

УДК 66.094.37:547.821.411.3

*П. Б. ВОРОБЬЕВ, Т. П. МИХАЙЛОВСКАЯ, Л. И. САУРАМБАЕВА,
О. К. ЮГАЙ, А. П. СЕРЕБРЯНСКАЯ*

ОКИСЛЕНИЕ 3-МЕТИЛПИРИДИНА В НИКОТИНОВУЮ КИСЛОТУ НА ВАНАДИЙОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», Алматы, Казахстан.
E-mail: pavel.vr@mail.ru

Аннотация. Изучена каталитическая активность индивидуального пентоксида ванадия и трехкомпонентных V-Sn-Ti- и V-Ti-Zr-оксидных катализаторов в процессе окисления 3-метилпиридина в никотиновую кислоту. Установлено, что модифицирование ванадийоксидного катализатора диоксидами олова и титана или титана и циркония вызывает увеличение каталитической активности, о чем можно судить по значительному увеличению конверсии 3-метилпиридина, смещению максимума выхода никотиновой кислоты в низкотемпературную область, увеличению селективности ее образования и снижению выхода продуктов деструктивного окисления. На основании результатов квантово-химического моделирования активных центров пентоксида ванадия и трехкомпонентных катализаторов обсуждается механизм промотирующего действия указанных диоксидов в реакции окисления 3-метилпиридина.

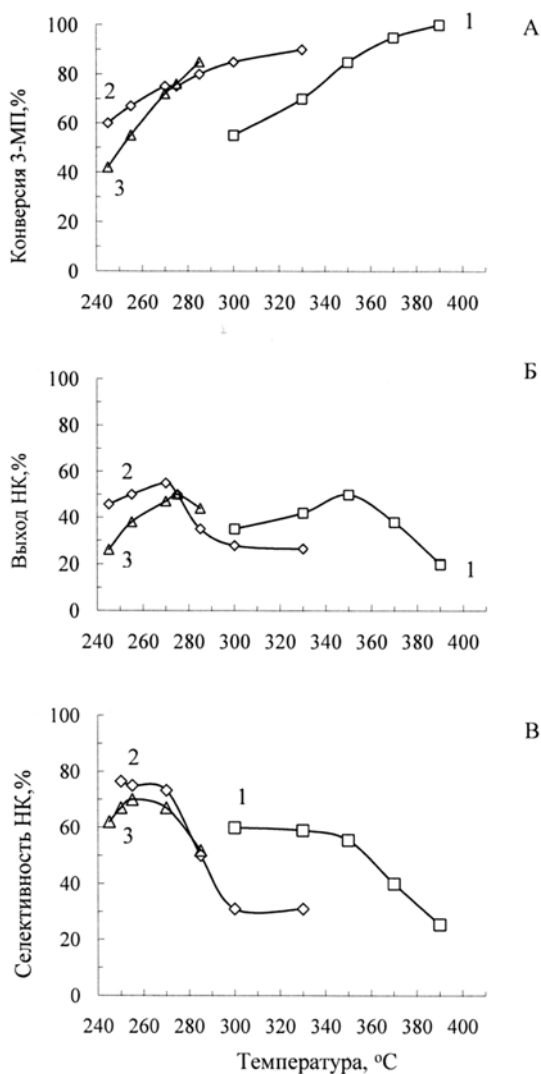
Ключевые слова: 3-метилпиридин, окисление, катализатор, никотиновая кислота.

Никотиновая кислота относится к числу жизненно важных лечебных средств и витаминизирующих добавок к продуктам питания. На основе никотиновой кислоты получают кордиамин, ферамид, никодан, этиацин и другие лечебные препараты [1, 2]. Велики потребности комбикормовой промышленности в этом соединении [3]. Созданная ранее под руководством акад. Б. В. Суворова и д.х.н., профессора Кагарлицкого А.Д. технология получения никотиновой кислоты основана на реакциях окислительного аммонолиза 3-метил- или 2-метил-5-этилпиридинов в 3-цианпиридин и последующего гидролиза нитрила в кислоту. Разработка эффективных катализаторов прямого окисления 3-метилпиридина в никотиновую кислоту является актуальной задачей, потому что это позволит исключить стадию гидролиза нитрила.

