

УДК 544.476

<https://doi.org/10.15407/kataliz2022.33.021>

Шляхи підвищення селективності та виходу фталевого ангідриду при окисненні вуглеводнів C₄-C₅

Олена В. Кізюн, Валерій О. Зажигалов

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, вул. Ген. Наумова, 13, Київ-164, Україна;
kiz68@i.ua, zazhigal@ispe.kiev.ua*

Підтверджено механізм утворення фталевого ангідриду за рахунок реакції Дільса-Альдера між малеїновим ангідридом та ненасиченими вуглеводнями C₄. Показана можливість одержання фталевого ангідриду при окисненні n-бутану при використанні двох послідовних реакторів з додаванням на вхід другого реактора ненасичених вуглеводнів C₄. Показано, що мольний вихід продукту при цьому може досягати 35 %. Встановлена можливість підвищення виходу фталевого ангідриду при окисненні n-пентану в системі з двох послідовних реакторів з введенням на другий реактор додаткової кількості ненасичених вуглеводнів C₄. Вихід продукту в цьому випадку може досягати 35 мол. %.

Ключові слова: каталітичне окиснення, фталевий ангідрид, n-пентан, n-бутан, оксидні ванадій фосфорні каталізатори

Вступ

Відомо, що на теперішній час промисловим методом одержання фталевого ангідриду (ФА) є каталітичне окиснення *o*-ксилолу (вихід продукту 70-75 мол. %) в присутності промотованих каталізаторів на основі оксиду ванадію, нанесеного на оксид титану (наприклад, [1-3]). В той же час, значне підвищення вартості *o*-ксилолу обумовлює пошук нової, більш дешевої сировини виробництва (ФА). З цієї точки зору, перспективною сировиною виявився *n*-пентан, при окисненні якого було показано можливість кількісного одержання фталевого ангідриду [4-6], про тому, що вартість пентану значно менша ніж *o*-ксилолу, тому навіть при нижчих показниках виходу продукту (35-40 мол. %) це може бути компенсовано різницею в ціні на вихідну сировину.

Слід зауважити, що процес утворення фталевого ангідриду при окисненні *n*-пентану є дуже цікавим з теоретичної точки зору, бо при цьому з вихідної молекули, яка має 5 атомів вуглецю, утворюється продукт, в якому міститься 8 атомів вуглецю. Тому зрозуміло, що з 1 молю C₅H₁₂ теоретично може утворитися не більше ніж 0,5 моля ФА (при 100 % селективності по ФА серед продуктів неповного окиснення мольний вихід продукту не може перевищити 50 %, тобто з 2 молекул *n*-пентану може утворитися лише 1 молекула C₈H₄O₃). В зв'язку з цим, поряд зі спробами підвищити селективність та вихід ФА за рахунок модифікування оксидних ванадій-фосфорних каталізаторів (VPO), найбільш ефективних в цьому процесі [7-11], значна кількість досліджень була присвяче-

на визначенню механізму окиснення *n*-пентану та утворення при цьому фталевого ангідриду [12-18], що може бути ключовим для вирішення питання подальшого покращення характеристик каталізаторів.

Одна з перших схем окиснення *n*-пентану з утворенням фталевого ангідриду [15] пропонувала перебіг процесу через дегідрування парафінового вуглеводню з послідовним утворенням пентану та пентадієну. В подальшому відбувається циклізація з формуванням циклопентадієну, дві молекули якого за реакцією Дільса-Альдера утворюють складний темплат, окиснення якого власне і веде до утворення ФА. При обговоренні цього механізму виникли деякі проблеми, а власне: i) рівновага реакції Дільса-Альдера між циклопентадієнами при температурах вище 80 °C зсунута в бік вихідних реагентів [19], тобто утворення темплату фактично нереально при температурах реакції окиснення *n*-пентану (250 °C та вище); ii) жодної з ненасичених сполук C₅ не було знайдено в продуктах окиснення *n*-пентану на VPO каталізаторах, навіть при використанні надчутливого методу ЧАП – часовий аналіз продуктів (ТАР-англійською) [12]; iii) для паралельного утворення малеїнового ангідриду (МА) при окисненні *n*-пентану, також було запропоновано ряд екзотичних проміжних сполук, які в жодному випадку не було знайдено в продуктах реакції.

В зв'язку з цим, нами було представлено концептуально інші шляхи утворення ФА та МА при окисненні *n*-пентану [18, 20,21]. В загальній схемі (рис. 1) було враховано дані по окисненню *n*-бутану та запропонований механізм цього процесу

[22], а власне, принцип геометричної відповідності, тобто відстані між першим та четвертим атомами вуглецю в молекулі парафіну та ванадильним киснем на поверхні VPO каталізатора, активація вуглеводню з відривом протону негативно зарядженим киснем. Наявність кислотних центрів Бренстеда (Р-ОН груп) сприяє відщепленню кінцевої CH_3 -групи з утворенням метану та ненасичених C_4 вуглеводнів, які легко окислюються до МА. Формування ФА відбувається по реакції Дільса-Альдера між МА та ненасиченими вуглеводнями C_4 , низька стаціонарна концентрація яких (селективне окиснення до МА), фактично і визначає селективність по ФА. Слід відмітити, що реакція Дільса-Альдера між МА та олефінами C_4 протікає в бік утворення продуктів навіть при температурах вище 250°C [19].

