда нанесенных на силикагель оксидов металлов генерировать синглетный кислород. Обнаружена корреляция между указанной способностью и каталитической активностью этих систем, а также массивных оксидов переходных металлов (V_2O_5 , MoO_3 , $\text{V}_2\text{O}_5\cdot\text{MoO}_3$) в окислении толуола.

Установлена способность массивных оксидов к генерации $^1\Delta_g\text{O}_2$ и их селективность в окислении толуола в зависимости от условий предварительной обработки катализаторов.

Найдено, что образцы, наиболее активные в генерации синглетной формы молекулярного кислорода, ведут реакцию окисления толуола до малеинового ангидрида и оксидов углерода. На основании этого определены условия предварительной обработки массивных оксидов, обеспечивающие протекание каталитического окисления толуола по тому или иному маршруту.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на 13-ом Международном Конгрессе по катализу (г. Париж, 2004), 13-ой Всероссийской конференции “Проблемы теоретической и экспериментальной химии” (г. Екатеринбург, 2003), 9-ой Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам (г. Москва, 2002), 4-ой Всероссийской конференции молодых ученых,

специалистов и студентов по проблемам газовой промышленности России “Новые технологии в газовой промышленности” (г. Москва, 2001).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликованы 5 статей и 6 тезисов докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 115 стр., включая 9 табл., 47 рис. Состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы из 133 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 проанализированы литературные данные о процессах окисления алкилароматических углеводов, в том числе толуола. Выявлена перспективность их газофазного окисления на твердых катализаторах на основе оксидов переходных металлов. Эта технология характеризуется возможностью осуществления эффективного гетерогенного процесса, но менее селективного, по сравнению с жидкофазным окислением метилзамещенных ароматических углеводов, катализируемых растворенными солями металлов (Co, Mn и др.). Исходя из теоретических предположений, на селективность процесса гетерогенного окисления может повлиять способность оксидов металлов генерировать электронно-возбужденные формы кислорода, а именно синглетную форму молекулярного кислорода. В связи с этим необходимо изучить возможность ее генерирования оксидами V, Mo, Bi, Cu, и др. и влияния на состав продуктов окисления толуола.

В главе 2 представлены методики эксперимента. На начальном этапе исследований в качестве катализаторов использовали нанесенные на силикагель "Силохром С-120" (диаметр пор ~ 20 нм) оксиды металлов: Bi, Cu, Zn, Pb, W – в количестве 1,5 % атомных (количество атомов металла отнесенное к сумме количеств атомов кремния и металла) и V, Mo – в количестве 1,5 и 5% атомных, содержащих относительно небольшое количество активных центров (в расчете на массу катализатора). После количественного измерения способности этих катализаторов генерировать $^1\Delta_g\text{O}_2$ и инициировать окисление толуола испытанию подвергли массивные оксиды V_2O_5 , MoO_3 , $\text{V}_2\text{O}_5\cdot\text{MoO}_3$ (3:1, мольное) с более высоким относительным содержанием активных центров в единице их массы. Кристалличность катализаторов оценивали методом РФА на установке ДРОН-3 (CuK_α -излучение). Удельную поверхность ($S_{уд}$) – методом тепловой

десорбции N_2 (при этом $S_{уд}$ массивных оксидов составила $5+6 \text{ м}^2/\text{г}$, а нанесенных — $150+200 \text{ м}^2/\text{г}$).

При оценке способности катализаторов генерировать $^1\Delta_g O_2$ их навеску помещали в кварцевый реактор и нагревали вплоть до 600°C в токе воздуха при остаточном давлении 60 мм. рт. ст. . На выходе из реактора газовый поток поступал в хемилюминесцентную ячейку, в которой $^1\Delta_g O_2$ селективно реагировал с 10-метоксиметил-10'-метил-9,9'-биакрилиденом, давая хемилюминесцентное свечение. По интенсивности этого свечения измеряли концентрацию генерируемого катализатором молекулярного синглетного кислорода. Количество генерируемого $^1\Delta_g O_2$ оценивали как число молекул синглетной формы кислорода, произведенных 1 г образца за 1 час (размерность — $\text{молекул}/\text{г}\cdot\text{ч}$).

Необходимо отметить, что в работе рассматривалась только $^1\Delta_g$ -форма синглетного кислорода, так как $^1\Sigma_g$ -форма при принятых условиях образуется в пренебрежимо малых количествах.

