

THE MECHANISM OF FORMATION PRODUCTS ON THE OXIDE CATALYST V-Sb-Bi-Zr/ γ -Al₂O₃ IN HETEROGENEOUS AMMOXIDATION OF 4-PHENYL-o-XYLENE

Bagirzade G.A.¹, Guliyev F.A.², Tagiyev D.B.³ (Republic of Azerbaijan)
Email: Bagirzade533@scientifictext.ru

¹Bagirzade Gulu Ahmed oglu – candidate of chemical sciences, assistant professor,

²Guliyev Fikret Ali oglu – doctor of chemical sciences, professor,
DEPARTMENT OF BIOPHYSICAL AND BIOORGANIC CHEMISTRY,
FACULTY OF PHARMACY,

AZERBAIJAN MEDICAL UNIVERSITY;

³Tagiyev Dilgam Babir oglu – doctor of chemical sciences, professor, director
NAGIYEV INSTITUTE OF CATALYSIS AND INORGANIC CHEMISTRY, NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF
AZERBAIJAN,
BAKU, REPUBLIC OF AZERBAIJAN

Abstract: based on the kinetics of the amnoxidation process of 4-phenyl-o-xylene and 4-phenyl-o-tolunitrile on V-Sb-Bi-Zr/ γ -Al₂O₃-oxide catalyst the mechanism of main and byproducts formation provided. The total conversion rate of the substrate is not dependent on the partial pressure of NH₃, and is described by equation the half-order by 4-phenyl-o-xylene, suggesting dissociative adsorption of the feedstock on centers which at $P_{O_2} > (P_{O_2})_{min}$ are completely covered with oxygen. Presented probable superficial stages and discussed some features of the mechanism of formation of each product.

Keywords: oxidative ammonolysis, 4-phenyl-o-xylene, 4-phenyl-o-tolunitrile, mechanism of products formation.

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ НА ОКСИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ V-Sb-Bi-Zr/ γ -Al₂O₃ ПРИ ГЕТЕРОГЕННОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ АММОНОЛИЗЕ 4-ФЕНИЛ-о-КСИЛОЛА

Багирзаде Г.А.¹, Кулиев Ф.А.², Тагиев Д.Б.³ (Азербайджанская Республика)
Email: Bagirzade533@scientifictext.ru

¹Багирзаде Гулу Ахмед оглы – кандидат химических наук, доцент;

²Кулиев Фикрет Али оглы – доктор химических наук, профессор,
кафедра биофизической и биоорганической химии, фармацевтический факультет,
Азербайджанский медицинский университет;

³Тагиев Дилгам Бабир оглы – доктор химических наук, профессор, директор,
Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана,
г. Баку, Азербайджанская Республика

Аннотация: на основе выявленных кинетических закономерностей процесса окислительного аммонолиза 4-фенил-о-ксилола и 4-фенил-о-толунирила на V-Sb-Bi-Zr/ γ -Al₂O₃-оксидном катализаторе предложен механизм образования основного и побочных продуктов. Суммарная скорость превращения субстрата не зависит от парциального давления NH₃ и описывается уравнением половинного порядка по 4-фенил-о-ксилолу, что позволяет предположить диссоциативную адсорбцию исходного сырья на центрах, которые при $P_{O_2} > (P_{O_2})_{min}$ полностью покрыты кислородом. Представлены вероятные поверхностные стадии и рассмотрены отдельные характерные черты механизма образования каждого продукта.

Ключевые слова: окислительный аммонолиз, 4-фенил-о-ксилол, 4-фенил-о-толунирил, механизм формирования продуктов.

Актуальность данной проблемы обусловлена сложностью проведения процесса окислительного аммонолиза 4-фенил-о-ксилола с образованием нескольких продуктов, что связано как со спецификой структурных особенностей субстрата, а именно, с наличием двух метильных групп в орто-положении друг к другу, так и с получением в качестве основных продуктов 4-фенилфтальонитрила и 4-фенилфтальмида, а также одновременно – разъяснению влияния всех факторов на направление реакции, главным образом, в сторону образования того или иного целевого вещества.