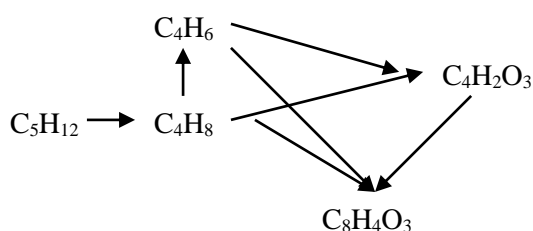


Рис. 1. Загальна схема утворення МА та ФА при окисненні *n*-пентану

Можна відмітити, що деякі з моментів даного механізму формування продуктів були підтверджені експериментальними даними. Так, хромато-мас-спектрометричний аналіз продуктів окиснення *n*-пентану [12, 20] дозволив встановити наявність в продуктах реакції олефінів C_4 (в незначній кількості, що узгоджується з викладеним вище), показано [17, 21, 23] залежність питомої швидкості окиснення *n*-пентану від ефективного негативного заряду на атомах кисню (за даними РФЕС) для деяких VPO каталізаторів з домішками металів, встановлено [9, 11, 18] залежність селективності утворення ФА від кількості кислотних центрів Льюїса на поверхні цих каталізаторів.

Тим не менш, багато аспектів механізму цього процесу досі є не до кінця з'ясовані чи підтверджені, незважаючи на актуальність процесу [24], його перспективність та можливості використання знання про шляхи формування продуктів для підвищення виходу ФА чи, в разі потреби, МА з максимальним одержанням одного з них.

В даній роботі представлені результати деяких додаткових досліджень, проведених нами для підтвердження основних шляхів утворення продуктів селективного окиснення – ФА та МА.

Експериментальна частина

Синтез оксидних ванадій фосфорних каталізаторів (VPO) було проведено аналогічно методиці представленій роботі [8]. Атомне співвідношення P/V становило 1, 15. Визначення фазового складу було реалізовано методом порошкової рентгенографії на дифрактометрі ДРОН-3М з використанням Cu K_α випромінювання. Встановлено, що після синтезу VPO каталізатор представляє собою фазу напівгідрату ортофосфату ванадилу $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, яка в результаті активації реакційною сумішшю переходить у фазу пірофосфату ванадилу $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. Інші фізико-хімічні властивості каталізаторів представлено в роботі.

Каталітичні досліди проводили в установці проточного типу з двома послідовно з'єднаними мікрореакторами з нержавіючої сталі з внутрішнім діаметром 6 мм (рис. 2). Зразки каталізатора подрібнювали до фракції розміром 0,25-0,50 мм та завантажували в реактор в об'ємі $0,5\text{ cm}^3$. Об'ємна швидкість потоку реакційної суміші – $12-46\text{ cm}^3/\text{хв}$. В якості реагентів були використані наступні речовини: *n*-пентан фірми Fluka (99 %), *n*-бутан (98,5 % марки А), 2-бутен (Fluka), 1,3-бутадиєн (Fluka), гелій (вч), повітря фірми "АГА". Концентрацію реагентів в реакційній суміші регулювали масовими електронними розходомірами ERG 1 MKZb та ERG 1 MKZa. Температурний режим в реакторах підтримувався в електропечах за допомогою автоматичних регуляторів температури RP6.

Склад вихідної суміші та продуктів реакції аналізували методом газової хроматографії (ГХ) на двох хроматографах: "CHROM 5" з детектором пламенево-іонізаційний (ДПІ) та "Селміхром 1" з детектором по теплопровідності (ДТП) (з записом хроматограм на комп'ютері). Деталі аналізу наведено в роботі [7].

Результати та їх обговорення

Перш за все нами було проаналізовано всі існуючі літературні дані по окисненню *n*-пентану та можливих проміжних продуктів цієї реакції. Результати цього аналізу представлені в таблиці 1.

В результаті аналізу встановлено, що висока селективність по фталевому ангідриду спостерігається при окисненні *n*-пентану (гідропхідні фталевого ангідриду також легко перетворюються у фталевий ангідрид), однак не при окисненні ненасичених C_5 сполук. В останньому випадку утворюється в значно більшій кількості малеїновий ангідрид. При цьому, можна звернути увагу на те, що навіть самі автори цієї схеми одержали практично нульову селективність по фталевому ангідриду. Ці результати ще раз підтверджують некоректність схеми утворення фталевого ангідриду через дегідрування *n*-пентану.

Таблиця 1. Літературні дані по окисненню *n*-пентану та можливих проміжних сполук

Сполука	Параметри окиснення*				Публікація
	T, °C	X, %	S _{ФА} , %	S _{МА} , %	
<i>n</i> -пентан	318	20	37	13	[25]
1-пентен	303	20	0	8	[14, 25]
1,3-пентадієн	290	20	2	14	[14, 25]
циклопентадієн	285	20	0	10	[14]
<i>n</i> -пентан	340	25	40	35	[10]
2-пентен	340	35	13	16	[10]
1-бутен	440	50	**	70	[26]
гексагідрофталевий ангідрид	305	20	65	5	[27]
тетрагідрофталевий ангідрид	330	72	52	4	[28]
метилфуран	330	94	**	43	[29]
фурфурол	330	95	**	59	[29]

* T-температура реакції, X - конверсія вуглеводню, S_{ФА} - селективність по фталевому ангідриду, S_{МА} - селективність по малеїновому ангідриду.

** Не визначено.

Виникало декілька питань, які потрібно було з'ясувати, і перше з них – а чи дійсно фталевий ангідрид може утворюватися в умовах реакції за рахунок реакції Дільса-Альдера між малеїновим

ангідридом та олефіном C₄. Для вирішення цього питання нами було використано експериментальну установку з двома послідовними реакторами, яка наведена на рис. 2.

