

В.М. Жизневський, І.Д. Іваськів, В.В. Івасів, О.О. Мацьків
 Національний університет "Львівська політехніка"
 кафедра технології органічних продуктів

КІНЕТИКА ОКИСНЮВАЛЬНОГО АМОНОЛІЗУ МЕТАКРОЛЕЇНУ НА Fe-Te-Mo-O_x КАТАЛІЗАТОРІ, ПРОМОТОВАНОМУ КАЛЬЦІЄМ

© Жизневський В.М., Іваськів І.Д., Івасів В.В., Мацьків О.О., 2006

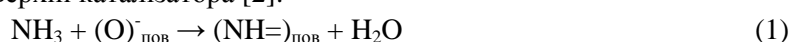
Досліджено кінетичні закономірності реакції окиснювального амонілізу метакролеїну на Fe-Te-Mo-O_x каталізаторі, промотованому іонами Ca²⁺ (Ca/Mo=0,1). Запропоновано кінетичне рівняння швидкості утворення метакрилонітрилу, визначені константи та енергії активації стадій.

Kinetic regularities of oxidative ammonolysis of metacroleine on Fe-Te-Mo-O_x catalyst promoted by Ca²⁺ ions (Ca/Mo=0,1) have been investigated. Kinetic equation of metacrylonitrile formation rate has been proposed, constants and activation energies of stages have been determined.

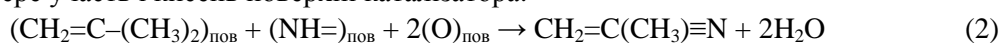
Постановка проблеми. Окиснювальний амоніліз метакролеїну (МА) з погляду економіки та екології є доволі привабливим процесом одержання метакрилонітрилу (МАН), цінного мономеру, з якого можна синтезувати метакриламід, метакрилову кислоту та її похідні. Використання в цьому процесі Fe-Te-Mo-O_x каталізатора, промотованого іонами кальцію, дає змогу пришвидшити процес порівняно з непромотованим каталізатором. Для розроблення основ технології окиснювального амонілізу МА необхідне вивчення кінетичних закономірностей цього процесу.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. У [1, 3] наводять результати досліджень окиснювального амонілізу ізобутилену. Ці результати показують, що ефективним каталізатором в цьому процесі є Fe-Te-Mo-O_x каталізатор, промотований іонами лужних і лужноземельних металів.

Постановка задачі. В нашій попередній роботі [1], що стосується окиснювального амонілізу ізобутилену, було припущено, що метакрилонітрил може утворюватися як із ізобутилену, так і із проміжного продукту цього процесу – метакролеїну. Причому реакція утворення МАН відбувається за стадійним механізмом. Першою стадією є утворення активної проміжної частини NH= в результаті взаємодії NH₃ з киснем поверхні каталізатора [2]:



Друга стадія – взаємодія ізобутилену або МА з активною частинкою NH=. Якщо реагує олефін, то в реакції бере участь і кисень поверхні каталізатора:



Для підтвердження цього припущення досліджено окиснення сумішей ізобутилену з киснем, ізобутилену з киснем і NH₃ та МА з киснем і NH₃. Початкова концентрація реагентів у гелії була (мол.%): ізобутилен або МА – 5, кисень – 10, NH₃ – 10.

Отримані результати наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Окиснення ізобутилену в МА та окиснювальний амоніліз ізобутилену і МА на Fe-Te-Mo-O_x каталізаторі, промотованому кальцієм (Ca/Mo=0,1).

Імпульсна установка V_{імп}=1 см³, τ_к=1,2 с, T=613 К

Склад суміші	X, %	S _{МАН} , %	S _{МА} , %	W*10 ⁻³ , моль/дм ³ *с		
				МА	МАН	iC ₄
iC ₄ + O ₂	73	–	90	1,3	–	1,4
iC ₄ + O ₂ + NH ₃	65	72	25	0,31	0,85	1,16
МА + NH ₃ +	76	98	–	1,5	1,5	–

Для суміші $MA + NH_3 + O_2$, W_{MA} – швидкість витрати MA .

Видно, що максимальна конверсія органічного субстрату спостерігається для суміші, яка містить MA . Додавання NH_3 до суміші ізобутилен + O_2 гальмує окиснення. Швидкість утворення MAN у разі окиснювального амонілізу MA приблизно вдвічі більша, ніж при окиснювальному амонілізі ізобутилену і вона більша від швидкості утворення MA при окисненні ізобутилену. Спостерігається і вища селективність за MAN для суміші $MA + NH_3$, порівняно зі сумішшю $iC_4 + NH_3$.