Образование других активных форм кислорода, в частности анион-радикалов O^- и $O_2^{\cdot-}$ фиксировали методом ЭПР (ЭПР-В ИХФ РАН, X-диапазон; в качестве эталона использовали $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и твердый раствор хлорида Mn^{2+} в MgO).

Окисление толуола проводили в проточном реакторе при температуре $300+500^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении ($0,1 \text{ МПа}$). Объемная скорость подачи толуола в составе паровоздушной смеси составляла $0,5+1 \text{ ч}^{-1}$; объемное соотношение толуол: O_2 в этой смеси поддерживали 1:10. Жидкие продукты окисления толуола улавливали перемораживанием (77 K) и анализировали газожидкостной хроматографией (капиллярная колонка, длина 50 м , фаза FFAP, ДИП) и потенциометрическим титрованием. Содержание CO и CO_2 в газовом потоке определяли хроматографически (набивная колонка с активированным углем, катарометр).

Глава 3 содержит экспериментальные данные о генерации $^1\Delta_g\text{O}_2$ нанесенными на силикагель оксидами металлов (V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 , ZnO_2 , PbO_2 , CuO , Bi_2O_3), которые могут, по литературным данным, катализировать окисление метилзамещенных ароматических углеводородов. Также в этой главе приведены данные по каталитической активности образцов, для которых доказана способность генерировать $^1\Delta_g\text{O}_2$.

$C(^1\Delta_g\text{O}_2) \cdot 10^{-15}$,
молекул/г/ч

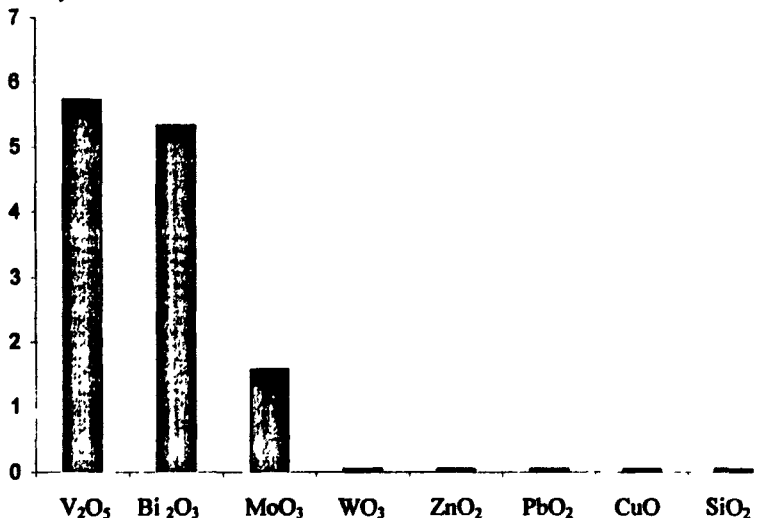


Рис.1. Генерация $^1\Delta_g\text{O}_2$ нанесенными на силикагель оксидами металлов при температуре 500°C (предварительное прокалывание в токе воздуха при 400°C)

На рис.1 сопоставлены количества $^1\Delta_g\text{O}_2$, производимые указанными оксидами и чистым силикагелем, откуда следует, что только нанесенные оксиды V, Mo, Bi (особенно оксид ванадия) активно генерируют $^1\Delta_g\text{O}_2$.

Процесс генерации $^1\Delta_g\text{O}_2$ для $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ и $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ сопровождается увеличением степени окисления атомов металла, регистрируемого по характерному изменению цвета (V_2O_5 с ярко-оранжевого до желтого, MoO_3 с

голубого до практически белого), в то время как в случае $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ характерных признаков изменения степени окисления не наблюдалось.

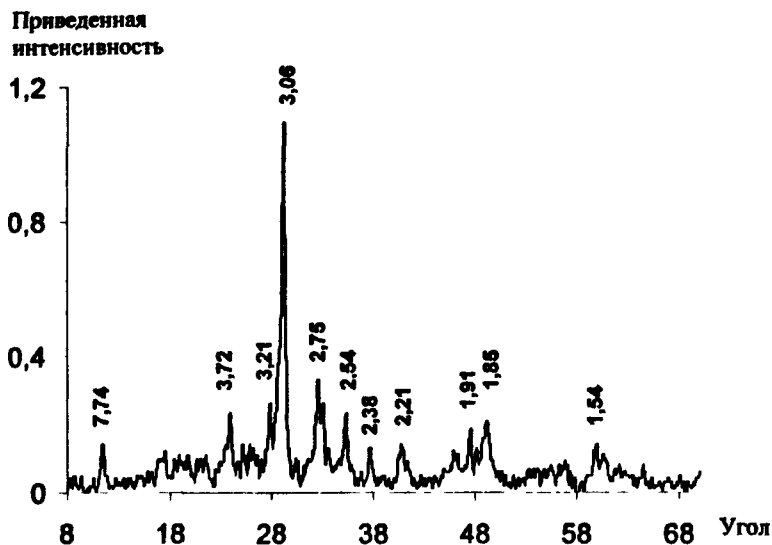


Рис.2. Спектр РФА для силиката $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{SiO}_3$, образующегося после прокаливания $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ при 500°C (предварительное прокаливание образца в токе воздуха при 400°C)