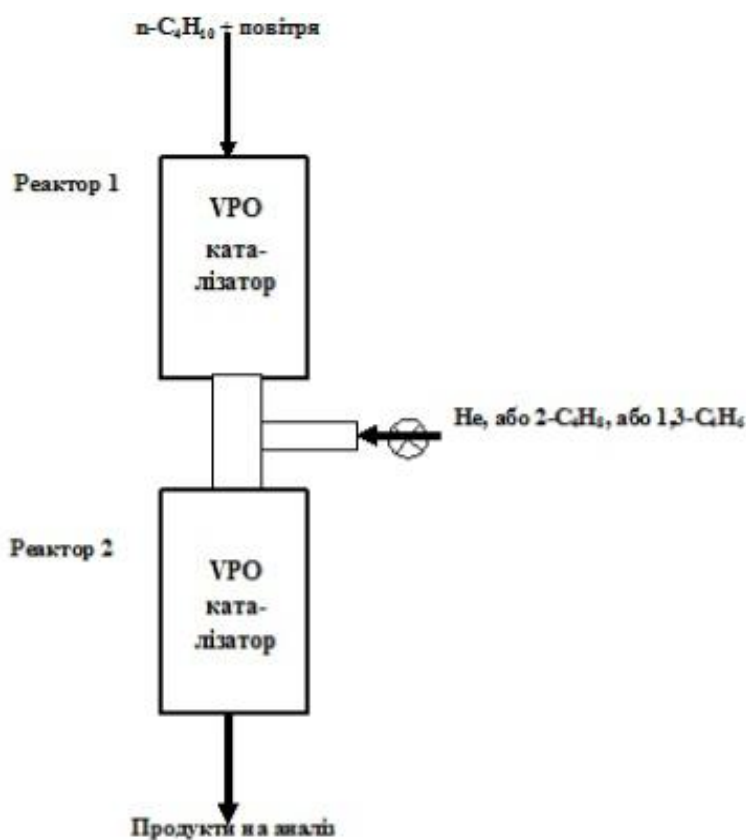


Рис. 2. Схема установки для дослідження механізму утворення фталевого ангідриду на VPO каталізаторах.

Для дослідження було використано відомий факт [22, 24, 25, 30], що окиснення *n*-бутану на VPO каталізаторах веде лише до утворення одного продукту парціального окиснення - малеїнового ангідриду, що і було зафіксовано на виході з двох послідовних реакторів (рис. 3, а). Введення невеликої кількості He на вхід другого реактору веде лише до деякого зменшення концентрації продукту за рахунок його розведення інертним газом (рис. 3, б). Інша картина спостерігається при введенні на вхід другого реактора ненасичених вуглеводнів C₄. Введення 2-бутену веде до появи в продуктах реакції фталевого ангідриду (рис. 3, в), при цьому його кількість в деякій мірі зростає в часі. При цьому кількість малеїнового ангідриду на виході з реактора знижується. Заміна 2-бутену на вході в

другий реактор на 1,3-бутадиєн (рис. 3, г) характеризується такими ж ефектами – наявність фталевого ангідриду та зменшення концентрації малеїнового ангідриду. При цьому спостерігається трохи більша концентрація фталевого ангідриду, ніж у випадку введення 2-бутену, та зниження кількості малеїнового ангідриду. Порівняння значення кількості утвореного фталевого ангідриду та зменшеного малеїнового ангідриду показує що це практично ті самі величини. Тобто, в обох випадках, у другому реакторі в присутності VPO каталізатора відбувається реакція Дільса-Альдера між малеїновим ангідридом та введеним ненасиченим вуглеводнем C₄. При цьому, ця реакція, яка веде до утворення фталевого ангідриду, протікає значно ефективніше у випадку 1,4-бутадиєну.