Объединение всех стадий [1] из которых сформировывается процес превращения 4-фенил-о-ксилола при парофазном гетерогенном окислительном аммонолизе на V-Sb-Bi-Zr/ γ -Al₂O₃-оксидном катализаторе в конечные продукты описывается механизмом данной реакции. Для объяснения механизма химической реакции важно изучение кинетических закономерностей. Поэтому, изучены

кинетические закономерности образования всех продуктов при окислительном аммонолизе 4-фенил-о-ксилола [2] и промежуточного 4-фенил-о-толунистрила [3] как субстрата [4], сделано теоретическое обобщение результатов экспериментов о последовательности активации метильных групп [5] 4-фенил-о-ксилола при гетерогенно-каталитическом окислительном аммонолизе, проанализированы и обобщены данные о путях образования основных продуктов [6] – динитрила и имида, связанные с конкуренцией аммиака с кислородом и водой на поверхности модифицированных V–Sb–Bi/ γ -Al₂O₃-оксидных катализаторов, показаны [7] оптимальные условия получения 4-фенилфталонитрила как основного продукта при окислительном аммонолизе 4-фенил-о-ксилола и составлена кинетическая модель [8] данной реакции на оксидном катализаторе V–Sb–Bi–Zr/ γ -Al₂O₃.

Целью данной работы являлось обсуждение механизма образования продуктов парофазного окислительного аммонолиза 4-фенил-о-ксилола на основании вышеуказанных исследований на предложенном катализаторе. Механизм, т. е. последовательность превращений с формированием целевого и побочных продуктов реакции, даже для простого и довольно хорошо изученного процесса парофазного окислительного аммонолиза до настоящего времени остается не до конца выясненным. Весьма большую трудность представляет изучение механизма, в результате которого образуются не только одна, но и две нитрильные группы, а также имидная группа. Кроме того, в отличие от простоты механизма окислительного аммонолиза ряда олефиновых [9] и парафиновых [10] углеводородов, методологические трудности, вызванные сравнительно высокими температурами кипения и возгонки исходных веществ и продуктов реакции, сильно осложняют [11] проведение детальных исследований механизма окислительного аммонолиза алкилароматических соединений.

Ранее проанализированный механизм образования продуктов гетерогенного парофазного окислительного аммонолиза о-ксилола [12] и п-ксилола [13], соответствовал полученным кинетическим закономерностям и в случае каждого исходного сырья, и таким образом, зависимость скорости расходования диметиларенов определяла их диссоциативную адсорбцию.

В молекуле 4-фенил-о-ксилола из трех заместителей две метильные группы относятся к заместителям первого рода, а фенильная группа – третьего рода [14] (углеродные р-системы или неполярные π -электронные системы), который обладает и электронодонорные и электроноакцепторные свойствами, однако сопряжение, то есть, электронодонорность фенильной группы незначительна, потому, что резонансные постоянные фенильной и метильной групп, находящихся в пара – положениях различаются мало [15], а для мета – заместителей эта величина, как известно, примерно равна нулю. Вследствие этого, под влиянием электроноакцепторного характера фенильной группы и положительного индуктивного эффекта пара – метильной группы сначала активируется пара – метильная группа относительно фенильного заместителя, при этом фенильная группа не действует на активацию мета – метильной группы. В результате этого, при окислительном аммонолизе 4-фенил-о-ксилола первой активируется пара – метильная группа с образованием 4-фенил-о-толунистрила, второй превращается мета – метильная группа с получением 4-фенилфталонитрила. Следует отметить, что результаты экспериментов при окислительном аммонолизе 4-фенил-о-ксилола хорошо совпадают с теоретической точкой зрения, основанной на электронных факторах. В работе [16] обсуждено влияние не только электронных, но и пространственных эффектов на образование основных продуктов – динитрила и имида при парофазном каталитическом окислительном аммонолизе 4-фенил-о-ксилола. Во время изучения гетерогенного превращения 4-фенил-о-ксилола показано [17], что при окислительном аммонолизе выход основных продуктов, находясь в большой зависимости от условий проведения процесса и используемого катализатора, определяется строением исходного и промежуточных веществ. С другой стороны, опираясь на структурные особенности 4-фенил-о-ксилола и синтезированного 4-фенилфталонитрила, указано, что именно наличие в орто - положениях метильных заместителей в молекулах субстрата и нитрильных групп динитрила обуславливает получения 4-фенилфталимида как основного продукта реакции в результате гетероциклизации с формированием пятичленного цикла [18].