Отсутствие изменений степени окисления атомов металла в $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ связано с образованием структуры типа $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{SiO}_3$. Действительно, данные спектра, полученные методом РФА (рис.2), подтверждают образование структуры типа $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{SiO}_3$:

Такое необратимое преобразование оксида висмута, нанесенного на силикагель, по-видимому, и вызывает наблюдаемую эмиссию $^1\Delta_g\text{O}_2$ при 500°C , которая завершается спустя 40+45 мин после начала эксперимента (предварительно образец был прокален при 400°C). Образование подобных структур для $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ и $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ методом РФА не выявлено. Таким образом, показано, что прокаливание при 500°C оксида висмута, нанесенного на силикагель, приводит к изменениям структуры. В связи с этим

каталитические эксперименты по окислению толуола в присутствии $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ не проводились.

Результаты каталитического окисления толуола при температуре 500°C на катализаторах $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ и $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, с концентрацией нанесения оксидов переходных металлов на силикагель – 5 % атомных, приведены в табл.1. Концентрация нанесения оксида металла на силикагель была увеличена с 1,5 до 5 % с целью повышения выхода продуктов парциального окисления.

Таблица 1. Показатели каталитического окисления толуола и количество ${}^1\Delta_8\text{O}_2 (\cdot 10^{-15})$, молекул/г, генерируемого на 5% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ и 5% $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ при 500°C (предварительное прокалывание 400°C)

Образец	Конверсия толуола, %	Выход продуктов окисления, %				$\text{C}({}^1\Delta_8\text{O}_2)$
		Бензальдегид	Бензойная кислота	Малеиновый ангидрид	CO, CO_2	
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$	100	0	11,7	следы	87,3	16,06
$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$	53	28,5	5,1	следы	12,3	2,36

Как видно из данных табл.1, каталитическое действие $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ (концентрация нанесения 5% атомных) менее эффективно по сравнению с $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ (концентрация нанесения 5% атомных) – конверсия толуола на ванадийсодержащем образце – 100% против 53% на молибденсодержащем образце. Этот экспериментальный факт соответствует количествам ${}^1\Delta_8\text{O}_2$, генерируемым этими катализаторами. При этом в присутствии $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ окисление толуола протекает более глубоко со значительным образованием (88,3%) оксидов углерода.

Практически отсутствие в составе катализата такого характерного продукта, как малеиновый ангидрид, можно объяснить его доокислением до оксидов углерода и воды в порах силикагеля, как в случае $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, так и

$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$. Также в следовых количествах на этих системах наблюдалось образование антрохинона и гидрохинона.

Глава 4 содержит экспериментальные данные следующего этапа исследований, состоящего в оценке способности массивных оксидов V и Mo генерировать $^1\Delta_g\text{O}_2$ и окислять толуол.

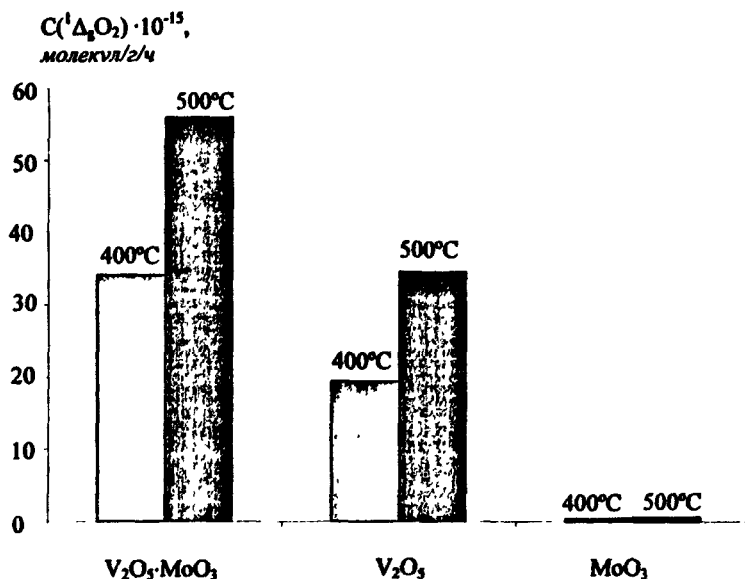


Рис.3. Генерация синглетного кислорода на массивах V_2O_5 , MoO_3 и смешанном $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$ оксиде при различных температурах (предварительное прокалывание образцов в токе воздуха при 400°C)