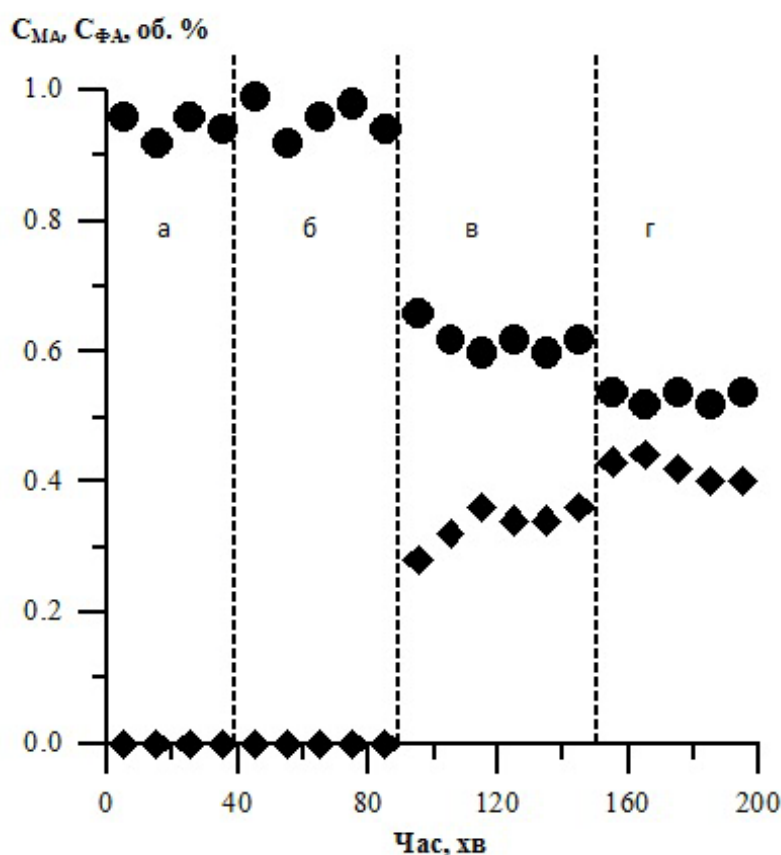


Рис. 3. Концентрація продуктів (● - малеїновий та ◆ - фталевий ангідриди) на виході установки з двома реакторами (рис. 2): а – крізь реактори 1 і 2 проходить суміш *n*-C₄H₁₀ та повітря; б – на вхід реактора 2 в реакційну суміш введено He (1-2 см³/хв); в – заміна потоку He в реактор 2 на аналогічний за об'ємом потік 2-C₄H₈; г - заміна потоку He в реактор 2 на аналогічний за об'ємом потік - 1,3-C₄H₆ (температура в обох реакторах 405°C).

Таким чином, одержані результати показують, що утворення фталевого ангідриду є результатом реакції Дільса-Альдера. Для вирішення питання про те, чи в умовах окиснення *n*-пентану цей процес лімітується низькою концентрацією олефінів

C₄ були проведені досліді з введенням цих реагентів до реакційної суміші, яка містить *n*-C₅H₁₂. Результати дослідження наведені на рис. 4.

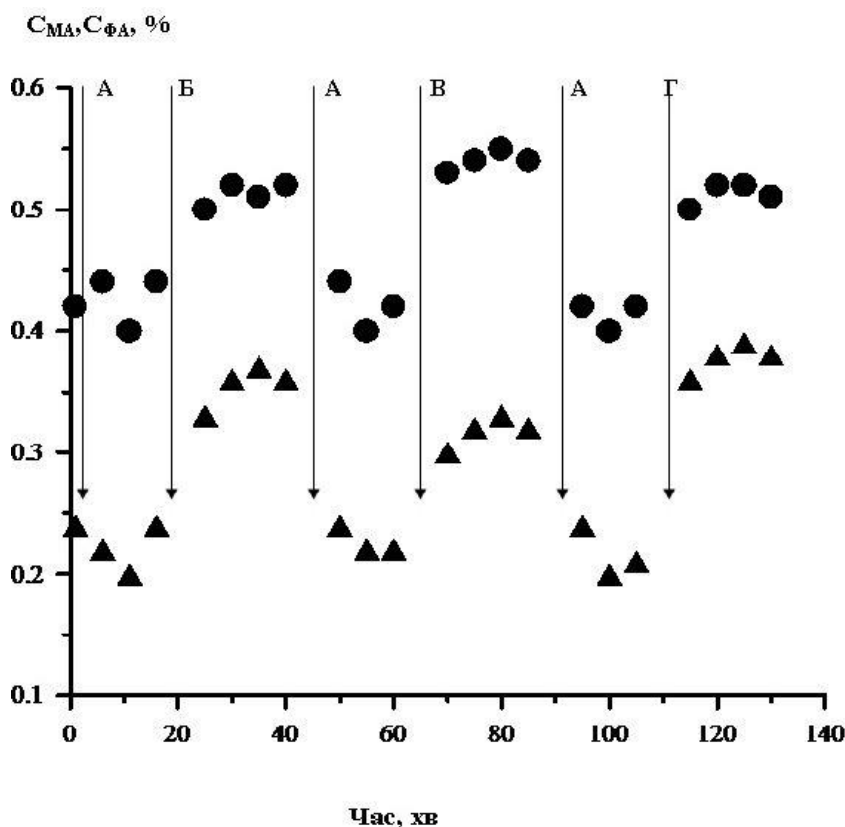


Рис. 4. Залежність концентрації фталевого ангідриду (ФА) та малеїнового ангідриду (МА), відповідно C_{MA} та C_{FA} , в продуктах реакції від складу реакційної суміші. Склад реакційної суміші: А – 1,60 об.% *n*-пентану в повітрі; Б – 1,56 об.% *n*-пентану + 1,05 об.% 1-бутену в повітрі; В – 1,62 об.% *n*-пентану + 0,98 об.% 2-бутену в повітрі; Г – 1,58 об.% *n*-пентану + 0,96 об.% 1,3-бутадієну в повітрі (температура в обох реакторах 375 °С).

Як видно з одержаних результатів (рис. 4) заміна реакційної суміші А, яка містить *n*-пентан, на суміш Б, в яку додатково було введено 1-бутен, дійсно веде до збільшення концентрації ФА в продуктах реакції. Одночасно, спостерігається зростання концентрації МА, що пов'язано з окисненням олефіну в МА. Перехід на вихідну реакційну суміш А супроводжується відновленням початкових показників по концентраціям ФА та МА в продуктах даного процесу. Пуск суміші В, яка містить не тільки *n*-пентан, але й 2-бутен, також веде до збільшення концентрацій ФА та МА в продуктах реакції. При цьому слід відмітити, що у порівнянні з попереднім випадком, коли використовували суміш *n*-пентану з 1-бутеном, спостерігається трохи більше зростання концентрації МА, але при цьому концентрація ФА росте в меншому ступені. Найбільше підвищення концентрації ФА в продуктах реакції спостерігалось при введенні 1,3-бутадієну до *n*-пентану (суміш Г). Дані факти аналогічні наведеним вище на рис. 3. Одержані експериментальні дані показують, що підвищення стаціонарної концентрації олефіну (чи діолефіну) в зоні реакції при окисненні *n*-пентану веде до збільшення концентрації ФА в продуктах. Тобто, в умовах окиснення *n*-пентану процес формування

фталевого ангідриду таки лімітується низькою концентрацією ненасичених C_4 -вуглеводнів в продуктах, що пов'язано з високою швидкістю їх окиснення до МА [24, 25, 31].