Согласно схеме при парофазном окислительном аммонолизе 4-фенил-о-ксилола (I) образуются 4-фенил-о-толунистрил (II), 4-фенилфталонитрил (III), 4-фенилфталимид (IV), 4-фенилбензонитрил (V) и CO₂.

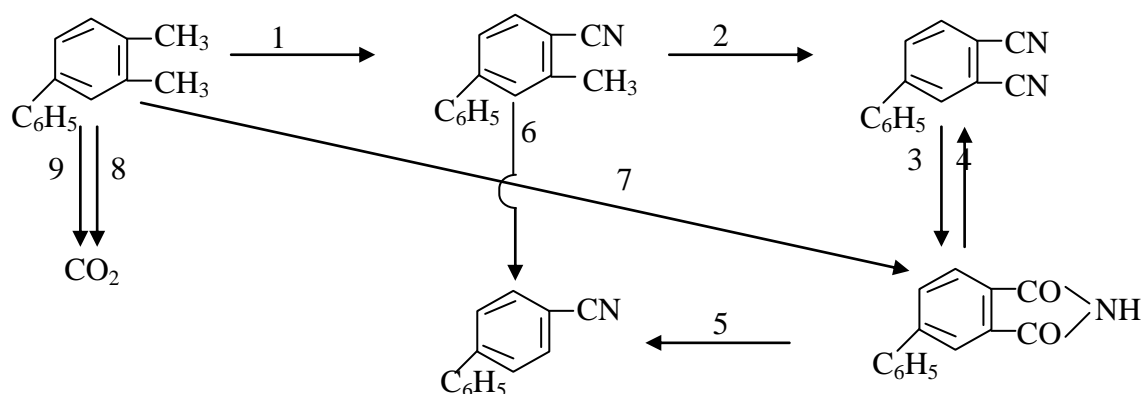


Рис. 1. Схема

В соответствии с анализом экспериментальных данных, скорости образования и расходования основных компонентов реакции окислительного аммонолиза 4-фенил-о-ксилола на оксидном катализаторе V-Sb-Bi-Zr/ γ -Al₂O₃ в области парциальных давлений кислорода и аммиака, превышающих их минимальные значения, отображаются уравнениями (1–7).

$$W_1 = \kappa_1 \sqrt{P_I} \quad (1), \quad W_2 = \kappa_2 \sqrt{P_{II}} \quad (2), \quad W_3 = \kappa_3 P_{III} \cdot P_{H_2O} / P_{NH_3} \quad (3), \quad W_4 = \kappa_4 P_{IV} / P_{H_2O} \quad (4)$$

$$W_5 = \kappa_5 \quad (5), \quad W_6 = \kappa_6 P_{II} / 1 + a P_I \quad (6) \quad \text{и} \quad W_9 = \kappa_9 \sqrt{P_I} \quad (7).$$

Здесь κ_i – константа скорости маршрута (схема 1), a – константа, отображающая отношение констант адсорбционного равновесия 4-фенил-о-ксилола и 4-фенил-о-толунирила.

При условиях образование всех продуктов реакции, учитывая зависимость их распределения от отношения парциальных давлений O₂ и NH₃ при значениях P_{NH₃}, меньших некоторых значений, обозначенных как (P_{NH₃})_{min}, скорости превращения 4-фенил-о-ксилола в 4-фенил-о-толунирил и 4-фенил-о-толунирила в 4-фенилфталонитрил описываются уравнениями (8, 9) соответственно.

$$W_1 = \kappa_1 \sqrt{P_I} P_{NH_3} / P_{NH_3} + b P_{O_2} \quad (8), \quad W_2 = \kappa_2 \sqrt{P_{II}} P_{NH_3} / P_{NH_3} + b P_{O_2} \quad (9)$$

В представленной области парциальных давлений аммиака дополнительно проявляются маршруты 7 и 8 в соответствии со схемой 1, скорости которых описаны уравнениями (10, 11).

$$W_7 = \kappa_1 \sqrt{P_I} b P_{O_2} \beta / P_{NH_3} + b P_{O_2} \quad (10), \quad W_8 = \kappa_1 \sqrt{P_I} b P_{O_2} (1 - \beta) / P_{NH_3} + b P_{O_2} \quad (11)$$

Здесь β – доля 4-фенил-о-ксилола, которая при малых парциальных давлениях NH₃ превращается в 4-фенилфталонитрил; b – константа, отражающая соотношение констант адсорбционного равновесия O₂ и NH₃.