Массивные образцы катализаторов содержат большее количество активных центров на своей поверхности (в расчете на массу образца) и должны генерировать большие количества $^1\Delta_g\text{O}_2$, что и подтвердилось в эксперименте (ср. рис.3 и рис. 1).

Таблица 2. Состав основных продуктов окисления толуола и количества генерируемого $^1\Delta_g\text{O}_2 (\cdot 10^{-15})$, молекул/г·ч, на массивных оксидах, предварительно прокаленных в токе воздуха при 400°C

Образец	Температура, °C	C($^1\Delta_g\text{O}_2$)	Конверсия толуола, %	Выход продуктов окисления, %			
				Бензальдегид	Бензойная кислота	Малеиновый ангидрид	CO, CO ₂
V ₂ O ₅ ·MoO ₃	300	0	17,3	2,7	1,1	0,9	12,7
	400	33,9	100	0,0	12,5	28,1	59,2
	500	56,1	100	0,0	9,4	23,2	67,1
V ₂ O ₅	300	0	29,3	3,1	5,2	0,0	21,0
	400	19,5	99,6	0,8	9,6	38,9	50,3
	500	34,4	100	0,0	10,0	29,0	60,5
MoO ₃	300	0	1,2	0,2	1,0	0,0	0,0
	400	0,45	8,9	3,8	2,3	0,0	2,8
	500	0,55	47	30,0	8,0	0,0	8,7

Как видно из данных, приведенных на рис.3, способность к генерации синглетной формы кислорода убывает в ряду $V_2O_5 \cdot MoO_3 > V_2O_5 > MoO_3$. Эти экспериментальные результаты соответствуют каталитической активности исследуемых образцов в окислении толуола (табл.2).

Из табл.2 следует, что с повышением температуры каталитического процесса возрастает доля продуктов глубокого окисления толуола. На наиболее активном образце $V_2O_5 \cdot MoO_3$ уже при $400^\circ C$ в продуктах окисления отсутствует бензальдегид, но существенно увеличивается выход бензойной кислоты, а также малеинового ангидрида и CO_x ($x=1;2$).

Выход бензойной кислоты при той же температуре несколько ниже в присутствии V_2O_5 , а выход малеинового ангидрида заметно выше, чем на $V_2O_5 \cdot MoO_3$. С подъемом температуры до $500^\circ C$ для ванадийсодержащих образцов характерны полное отсутствие в продуктах бензальдегида и высокая конверсия толуола в CO_x . В тоже время выход бензойной кислоты для ванадий-молибденового образца снижается незначительно, а для оксида ванадия даже несколько возрастает. На малоактивном MoO_3 во всем диапазоне температур ($300+500^\circ C$) продукты окислительной деструкции бензольного кольца толуола отсутствуют, но возрастает выход бензальдегида, что согласуется с меньшей способностью этого катализатора генерировать синглетную форму молекулярного кислорода. Также следует отметить, что в катализате при окислении толуола для всех представленных образцов, были в следовых количествах (менее 1 % масс.) обнаружены кислородсодержащие соединения: бензохинон, гидрохинон, антрахинон.

На соотношение продуктов окисления метильной группы и ароматического кольца толуола существенное влияние оказывает температура предварительного прокаливания катализатора (рис.4).