Дані результати, враховуючи відомий факт що зниження температури (у порівнянні з використаною вище – 405 та 375 °С) може позитивно впливати на процес Дільса-Альдера, та можливості окремо регулювати температури в кожному з реакторів (рис. 2) дозволили обґрунтувати та провести наступні експерименти. Було встановлено, що при зниженні температури реакції до 250 °С окиснення *n*-бутану та *n*-пентану на VPO каталізаторі практично не відбувається. Практично ті самі результати було одержано при окисненні 2-бутену та 1,3-бутадієну (конверсія на рівні 5 та 7 %). В зв'язку з цим було проведено два типу експериментів. В першому з них на вхід першого реактору, в якому температура була 405 °С, подавали суміш бутану в повітрі, а на вхід другого реактору (в якому температура була 150-250 °С) подавали незначну кількість інертного газу – He (1-2 см³/хв.). В наступному інертний газ заміняли на ненасичений вуглеводень. Результати експерименти показані в таблиці 2.

Таблиця 2. Окиснення *n*-бутану та *n*-пентану в двох послідовних реакторах при додаванні в другий реактор ненасичених вуглеводнів C₄

Реактор 1		Реактор 2		Концентрація, мол. %	
Реакційна суміш	Температура, °C	Газ на вході	Температура, °C	МА	ФА
C ₄ H ₁₀ (1,7 об. % в повітрі)	405	-	250	1,0	0
		He		1,0	0
		2-C ₄ H ₈		0,5	0,5
		1,3-C ₄ H ₆		0,3	0,7
		2-C ₄ H ₈ *		0,3	0,7
		1,3-C ₄ H ₆ *		0,1	0,9
C ₄ H ₁₀ (1,7 об. % в повітрі)	405	He	200	1,0	0
		2-C ₄ H ₈		0,3	0,7
		1,3-C ₄ H ₆		0,1	0,9
C ₄ H ₁₀ (1,7 об. % в повітрі)	405	He	150	1,0	0
		2-C ₄ H ₈		0,1	0,9
		1,3-C ₄ H ₆		0	1,0
C ₅ H ₁₂ (1,5 об. % в повітрі)	375	-	250	0,4	0,2
		He		0,4	0,2
		2-C ₄ H ₈		0,2	0,4
		1,3-C ₄ H ₆		0,1	0,5
C ₅ H ₁₂ (1,5 об. % в повітрі)	375	He	200	0,4	0,2
		2-C ₄ H ₈		0,1	0,5
		1,3-C ₄ H ₆		0	0,6

* При збільшенні потоку ненасичених вуглеводнів в 2 рази

Як можна побачити з даних табл. 2, окиснення *n*-бутану, у відповідності з наведеним вище, веде до утворення лише малеїнового ангідриду. Аналогічно даним представленим на рис. 3, введення ненасичених вуглеводнів в реактор 2 веде до появи в продуктах фталевого ангідриду, при цьому за рахунок зниження температури в ньому, кількість фталевого ангідриду в продуктах значно зростає. При додаванні 1,3-бутадієну фталевий ангідрид стає основним продуктом, що свідчить про ефективність протікання реакції Дільса-Альдера. Незначне збільшення кількості доданих ненасичених вуглеводнів веде до наступного підвищення концентрації фталевого ангідриду. В результаті цих дослідів, при наявності на виробництві фракції C₄, яка містить як парафін, так і суміш олефінів, після їх розділення, може бути запропонована каскадна схема кількісного одержання фталевого ангідриду з практично повним перетворенням вуглеводнів C₄ у фталевий ангідрид. При цьому в першому реакторі буде відбуватися утворення малеїнового ангідриду з бутану, де вихід продукту може бути до 70 мол. %. В другому реакторі, при значно нижчій температурі, в який подається фракція ненасичених вуглеводнів C₄, відбувається практично повне перетворення МА на ФА. Зрозуміло, що вихід ФА, враховуючи додаткову подачу ненасичених вуглеводнів C₄ в другий реактор, не перевищує 35 мол. %. В той же час ваговий вихід ФА може дорівнювати 46 %. Фактично, ці показники близькі до теоретично

можливих при окисненні *n*-пентану, але зрозуміло, що поступаються традиційному окисненню о-ксилолу до ФА. Але, якщо врахувати різницю в цінах на вихідні реагенти, власне, бутанову фракцію та о-ксилол, то переваги першого відразу стають відчутні.

При окисненні *n*-пентану з додаванням на другий реактор ненасичених вуглеводнів C₄ спостерігається (табл. 2) практично та ж сама картина – зі зниженням температури в другому реакторі концентрація ФА підвищується, а при температурі нижче 200 °C можна очікувати, що на виході з реактору в присутності обох олефінів буде наявним лише ФА. Вихід ФА при цьому також досягає значення 35 мол. % (з врахуванням витрати обох вуглеводнів). Продуктивність за фталевим ангідридом при цьому становить 0.65 кг ФА/(год·кг_{кат}).