На основі цього можна зробити висновок, що MA може бути проміжним продуктом утворення MAN окиснювальним амонілізом ізобутилену.

Для детальнішого вивчення цього питання ми дослідили кінетичні закономірності окиснювального амонілізу MA в імпульсній установці з віброзрідженим шаром каталізатора.

Отже, метою роботи є дослідження кінетики окиснювального амонілізу MA на $Fe-Te-Mo-O_x$ каталізаторі, промотованому кальцієм ($Ca/Mo=0,1$).

Границі зміни концентрації реагентів та умови досліджень наведено в табл. 2.

Кінетику реакції вивчали в проточному диференціальному реакторі з імпульсним поданням реакційної суміші і повним хроматографічним аналізом продуктів реакції.

Видно (табл. 2), що з підвищенням концентрації MA , і NH_3 швидкість утворення MAN зростає. Із побічних продуктів в умовах дослідів утворюється CO_2 і тільки при понижених концентраціях NH_3 . Отже, останній сильно гальмує як доокиснення MAN , так і реакцію повного окиснення MA .

При виведенні кінетичних рівнянь передбачали, що реакція окиснювального амонілізу MA відбувається за окиснювально-відновним механізмом. У такому разі залежність швидкості перетворення MA , а також і утворення MAN , який при надлишку NH_3 був єдиним продуктом реакції, можна описати рівнянням, яке враховує гальмування реакції амонієм

$$W_{MAN} = \frac{k_1 C_{MA} \cdot k_2 C_{O_2}}{k_1 C_{MA} + k_2 C_{O_2}} \cdot \frac{k_3 C_{NH_3}}{1 + b C_{NH_3}} \quad (1)$$

Для визначення константи цього рівняння спочатку досліджували залежність швидкості реакції утворення MAN від співвідношення C_{O_2}/C_{MA} при постійній концентрації NH_3 та визначали k_1 і k_2 за лінійною формою першої частини рівняння (1):

$$\frac{C_{O_2}}{W_{MAN}} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_1} \cdot \frac{C_{O_2}}{C_{MA}} \quad (2)$$

Графічною побудовою залежності $\frac{C_{O_2}}{W_{MAN}}$ від $\frac{C_{O_2}}{C_{MA}}$ визначали k_2 та k_1 .

Після цього досліджували вплив концентрації NH_3 на швидкість утворення MAN за сталих концентрацій MA і O_2 . За отриманими результатами, знаючи k_1 і k_2 , розраховували значення першого члена рівняння (1):

$$A = \frac{k_1 C_{MA} \cdot k_2 C_{O_2}}{k_1 C_{MA} + k_2 C_{O_2}} \quad (3)$$

Знаючи A , загальне рівняння (1) перетворюють у таку лінійну форму:

$$\frac{A \cdot C_{NH_3}}{W_{MAN}} = \frac{1}{k_3} + \frac{b}{k_3} C_{NH_3} \quad (4)$$

та графічною побудовою цієї залежності визначають k_3 і b .

Встановлено, що на графічній залежності є дві області: область низьких концентрацій (до $4 \cdot 10^{-3}$ моль/м³) NH_3 у якій швидкість утворення MAN залежить більше, ніж у області високих C_{NH_3} від вмісту амонію.

Згідно з отриманими графічними залежностями (рис. 1, 2) запропоновано кінетичне рівняння (1) для швидкості реакції утворення MAN , яке задовільно описує експериментальні результати.

Отримані константи та їхня залежність від температури (рис. 3) наведені в табл. 3. Константи розраховані для області з пониженою концентрацією NH_3 до $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л (8,96 мол.%), яка в умовах досліджень перевищує концентрацію МА ($1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л) більш ніж удвічі.

У [3] досліджено кінетику окиснювального амонілізу ізобутилену на непрототованому Fe-Te-Mo- O_x каталізаторі. Було запропоновано такі рівняння для швидкостей утворення продуктів:

$$W_{MA} = \frac{k_4 C_{iC_4} \cdot k_5 C_{O_2}}{k_4 C_{iC_4} + k_5 C_{O_2}} \cdot \frac{1}{C_{NH_3}^{1,55}}, \quad (5)$$

$$W_{MAH} = \frac{k_6 C_{iC_4} \cdot k_7 C_{NH_3}}{k_6 C_{iC_4} + k_7 C_{NH_3}}, \quad (6)$$

$$W_{CO_2} = \frac{k_8 b_1 C_R \cdot C_{O_2}}{1 + b_1 C_R} \cdot \frac{1}{b_2 C_{NH_3}}. \quad (7)$$

У останньому рівнянні (7) C_R – сумарна концентрація ізобутилену і МА.