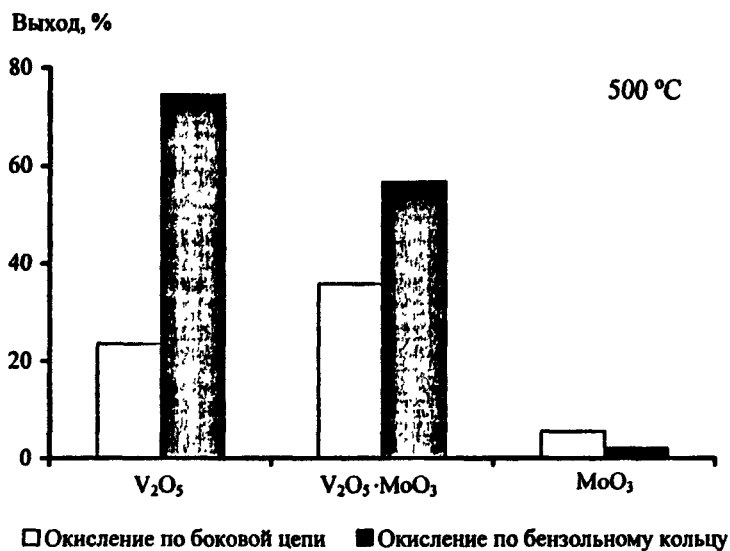
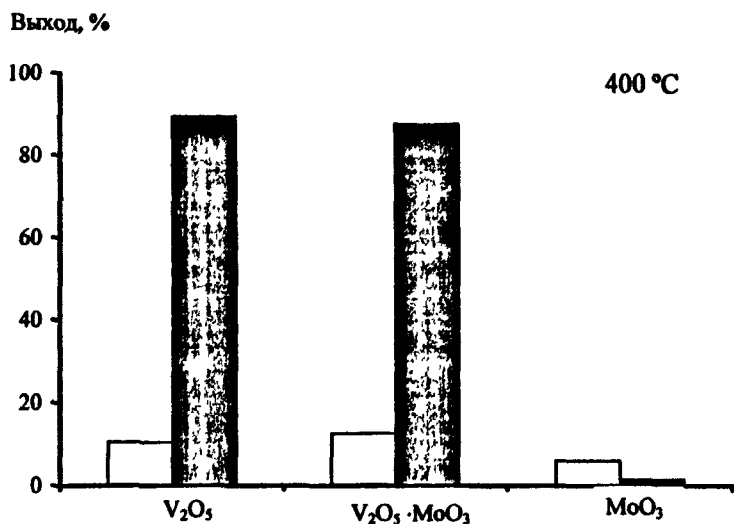


Рис.4. Влияние температуры предварительной обработки кислородом воздуха массивных оксидов V_2O_5 , $V_2O_5 \cdot MoO_3$, MoO_3 на селективность окисления толуола

При температуре предварительного прокаливания катализаторов 400°C доля малеинового ангидрида и CO_x (на рис.3 отмечены серым цветом) в продуктах окисления преобладает над концентрацией бензойной кислоты и бензальдегида (отмечены белым цветом). С ростом температуры прокаливания катализаторов указанное соотношение заметно изменяется в пользу продуктов более мягкого окисления толуола, т.е. продуктов окисления по метильной группе.

Этот эффект наиболее ярко проявляется для чистого оксида V_2O_5 . При температуре предварительного прокаливания катализаторов 400°C соотношение таких продуктов, как бензальдегид и бензойная кислота, к малеinovому ангидриду и CO_x составляет 1:10.

При увеличении температуры до 500°C соотношение бензальдегида и бензойной кислоты к малеinovому ангидриду и CO_x изменяется и составляет 2:3. Для смешанного оксида $\text{V}_2\text{O}_5\cdot\text{MoO}_3$ различие в окислении по боковой цепи и по бензольному кольцу не столь велика – выход продуктов окисления по метильной группе увеличивается всего лишь в 2,5 раза. В случае MoO_3 изменения в селективности практически не наблюдаются при увеличении температуры его предварительного прокаливания, лишь немного увеличивается общая конверсия толуола.

Для уточнения выявленной закономерности проведены опыты по окислению толуола на V_2O_5 (рис.5) и $\text{V}_2\text{O}_5\cdot\text{MoO}_3$ (рис.6), в которых измерялось изменение генерации синглетного кислорода в зависимости температуры их предварительного прокаливания.