Парофазному каталитическому окислению 3-метилпиридина посвящено немало публикаций [4-8]. Известно [9], что SnO₂ может увеличивать подвижность связи V=O в решетке V₂O₅ и тем самым способствовать усилению его диссоциации и восстановлению до VO₂. Считают, что SnO₂ может играть и роль окислителя по отношению к низшим оксидам ванадия. Благодаря этой функции SnO₂, в системе VO₂-SnO₂ наблюдается перераспределение кислорода: диоксид олова восстанавливается до SnO, отдавая свой кислород для окисления VO₂ в V₂O₅, а образующийся SnO легко и быстро окисляется кислородом воздуха снова до SnO₂. Из этого следует, что SnO₂ может стабилизировать структуру оксидной трехкомпонентной системы

$V_2O_5-TiO_2-SnO_2$, отдавая свой кислород ванадию и облегчая реокисление катали-затора кислородом газовой фазы.

Целью данной статьи является сопоставление каталитической актив-ности и селективности в условиях окисления 3-метилпиридина катализатора из индивидуального пентоксида ванадия и трехкомпонентных V-Sn-Ti- и V-Ti-Zr-оксидных катализаторов, для чего нами были проведены опыты в одинаковых условиях при температуре 245-390 °С (см. рисунок).

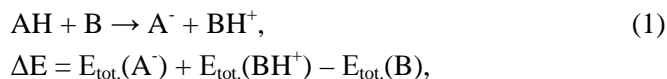


Подача 3-метилпиридина 30 г на 1 л катализатора в час,
мольное отношение исходное вещество: $O_2 : H_2O = 1 : 14 : 76,8$.

Влияние температуры на конверсию 3-метилпиридина (А), выход (Б) и селективность образования никотиновой кислоты (В) в условиях парциального окисления на различных катализаторах: 1 – V_2O_5 , 2 – V-Sn-Ti-O, 3 – V-Ti-Zr-O

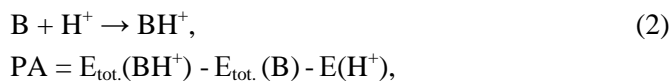
Из рисунка видно, что модифицирование пентоксида ванадия добавками диоксидов титана, олова и циркония приводит к увеличению активности катализатора. Об этом можно судить по снижению оптимальной температуры реакции, заметному увеличению конверсии 3-метилпиридина при одной и той же температуре (А), увеличению выхода (Б) и селективности образования никотиновой кислоты (В) и смещению их максимумов в низкотемпературную область.

При квантово-химической интерпретации экспериментальных данных по относительной каталитической активности изученных контактов исходили из того, что 3-метилпиридин является слабой СН-кислотой (АН) и под воздействием акцептора протона (В) (в нашем случае это нуклеофильный кислород катализатора) может отдавать протон с образованием соответствующего карбоаниона (А⁻) [10]. Теплота реакции переноса протона от СН-кислоты к нуклеофильному центру поверхности катализатора определяется из уравнения:



где $E_{\text{tot.}}$ – полная энергия соответствующего соединения.

Для одной и той же СН-кислоты теплота реакции переноса протона будет зависеть от сродства к протону основания (В), которое определяется из уравнения:



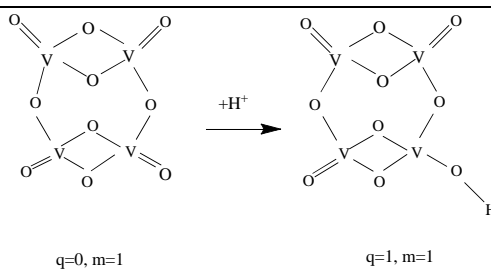
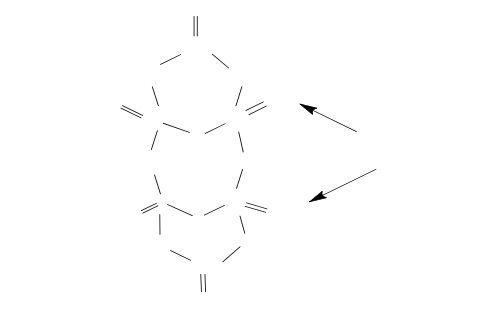
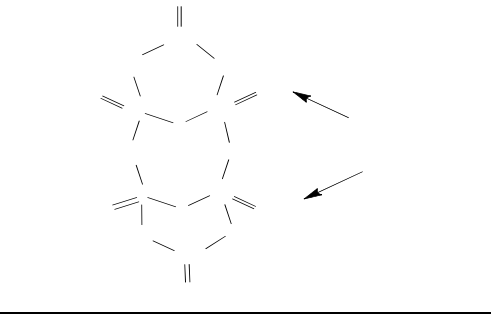
где РА – сродство к протону (proton affinity).