Висновки

Підтверджено механізм утворення ФА при окисненні *n*-пентану на VPO каталізаторі. Запропоновано дво-реакторну каскадну схему для одержання ФА при окисненні *n*-бутану та підвищення виходу цього продукту при окисненні *n*-пентану.

Література

1. Grzybowska-Swierkosz B. Vanadia-titania catalysts for oxidation of o-xylene and other hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General*, 1997. **157** (1-2), 263–310.

2. Schimmoeller B., Schulz H., Ritter A., Reitzmann A., Kraushaar-Czarnetzki B., Baiker A., Pratsinis S.E. Structure of flame-made vanadia/titania and catalytic behavior in the partial oxidation of o-xylene. *Journal of Catalysis*, 2008. **256** (1), 74–83.
3. Dias C.R., Portela M.F. Synthesis of phthalic anhydride: catalysts, kinetics, and reaction modeling. *Catalysis Review - Science and Engineering*, 1997. **39** (3), 169–207.
4. Centi G., Lopez Nieto J., Pinelli D., Trifiro F. Synthesis of phthalic and maleic anhydrides from n-pentane. I. Kinetic analysis of the reaction network. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1989. **28** (4), 400–406.
5. Sobalik Z., Gonzalez S., Ruiz P. Influence of the precursor formation stage in the preparation of VPO catalysts for selective oxidation of n-pentane. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1995. **91**, 727–736.
6. Sookraj S., Engelbrecht D. Selective oxidation of light hydrocarbons over promoted vanadyl pyrophosphate. *Catalysis Today*, 1999. **49** (1-3), 161–169.
7. Зажигалов В.А., Чебуракова Е.В. Парциальное окисление n-пентана в присутствии VPBiO-катализаторов. *Каталіз и нефтехімія*, 2003. **11**, 98–103.
8. Чебуракова Е.В., Александрова В.С., Бачерикова И.В., Зажигалов В.А. Влияние добавок на физико-химические свойства поверхности VPO-катализатора. *Каталіз и нефтехімія*, 2006. **14**, 102–111.
9. Haber J., Stoch J., Zazhigalov V.A., Bacherikova I.V., Cheburakova E.V. Selective oxidation of light alkanes on transition metal promoted vanadyl pyrophosphate (VPO) catalysts. *Polish Journal of Chemistry*, 2008. **82** (6), 1839–1852.
10. Cavani F., Colombo A., Guintoli F., Gobbi E., Trifiro F., Vazquez P. Role of surface properties of the vanadyl pyrophosphate in the formation of maleic and phthalic anhydrides by n-pentane oxidation. *Catalysis Today*, 1996. **32** (1-4), 125–132.
11. Зажигалов В.О., Кізюн О.В. Одержання ангідридних продуктів окисненням n-пентану на VPO-катализаторах. *Каталіз и нефтехімія*, 2020. **30**, 19–37.
12. Golinelli G., Gleaves J.T. Selective oxidation of n-pentane and 2-pentene over $(VO)_2P_2O_7$: continuous-flow and transient studies at subatmospheric pressures. *Journal of Molecular Catalysis*, 1992. **73** (3), 353–369.
13. Fumagalli C., Golinelli G., Mazzoni G., Messori M., Stefani G., Trifiro F. Production of maleic and phthalic anhydrides by selective vapor phase oxidation with vanadium oxide based catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994. **82**, 221–231.
14. Centi G., Pinelli D., Trifiro F., Ungarelli F., Lopez Nieto J. Synthesis of phthalic and maleic anhydrides from n-pentane: reactivity of possible intermediates and co-feeding experiments. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1990. **55**, 635–642.
15. Centi G., Golinelli G., Busca G. Modification of the surface pathways in alkane oxidation by selective doping of Bronsted acid sites of vanadyl pyrophosphate. *Journal of Physical Chemistry*, 1990. **94** (17), 6813–6819.
16. Sobalik Z., Carrazan S.G., Ruiz P., Delmon B. Influence of fine structural characteristics of VPO catalysts on the formation of maleic and phthalic anhydrides in the oxidation of n-pentane. *Journal of Catalysis*, 1999. **185** (2), 272–285.
17. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J., Cheburakova E.V. The mechanism of n-pentane partial oxidation on VPO and VPBiO catalysts. *Catalysis Communications*, 2001. 2 (11-12), 375–378.
18. Zazhigalov V. A., Kiziun E.V. Formation of phthalic anhydride by Diels-Alder reaction during n-pentane oxidation on VPO catalysts and control the process selectivity. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2017. 53 (3), 194–198.
19. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. – Москва: Мир, 1973. – 1056 с.
20. Zazhigalov V.A., Cheburakova E.V., Gansior M., Stoch J. Mechanism of phthalic anhydride formation in the oxidation of n-pentane on a vanadium-phosphorus oxide catalyst. *Kinetics and Catalysis*, 2006. **47**(6), 803–811.
21. Cheburakova E.V., Zazhigalov V.A. Reaction mechanism-based design of efficient VPO catalysts for n-C₅H₁₂ oxidation into phthalic, maleic and citraconic anhydrides. *Kinetics and Catalysis*, 2008. **49**, (4), 552–561.
22. Zazhigalov V. A. The role of the geometric factor in the selective oxidation of lower paraffins at VPO catalysts. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1999. **35** (5), 247–257.
23. Zazhigalov V.A. Effect of bismuth additives on the properties of vanadium phosphorus oxide catalysts in the partial oxidation of n-pentane. *Kinetics and Catalysis*, 2002. **43**, (4), 514–521.
24. Vedrine J.C. Metal Oxides in heterogeneous oxidation catalysis: State of the art and challenges for a more sustainable world. *ChemSusChem*, 2019, **12** (3), 577–588.
25. Centi G. Selective heterogeneous oxidation of light alkanes. What differentiates alkane from alkene feedstocks? *Catalysis Letters*. 1993, **22** (1), 53–66.
26. Miyamoto K., Nitadori T., Mizuno N., Okuhara T., Misono M. The important step of the selective *ISSN 2707-5796. Catalysis and Petrochemistry*, 2022, **33**