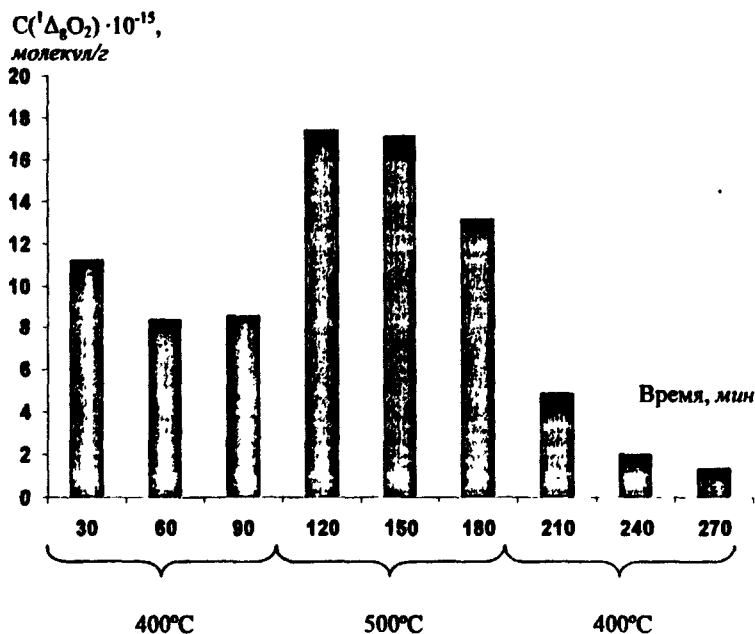


Рис.5. Количество генерированного синглетного кислорода на массивном V_2O_5 при непрерывном изменении температуры опыта (предварительное прокалывание 400°C)

Образцы катализаторов нагревали до 400°C, и эта температура удерживалась 1,5 час. После повышали температуру до 500°C, и эта температура удерживалась в течении такого же времени. В завершающей стадии температура понижалась на 100°C и удерживалась 1,5 час. Для оксида ванадия количество синглетной формы кислорода, генерируемого при 400°C, составляет $8+11 \cdot 10^{15}$ молекул/з/ч, затем при переходе к температуре 500°C наблюдается рост генерации $^1\Delta_g O_2$ в 1,5 раза, и при последующем возврате к 400°C эта генерация уменьшается в 2+3 раза относительно начального уровня.

Подобная картина также наблюдалась и для смешанного оксида $V_2O_5 \cdot MoO_3$ (рис. 6).

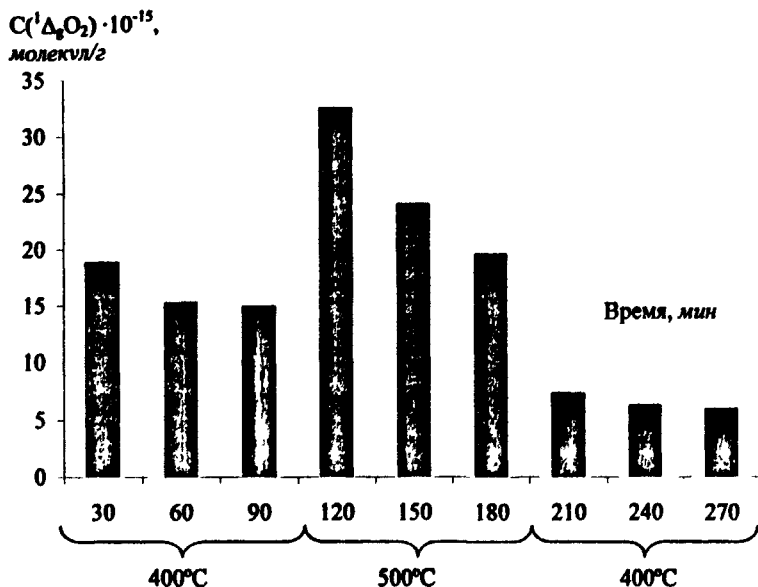


Рис.6. Количество синглетного кислорода на смешанном $V_2O_5 \cdot MoO_3$ при непрерывном изменении температуры опыта (предварительное прокаливании $400^\circ C$)

Снижение способности генерировать синглетную форму кислорода согласуется с известным из литературы механизмом генерации $^1\Delta_g O_2$ на активных центрах окиси ванадия:



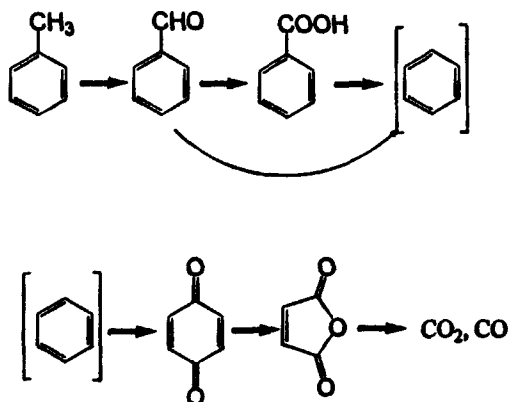
В процессе прокаливании в атмосфере кислорода количество поверхностных центров типа $[V^{4+} - O]^\cdot$ уменьшается, следовательно уменьшается способность образца генерировать синглетную форму кислорода. Причем, интенсивность этого процесса прямо зависит от температуры прокаливании.