Следовательно, разность $E_{\text{tot.}}(\text{ВН}^+) - E_{\text{tot.}}(\text{В})$, или энергия связывания протона, отличается от сродства к протону основания В на постоянную величину $E(\text{Н}^+)$ и может служить характеристикой активности акцептора протона.

Общепринято мнение, что активность и селективность ванадийоксидных катализаторов окисления углеводородов связана с присутствием на поверхности катализатора различных форм кислорода, причем большую роль играет двоевзаимосвязанный ванадийный кислород решетки (V=O) [11]. Одной из причин промотирующего действия диоксидов титана, олова и циркония на каталитическую активность изученных нами модифицированных ванадийоксидных контактов может быть влияние оксидов-промоторов на реакционную способность группы V=O, участвующей в отрыве протона от окисляемого метильного заместителя. Для теоретической оценки влияния оксидов-промоторов различной природы на сродство к протону ванадийного кислорода были проведены квантово-химические расчеты с использованием кластерного подхода. Активные центры изучаемых катализаторов моделировали кластерами, содержащими фрагменты пентоксида ванадия и двух оксидов-промоторов (TiO₂ и SnO₂, TiO₂ и ZrO₂). Модель исходного тройного катализатора описывается группой симметрии D2h. При протони-

ровании ванадильной связи, расположенной в непосредственной близости к тому или другому модификатору, симметрия обеих моделей понижается до C_1 . Оптимизация геометрии кластеров и расчет величин полных энергий протонированной $E_{tot.}(BH^+)$ и исходной $E_{tot.}(B)$ структур осуществлялась нами методом функционала плотности (DFT, Density Functional Theory) [12] с использованием двухэкспонентного базисного набора LanL2DZ с эффективным остовным потенциалом. Затем рассчитывались величины сродства к протону (нуклеофильность) ванадильного кислорода для двух кластеров (таблица). В ней для сравнения приводятся результаты расчетов для кластера

Полные энергии ванадийсодержащих кластеров и их протонированных форм ($E_{полн.}$), сродство к протону кислорода, связанного с ионом ванадия (СП), рассчитанные методом DFT (B3LYP/LanL2DZ) с помощью G09W

Реакция	$-E_{полн.}$, ат. ед.		СП ¹ , кДж моль ⁻¹
	начальное состояние	конечное состояние	
 <p>q=0, m=1 q=1, m=1</p>	1038,1701913	1038,458359	756,6
	1400,87024	1401,16991 (1) 1401,18833 (2)	786,8 (1) 835,1 (2)
	1444,2396955	1444,5640152 (1) 1444,5829975 (2)	851,5 (1) 901,3 (2)
Примечание. 1 – СП = $(E_{нач} - E_{кон}) \cdot 627,5 \cdot 4,184$.			

тера V_4O_{10} , моделирующего активный центр катализатора из индивидуального пентоксида ванадия. Расчеты показали, что величина сродства к протону ванадильного кислорода (СП) увеличивается при переходе от V_2O_5 к промотированным катализаторам, т.е. изменяется в том же порядке, что и активность изученных катализаторов в условиях окисления 3-метилпиридина. Этот факт свидетельствует о том, что механизм промотирующего действия диоксидов титана, олова и циркония может быть связан с увеличением под влиянием оксидов-промоторов сродства к протону ванадильной связи, участвующей в отрыве протона от окисляющейся боковой группы 3-метилпиридина.

Расчеты выполнены с помощью лицензионной программы «Gaussian 09W». Работа проводилась за счет средств по договору № 95 от 04.02.2014 г. с КН МОН РК по теме «Квантово-химическое исследование закономерностей влияния некоторых оксидов-модификаторов на активность и селективность ванадийоксидных катализаторов газофазного окисления 3-метилпиридина».