Согласно со схемой 1, $W_{\text{сум}} = W_1 + W_7 + W_8 + W_9 = (\kappa_1 + \kappa_9) \sqrt{P_I}$ не зависит от парциального давления NH₃ и подчиняется уравнению половинного порядка по 4-фенил-о-ксилолу. Это позволяет предположить диссоциативную адсорбцию 4-фенил-о-ксилола на центрах, которые при $P_{O_2} > (P_{O_2})_{\text{min}}$ полностью покрыты кислородом. Исходя из схемы 1, $\kappa_9 / \kappa_1 + \kappa_9$ часть адсорбированного фрагмента 4-фенил-о-ксилола при высоких давлениях аммиака превращается по маршруту 9 в CO₂ и H₂O и $\kappa_1 / \kappa_1 + \kappa_9$ часть ведёт к образованию 4-фенил-о-толунирила, а при малых значениях P_{NH₃} – также в 4-фенилфталонитрил, CO₂ и H₂O по маршрутам 7 и 8. Соотношение скоростей образования 4-фенил-о-толунирила по маршруту 1 (W₁) и других продуктов реакции по маршрутам 7 и 8 (W₇ + W₈) зависит от отношения P_{NH₃}/P_{O₂}. Это, в сочетании с независимостью скорости превращения 4-фенил-о-ксилола от P_{NH₃} позволяет предположить, что NH₃ адсорбируется на отличных центрах, чем 4-фенил-о-ксилол, причем в этой адсорбции он конкурирует с кислородом, совершенно заменяя его при высоких значениях P_{NH₃}. Бесспорно, эти центры имеют меньшую теплоту адсорбции кислорода, чем центры адсорбции 4-фенил-о-ксилола (Y). На центрах Y, подобно адсорбции 4-фенил-о-ксилола также диссоциативно адсорбируется промежуточный 4-фенил-о-толунирил.

Итак, на основе кинетических закономерностей сделаны следующие выводы об особенностях механизма изученной реакции: диссоциативная адсорбция 4-фенил-о-ксилола и 4-фенил-о-толунирила на центрах с высокой теплотой адсорбции кислорода и в результате этого полностью им покрытыми; конкурентная адсорбция аммиака и кислорода на центрах с малой теплотой адсорбции последнего; при поверхностное взаимодействие адсорбированных фрагментов как субстрата и NH₃, так и толунирила и NH₃ образуется моонитрил и динитрил соответственно; поверхностное взаимодействие адсорбированных фрагментов субстрата и O₂ с малой теплотой адсорбции последнего образует имид и CO₂; гидролиз динитрила в имид происходит на центрах, полностью покрытых аммиаком; декарбоксилирование имида имеет место на центрах покрытых им; окислительная деструкция толунирила протекает на центрах покрытых субстратом и моонитрилом.

Таким образом, на основе кинетических данных окислительного аммонолиза 4-фенил-о-ксилола и 4-фенил-о-толунирила проанализирован и обобщен механизм образования как основного, так и побочных продуктов. Исходя из вышеизложенного, кинетические данные способствуют определению отдельных характерных особенностей механизма и позволяет высказывать предположение о поверхностных стадиях.