Если при $400^\circ C$ снижение количеств генерируемого $^1\Delta_g O_2$ происходит плавно и продолжается несколько часов, то при $500^\circ C$ стабильная генерация продолжается в течение часа, а затем – резко сокращается. Дополнительным

подтверждением того, что данный механизм имеет место, являются данные ЭПР-тестов. Из них следует, что изначально присутствующий в спектре ванадийсодержащих образцов сигнал анион-радикала O^- , исчезает, если образец прокаливается при повышенных температурах в атмосфере кислорода.

Из представленных данных можно сделать вывод о том, что прокалывание образца при $500^{\circ}C$ ведет к угнетению его способности генерировать синглетный кислород. И, если обратиться к данным, представленным на рис.3, то становится очевидным соответствие между селективностью образцов и активностью в генерации синглетного кислорода. Действительно, если катализаторы прокалены при $400^{\circ}C$, т.е. обладают максимальной активностью в генерации синглетного кислорода, то наиболее существенная доля превращения толуола приходится на продукты, образующиеся в реакциях, протекающих с разрывом или полным разрушением бензольного кольца. Однако, в случае предварительной обработки при $500^{\circ}C$ (активность в генерации синглетного кислорода составляет 30+40 % от предыдущего случая), селективность по малеиновому ангидриду и продуктам полного окисления уменьшается, а по бензальдегиду и бензойной кислоте – возрастает.

Полученные экспериментальные факты указывают на то, что для исследованных оксидов металлов существует прямая корреляция между способностью генерировать синглетный кислород и окислять толуол до малеинового ангидрида и оксидов углерода. Схему окисления толуола на оксидах V_2O_5 , $V_2O_5 \cdot MoO_3$, MoO_3 можно представить следующим образом:



Толуол, согласно приведенной схеме, сначала последовательно, через бензальдегид, окисляется до бензойной кислоты. Также возможно образование бензола из бензальдегида, минуя стадию образования бензойной кислоты. Затем по реакции декарбоксилирования получается бензол, который, окисляясь, превращается в маленный ангидрид и оксиды углерода из бензохинона. Первые две стадии (образование бензальдегида и бензойной кислоты) протекают в независимости от способности катализатора генерировать $^1\Delta_g\text{O}_2$. И, если способность катализатора к генерации синглетной формы молекулярного кислорода относительно невелика, далее бензальдегид и бензойная кислота окисляются в незначительной степени. Но, в случае значительных количеств генерированного $^1\Delta_g\text{O}_2$, окисление протекает более глубоко, и основными продуктами в этом случае являются маленный ангидрид и CO_x . Принимая во внимание тот факт, что в непосредственной близости от поверхности катализатора концентрация $^1\Delta_g\text{O}_2$ значительно выше, чем количества $^1\Delta_g\text{O}_2$, достигающие детектора, можно предположить, что за образование маленного ангидрида и CO_x в присутствии изученных каталитических систем частично ответственна генерированная синглетная форма молекулярного кислорода.

ВЫВОДЫ

1. Проведено систематическое исследование способности ряда оксидов металлов, нанесенных на силикагель, V_2O_5/SiO_2 , MoO_3/SiO_2 , WO_3/SiO_2 , ZnO_2/SiO_2 , PbO_2/SiO_2 , CuO/SiO_2 , Bi_2O_3/SiO_2 и массивных оксидов V_2O_5 , MoO_3 , $V_2O_5 \cdot MoO_3$ генерировать $^1\Delta_gO_2$ из кислорода воздуха. Оксиды V и Mo генерируют $^1\Delta_gO_2$ как в нанесенном, так и в массивном состоянии, причем в последнем случае в большей степени.
2. Впервые установлено, что для ванадийсодержащих катализаторов окисления толуола с ростом способности генерировать синглетную форму молекулярного кислорода селективность превращения в бензальдегид и бензойную кислоту уменьшается, а в малеиновый ангидрид и продукты полного окисления – увеличивается.
3. Предложена схема образования продуктов окисления толуола кислородом, предполагающая, что на первой стадии происходит окисление субстрата по метильной группе с образованием бензальдегида и бензойной кислоты, которые далее окисляются по ароматическому кольцу до малеинового ангидрида, а затем – до оксидов углерода.
4. Селективность первой стадии окисления наиболее высока при $300^\circ C$ (для массивного MoO_3 – 100%, 21+22% – для массивных V_2O_5 и $V_2O_5 \cdot MoO_3$ и 45% – для нанесенного 5% MoO_3/SiO_2), но выход продуктов невелик (не более 30%); оптимальная селективность и выход бензойной кислоты (10+20%) достигаются для ванадийсодержащих образцов в интервале температур $400+500^\circ C$.
5. Установлено, что повысить селективность процесса по продуктам мягкого окисления в присутствии V_2O_5 , MoO_3 , $V_2O_5 \cdot MoO_3$ можно, изменяя температуру подготовки катализатора с $400^\circ C$ до $500^\circ C$.