Литература

- [1] Преображенский Н.А., Генкин Э.И. Химия органических лекарственных веществ. Гетероциклические соединения и их аналоги. – М.–Л.: Госхимиздат, 1953. – 592 с.
- [2] Машковский М.Д. Лекарственные средства. В 2-х томах. – Т. 2. – Харьков: Торсинг, 1997. – 592 с.
- [3] Венедиктов А.М., Ионас А.А. Химические кормовые добавки в животноводстве. – М.: Колос, 1979. – 160 с.
- [4] Bhattacharyya S.K., Kar A.K. Catalytic Vapour Phase Oxidation of 3-Picoline to Nicotinic acid in Fluidised Bed // *Indian J. Appl. Chem.* – 1967. – Vol. 30, № 1–2. – P. 35–41.
- [5] Попова Г.Я., Андрушкевич Т.В., Захаров И.И., Чесалов Ю.А. Механизм образования карбоновых кислот на оксидных ванадийсодержащих катализаторах // *Кинетика и катализ.* – 2005. – Т. 46, № 2. – С. 217–226, 233–242.
- [6] Huang H.F., Zhu B.C., Lu H.F., Liu H.Y., Chen Y.F. Study on green synthesis of nicotinic acid by gas-phase catalytic oxidation // *J. Chem. Eng. Chin. Univ.* – 2004. – Vol. 18, № 3. – P. 334–338.
- [7] Суворов Б.В. Окислительный аммонолиз органических соединений. – Алма-Ата: “Наука” КазССР, 1971. – 210 с.
- [8] Сембаев Д.Х., Михайловская Т.П., Чухно Н.И. Парофазное окисление 3-метилпиридина на оксиднованадиевом и ванадий-оловянном катализаторах // *Изв. МОН РК, НАН РК. Сер. хим.* – 2004, № 2. – С. 82–86.
- [9] Sachtler W.M.H., Dorgelo G.J.H., Fahrenfort J., Voorhoeve R.J.H. Correlations between catalytic and thermodynamic parameters of transition metal oxides // *Rec. trav. chim.* – 1970. – Vol. 89, № 5. – P. 460–480.
- [10] Кабачник М.И. Новое в теории кислот и оснований // *Успехи химии.* – 1979. – Т. 49, вып. 9. – С. 1523–1547.
- [11] Марголис Л.Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. – М.: Химия, 1977. – 328 с.
- [12] Kohn W., Holthausen M.C. *Chemist’s Guide to Density Functional Theory* / Ed. 2. Weinheim: Wiley-VCH. – 2002. – 293 p.

Резюме

П. Б. Воробьев, Т. П. Михайловская, Л. И. Саурмбаева, О. К. Югай, А. П. Серебрянская

**ВАНАДИЙОКСИДТІ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА 3-МЕТИЛПИРИДИНДІ
НИКОТИН ҚЫШҚЫЛЫНА ТОТЫҚТЫРУ**

Мақала 3-метилпиридинді никотин қышқылына тотықтыру үдерісіндегі дербес ванадий (V) оксидінің және үш компонентті V-Sn-Ti- және V-Ti-Zr- оксидті катализаторлардың каталитикалық белсенділіктерін зерттеуге арналған. 3-Метилпиридинді тотықтыру реакцияларындағы қалайы, титан және цирконий қос тотықтарының промоторлау механизмі тәжірибе нәтижелерінің және зерттелініп отырған катализаторлардың белсенді орталықтарын кванттық-химиялық үлгілеу негізінде талқыланады.

Тірек сөздер: 3-метилпиридин, тотықтыру, катализатор, никотин қышқылы.

Summary

P. B. Vorobyev, T. P. Mikhailovskaya, L. I. Saurambaeva, O. K. Yugay, A. P. Serebryanskaya

**OXIDATION OF 3-METHYLPYRIDINE INTO NICOTINIC ACID
ON VANADIUM OXIDE CATALYSTS**

This article is devoted to studying catalytic activity of individual vanadium (V) oxide and three-componential V-Sn-Ti- and V-Ti-Zr-oxide catalysts in the process of 3-methylpyridine oxidation into nicotinic acid. The mechanism of promoting actions of tin, titan and zirconium dioxides in the reaction of 3-methylpyridine oxidation is discussed on the basis of the results of experiment and quantum-chemical modelling of the active centers of studied catalysts.

Key words: 3-methylpyridine, oxidation, catalyst, nicotinic acid.