- oxidation of n-butane over $(VO)_2P_2O_7$. *Chemistry Letters*. 1988, **17** (2), 303–306.
27. Centi G., Burattini M., Trifiro F. Oxidation of n-pentane to phthalic anhydride. *Applied catalysis*. 1987, **32**, 353–356.
 28. Centi G., Trifiro F. Surface kinetics of adsorbed intermediates: selective oxidation of C_4 – C_5 alkanes. *Chemical Engineering Science*. 1990, **45** (8), 2589–2596.
 29. Контактные реакции фурановых соединений (Шиманская М.В. – Редактор) – Рига: Зинатне, 1985. – 301 с.
 30. Pyatnitskaya A.I., Komashko G.A., Zazhigalov V.A., Gorokhovatskii Ya.B. n-Butane oxidation over a vanadium-phosphorus catalyst. *Reaction Kinetics Catalysis Letters*. 1977, **6** (3), 341–347.
 31. Centi G., Cavani F., Trifiro F. Selective oxidation by heterogeneous catalysis. – New York, Boston, Dordrecht – Kluwer Acad., 2001. – 505 p.
- ### References
1. Grzybowska-Swierkosz B. Vanadia-titania catalysts for oxidation of o-xylene and other hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General*, 1997. **157** (1-2), 263–310.
 2. Schimmoeller B., Schulz H., Ritter A., Reitzmann A., Kraushaar-Czarnetzki B., Baiker A., Pratsinis S.E. Structure of flame-made vanadia/titania and catalytic behavior in the partial oxidation of o-xylene. *Journal of Catalysis*, 2008. **256** (1), 74–83.
 3. Dias C.R., Portela M.F. Synthesis of phthalic anhydride: catalysts, kinetics, and reaction modeling. *Catalysis Review - Science and Engineering*, 1997. **39** (3), 169–207.
 4. Centi G., Lopez Nieto J., Pinelli D., Trifiro F. Synthesis of phthalic and maleic anhydrides from n-pentane. 1. Kinetic analysis of the reaction network. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1989. **28** (4), 400–406.
 5. Sobalik Z., Gonzalez S., Ruiz P. Influence of the precursor formation stage in the preparation of VPO catalysts for selective oxidation of n-pentane. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1995. **91**, 727–736.
 6. Sookraj S., Engelbrecht D. Selective oxidation of light hydrocarbons over promoted vanadyl pyrophosphate. *Catalysis Today*, 1999. **49** (1-3), 161–169.
 7. Zazhigalov V.A., Cheburakova E.V. Partial'noe okislenie n-pentana v prisutstvii VPBiO-katalizatorov. *Catalysis and Petrochemistry*, 2003. **11**, 98–103.
 8. Cheburakova E.V., Aleksandrova V.S., Bacherikova I.V., Zazhigalov V.A. Vliyanie dobavok na fiziko-chimicheskie svoystva poverchnosti VPO-katalizatora. *Catalysis and Petrochemistry*, 2006. **14**, 102–111.
 9. Haber J., Stoch J., Zazhigalov V.A., Bacherikova I.V., Cheburakova E.V. Selective oxidation of light alkanes on transition metal promoted vanadyl pyrophosphate (VPO) catalysts. *Polish Journal of Chemistry*, 2008. **82** (6), 1839–1852.
 10. Cavani F., Colombo A., Guintoli F., Gobbi E., Trifiro F., Vazquez P. Role of surface properties of the vanadyl pyrophosphate in the formation of maleic and phthalic anhydrides by n-pentane oxidation. *Catalysis Today*, 1996. **32** (1-4), 125–132.
 11. Zazhigalov V.O., Kizyun O.V. Oderzhannya anhidridnykh prodyktiv okysnennyam n-pentanu na VPO-katalizatorach. *Catalysis and Petrochemistry*, 2020. **30**, 19–37.
 12. Golinelli G., Gleaves J.T. Selective oxidation of n-pentane and 2-pentene over $(VO)_2P_2O_7$: continuous-flow and transient studies at subatmospheric pressures. *Journal of Molecular Catalysis*, 1992. **73** (3), 353–369.
 13. Fumagalli C., Golinelli G., Mazzoni G., Messori M., Stefani G., Trifiro F. Production of maleic and phthalic anhydrides by selective vapor phase oxidation with vanadium oxide based catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994. **82**, 221–231.
 14. Centi G., Pinelli D., Trifiro F., Ungarelli F., Lopez Nieto J. Synthesis of phthalic and maleic anhydrides from n-pentane: reactivity of possible intermediates and co-feeding experiments. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1990. **55**, 635–642.
 15. Centi G., Golinelli G., Busca G. Modification of the surface pathways in alkane oxidation by selective doping of Bronsted acid sites of vanadyl pyrophosphate. *Journal of Physical Chemistry*, 1990. **94** (17), 6813–6819.
 16. Sobalik Z., Carrazan S.G., Ruiz P., Delmon B. Influence of fine structural characteristics of VPO catalysts on the formation of maleic and phthalic anhydrides in the oxidation of n-pentane. *Journal of Catalysis*, 1999. **185** (2), 272–285.
 17. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J., Cheburakova E.V. The mechanism of n-pentane partial oxidation on VPO and VPBiO catalysts. *Catalysis Communications*, 2001. **2** (11-12), 375–378.
 18. Zazhigalov V. A., Kizyun E.V. Formation of phthalic anhydride by Diels-Alder reaction during n-pentane oxidation on VPO catalysts and control the process selectivity. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2017. **53** (3), 194–198.
 19. Ingold K. Teoreticheskie osnovy organicheskoy khimii. – Moskva: Mir, 1973. – 1056 p.
 20. Zazhigalov V.A., Cheburakova E.V., Gansior M., Stoch J. Mechanism of phthalic anhydride formation in the oxidation of n-pentane on a vanadi-