ПУБЛИКАЦИИ ПО МАТЕРИАЛАМ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1. Вишнецкая М.В., Емельянов А.Н., Щербаков Н.В., Руфов Ю.Н., Ильичёв А.Н. Роль синглетного кислорода в превращениях углеводородов на цеолитах // Ж. физ. химии. 2004. Т.78. С.2152-2158.
2. Вишнецкая М.В., Емельянов А.Н., Щербаков Н.В., Руфов Ю.Н., Ильичёв А.Н., Князева Е.Е. Роль синглетного кислорода в каталитических превращениях углеводородов // Хим. физика. 2004. Т.23. С.40-43.
3. Емельянов А.Н., Щербаков Н.В., Вишнецкая М.В., Шашкин Д.П., Руфов Ю.Н. О эмиссии активных форм кислорода с нанесенного оксида висмута // Ж. физ. химии (в печати).
4. Щербаков Н. В., Емельянов А. Н., Хаула Е. В., Ильичев А. Н., Вишнецкая М. В., Руфов Ю. Н. Фото- и термогенерация синглетного кислорода ионами металлов, нанесенных на Al_2O_3 и SiO_2 // Ж. физ. химии (в печати).
5. Емельянов А.Н., Щербаков Н.В. Влияние синглетной формы молекулярного кислорода на процессы каталитических превращений углеводородов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2002. № 9. С.43-47.
6. Емельянов А.Н., Щербаков Н.В. Роль молекулярного кислорода в превращениях углеводородного сырья на алюмосиликатных катализаторах // Сб. трудов 4-ой Всерос. конф. молодых учёных, специалистов и студентов по проблемам газовой промышленности России "Новые технологии в газовой промышленности". 25-27 сентября 2001г. Москва. С.55-61.
7. Vishnetskaya M.V., Emel'yanov A.N., N.V.Shcherbakov, Il'ichev A.N. and Rufov Yu.N. Study on the Role of Singlet Oxygen in the Formation of Benzene Radical-Cations on Acid Catalysts, Abstr. Internat. Congr. on Catalysis, 13th, Paris, 11-16 July, 2004. V.1. P2-126.

8. *Щербаков Н.В., Емельянов А.Н., Вишнецкая М.В., Руфов Ю.Н.* Роль синглетного кислорода в превращениях углеводов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тез. докл. 13-ой Всерос. конф. 22 – 25 апреля 2003 г. Екатеринбург, 2003. С.110-111.
9. *Емельянов А.Н., Щербаков Н.В.* Роль молекулярного кислорода в превращениях углеводородного сырья на алюмосиликатных катализаторах // Новые технологии в газовой промышленности: Тез. докл. 4-ой Всерос. конф. молодых ученых, специалистов и студентов по проблемам газовой промышленности России. 25-27 сентября 2001 г. Москва, 2001. С.21.
10. *Щербаков Н.В., Емельянов А.Н.* Стабилизация синглетной формы молекулярного кислорода на поверхности кислотных катализаторов // Ломоносов – 2002: Тез. докл. 9-ой Межд. конф. студентов и аспирантов по фундаментальным наукам 9-11 апреля 2002 г. Москва, 20002. С.47.
11. *Вишнецкая М.В., Емельянов А. Н., Щербаков Н.В.* Роль синглетного кислорода в каталитических превращениях углеводов // Химия нефти и газа-2003: Тез. докл. 5-я Межд. конф. 22-26 сентября 2003 г. Томск, 2003. С. 62.
12. *Бойков Е. В., Емельянов А. Н., Щербаков Н. В.* Парциальное каталитическое окисление ароматических углеводов на оксидах переходных металлов // Актуальные проблемы состояния и развития нефтегазового комплекса России Тез. докл. 6-я науч.-техн. конф. 26-27 января 2005 г. Москва, 2005. С. 148.

Подписано в печать 1.08.2006 Формат 60х90/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. п.л. 1,0
Тираж 100 экз. Заказ № 678

•

Отдел оперативной полиграфии РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина
119991, Москва, Ленинский просп., 65.
Тел. (095) 930-93-49

№ 13 631

РНБ Русский фонд

2006-4
9774