1. *Bagirzade G.A., Tagiyev D.B., Manafov M.R.* Mechanism of the products formation in the vapor phase ammoxidation reaction of 4-phenyl-o-xylene // *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2015. V. 5. № 4. P. 430-440.
2. *Bagirzade G.A.* Preparation of 4-phenylphthalonitrile by vapor-phase ammoxidation of 4-phenyl-o-xylene: Reaction kinetics // *Petroleum Chemistry*, 2012. V. 52. № 2. P. 105-112.
3. *Bagirzade G.A., Tagiyev D.B., Manafov M.R.* Synthesis of 4-phenylphthalonitrile by vapor-phase catalytic ammoxidation of intermediate 4-phenyl-o-tolunitrile: Reaction kinetics // *Modern Research in Catalysis*, 2014. V. 3. № 1. P. 6-11.
4. *Bagirzade G.A., Guliyev F.A., Tagiyev D.B.* The conversion of intermediate 4-phenyl-o-tolunitrile as a substrate for vapor phase ammoxidation on oxide catalyst // *Abstracts of papers XXV International scientific and practical conference «European Research: Innovation in science, education and technology»* (London, 28 February 2017). London, 2017.
5. *Багирзаде Г.А.* О последовательности активации метильных групп 4-фенил- и 4-бром-о-ксилолов при гетерогенно-каталитическом окислительном аммонолизе // *Изв. вузов. Химия и хим. Технология*, 2012. Т. 55. Вып. 5. С. 23-27.
6. *Bagirzade G.A., Tagiyev D.B., Fatullayeva S.S.* Transformation pathways of o-xylene and its 4-substituted derivatives in the course of vapor-phase oxidative ammonolysis // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014. V. 87. №11. P. 1674-1679.
7. *Bagirzade G.A., Tagiyev D.B., Manafov M.R.* Vapor phase ammoxidation of 4-phenyl-o-xylene into 4-phenylphthalonitrile on V-Sb-Bi-Zr/ γ -Al₂O₃ oxide catalyst // *Modern Research in Catalysis*, 2015. V. 4. № 3. P. 59-67.
8. *Багирзаде Г.А., Тагиев Д.Б., Шейнин В.Е., Магеррамова З.Ю.* Кинетическая модель окислительного аммонолиза 4-фенил- о-ксилола // *Азербайджанский химический журнал*, 2013. № 3. С. 47-54.
9. *Голодец Г.И.* Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. Киев: Наукова думка, 1978. 376 с.
10. *Марголис Л.Я.* Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1977. 328 с.
11. *Ризаев Р.Г., Мамедов Э.А., Шейнин В.Е., Висловский В.П.* Гетерогенный катализ в производстве ароматических нитрилов. Баку: Элм, 1992. 240 с.
12. *Ризаев Р.Г., Шейнин В.Е., Багирзаде Г.А.* Кинетика и механизм окислительного аммонолиза ксилолов на катализаторе Л-8-У // *Материалы IV Всесоюзной конференции по кинетике гетерогенно-каталитических реакций «Кинетика-4»*. Ярославль. М.: Наука, 1988. С. 212-214.
13. *Шейнин В.Е., Багирзаде Г.А., Магеррамова З.Ю., Гейдарлы Н.И., Гусейнов И.А., Ризаев Р.Г.* Механизм реакции каталитического парофазного окислительного аммонолиза п-ксилола // *Азербайджанский химический журнал*, 1998. № 1. С. 20-23.
14. *Племенков В.В.* Электронное и пространственное строение монофункциональных циклопропанов // *Журнал органической химии*, 1997. Т. 33. Вып. 6. С. 849-859.
15. *Пальм В.А.* Введение в теоретическую органическую химию. М.: Высшая школа, 1974. 446 с.
16. *Bagirzade G.A., Guliyev F.A., Tagiyev D.B.* Electronic and spatial effects in the reactions of formation of dinitriles and imides as the main products in the vapor phase catalytic ammoxidation of o-xylene and its 4-substitutes // *European Applied Sciences*, 2016. № 7. P. 27-30.
17. *Багирзаде Г.А., Кулиев Ф.А., Тагиев Д.Б.* Гетерогенное превращение о-ксилола и его 4-замещенных с формированием N- и O-содержащих имидных производных о-фталевой кислоты при окислительном аммонолизе // *Сборник тез. докл. V Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике»* (Пермь, 19-23 сентября 2016). Пермь, 2016. С. 67.
18. *Bagirzade G.A., Guliyev F.A., Tagiyev D.B.* About the specific structural features of o-xylene and its 4-substitutes, which heterocyclization affords imides, as the main products in a heterogeneous vapor phase ammoxidation // *The USA Journal of Applied Sciences*, 2016. № 4. P. 27-31.