- um-phosphorus oxide catalyst. *Kinetics and Catalysis*, 2006. **47**(6), 803–811.
21. Cheburakova E.V., Zazhigalov V.A. Reaction mechanism-based design of efficient VPO catalysts for n-C₅H₁₂ oxidation into phthalic, maleic and citraconic anhydrides. *Kinetics and Catalysis*, 2008. **49**, (4), 552–561.
 22. Zazhigalov V. A. The role of the geometric factor in the selective oxidation of lower paraffins at VPO catalysts. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1999. **35** (5), 247–257.
 23. Zazhigalov V.A. Effect of bismuth additives on the properties of vanadium phosphorus oxide catalysts in the partial oxidation of n-pentane. *Kinetics and Catalysis*, 2002. **43**, (4), 514–521.
 24. Vedrine J.C. Metal Oxides in heterogeneous oxidation catalysis: State of the art and challenges for a more sustainable world. *ChemSusChem*, 2019, **12** (3), 577–588.
 25. Centi G. Selective heterogeneous oxidation of light alkanes. What differentiates alkane from alkene feedstocks? *Catalysis Letters*. 1993, **22** (1), 53–66.
 26. Miyamoto K., Nitadori T., Mizuno N., Okuhara T., Misono M. The important step of the selective oxidation of n-butane over (VO)₂P₂O₇. *Chemistry Letters*. 1988, **17** (2), 303–306.
 27. Centi G., Burattini M., Trifiro F. Oxidation of n-Pentane to phthalic anhydride. *Applied catalysis*. 1987, **32**, 353–356.
 28. Centi G., Trifiro F. Surface kinetics of adsorbed intermediates: selective oxidation of C₄-C₅ alkanes. *Chemical Engineering Science*. 1990, **45** (8), 2589–2596.
 29. Контактные реакции фурановых соединений (Shimanskaya M.V. – Edt.) – Riga: Zinatne, 1985. – 301 p.
 30. Рухатницкая А.И., Комашко Г.А., Зазхигалов В.А., Горьховатский Я.В. n-Butane oxidation over a vanadium phosphorus catalysts. *Reaction Kinetics Catalysis Letters*. 1977, **6** (3), 341–347.
 31. Centi G., Cavani F., Trifiro F. Selective oxidation by heterogeneous catalysis. – New York, Boston, Dordrecht – Kluwer Acad., 2001. – 505 p.

Надійшла до редакції 04.07.2022 р.

The pathways of the phthalic anhydride selectivity and yield increase at C₄-C₅-hydrocarbons oxidation

Olena V. Kiziun, Valery O. Zazhigalov

Institute for Sorption and Problems of Endoecology, National Academy of Sciences of Ukraine, 13 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine; kiz68@i.ua, zazhigal@ispe.kiev.ua

The investigation of *n*-butane and *n*-pentane oxidation in system with two consecutive reactors confirmed the mechanism of phthalic anhydride formation by Diels-Alder reaction between maleic anhydride and C₄ unsaturated hydrocarbons. The process is limited by low stationary concentration of C₄ unsaturated hydrocarbons in reaction mixture which is connected with high rate of their oxidation to maleic anhydride. It was shown that *n*-butane oxidation leads to formation of maleic anhydride only but the introduction of unsaturated C₄-hydrocarbons on inlet of the second catalytic reactor accompanied by phthalic anhydride appearance on outlet of these two consecutive reactors system. It was established that in case of 1,3-butene introduction in the second reactor the quantity of phthalic anhydride formed is more than in case of 2-butene addition. It was predicted that a decrease of the temperature in the second reactor can lead to an increase the phthalic anhydride selectivity and its yield as result of Diels-Alder reaction effectiveness. This assumption was confirmed by experimental results. In results the method of phthalic anhydride production by the use of two consecutive reactors was proposed. The summary yield of this product on this new process can reach up to 35 mol. %. In the case of *n*-pentane oxidation the formation of maleic and phthalic anhydrides was observed with excess of first product but the introduction of unsaturated C₄-hydrocarbons in the inlet of second reactor leads to an increase of the phthalic anhydride concentration and its selectivity and yield. In result the yield of phthalic anhydride equal to 35 mol. % can be obtained. So, the proposed by us mechanism of phthalic anhydride was confirmed by new experimental results and other pathways for the selectivity and yield of this product can be predicted.

Keywords: catalytic oxidation, phthalic anhydride, *n*-pentane, *n*-butane, vanadium-phosphorus oxide catalyst