Видно, що у такому разі швидкість реакції утворення МАН не залежить від концентрації кисню. Що, на нашу думку, можна пояснити тим, що МАН переважно утворюється із проміжного продукту МА, а амоніліз останнього до МАН згідно з стехіометричним рівнянням (3) не потребує кисню. Реакція утворення CO_2 в обох випадках гальмується NH_3 .

Для окиснювального амонілізу третбутанолу на Fe-Te-Mo- O_x каталізаторі, прототованому BaCl_2 (Ba/Mo=0,1), нами запропоновано такі рівняння для швидкостей утворення продуктів реакції:

$$W_{MA} = \frac{k_9 C_{iC_4} \cdot k_{10} C_{O_2}}{k_9 C_{iC_4} + k_{10}} \cdot \frac{1}{a_1 + b_3 C_{NH_3}} \quad (8)$$

$$W_{MAH} = \frac{k_{11} C_{iC_4} \cdot k_{12} C_{O_2}}{k_{11} C_{iC_4} + k_{12} C_{O_2}} \cdot \frac{k_{13} C_{NH_3}}{1 + b_4 C_{NH_3}} \quad (9)$$

$$W_{CO_2} = \frac{k_{14} C_{iC_4} \cdot k_{15} C_{O_2}}{k_{14} C_{iC_4} + k_{15} C_{O_2}} \cdot \frac{1}{a_2 + b_5 C_{NH_3}} \quad (10)$$

У цих рівняннях a_i враховує швидкість реакції у разі відсутності NH_3 , b_i – адсорбційні коефіцієнти. У рівняння швидкостей входять концентрації ізобутилену, тому що третбутанол вже при 473 К повністю перетворювався в олефін за реакцією дегідратації.

Видно, що і в такому разі реакції утворення МА та CO_2 гальмується NH_3 . Очевидно, W_{MA} в результаті його перетворення в МАН, а W_{CO_2} за рахунок блокування NH_3 сильних кислотних центрів поверхні каталізатора, на яких відбувається незворотна хемосорбція ізобутилену з деструкцією молекули і утворенням продуктів повного окиснення.

Висновки. Досліджено кінетичні закономірності реакції окиснювального амонілізу МА проміжного продукту одержання МАН, із ізобутилену або третбутанолу. Визначена залежність швидкості реакції утворення МАН від концентрації вихідних субстратів та запропоновано кінетичні рівняння, які задовільно узгоджуються з результатами експериментів. Передбачається, що реакція відбувається за стадійним окиснювально-відновним механізмом. Розраховані константи наведених стадій та константи впливу C_{NH_3} на швидкість реакції. Визначено енергії активації стадій. Порівняння кінетичних закономірностей окиснювального амонілізу МА, третбутанолу та ізобутилену показує, що вони мають однаковий стадійний окиснювально-відновний механізм. Кінцевий бажаний продукт МАН утворюється переважно із проміжного продукту МА. Загальною рисою цих реакцій є те, що NH_3 гальмує реакції утворення МА і CO_2 , вони відбуваються за однаковим механізмом та описуються приблизно однаковими за формою кінетичними рівняннями.

Вищу швидкість утворення МАН при окиснювальному амонілізі МА порівняно з окиснювальним амонілізом ізобутилену (табл. 1) можна пояснити тим, що у першому випадку відсутня стадія утворення π -алільного радикалу, яка в сумарному другому процесі є лімітуючою. Механізм утворення МАН із МА у обох випадках є однаковим.

Таблиця 2

Кінетика окислювального амонілізу метакролеїну на Fe-Te-Mo-O_x каталізаторі, промотованому кальцієм (Са/Мо=0,1). Швидкість потоку – 0,56 см³/с, час контакту –1,2 с. Об'єм каталізатора 0,67 см³, маса каталізатора 1 г (ρ=1,5 г/см³)

№ досл.	Стационарні концентрації, C _i ·10 ³ , моль/дм ³					C _{O2} /C _M A	W _{MAN} ·10 ³ , моль/дм ³ ·с
	MA	O ₂	NH ₃	MAN	CO ₂		
673 K, вплив відношення C_{O2}/C_{MA}							
1	0,74	19,8	5,6	2,1	-	26,7	1,76
2	0,75	9,9	6,0	1,9	-	13,2	1,60
3	0,76	4,6	6,4	1,8	-	6,0	1,50
4	0,74	0,7	6,3	0,8	-	0,95	0,64
5	1,0	0,5	6,1	1,1	-	0,5	0,95
6	2,0	0,4	5,8	2,0	-	0,20	1,70
673K вплив C_{NH3}							
7	1,4	3,0	12,5	1,8	-	2,1	1,5
8	1,4	3,0	8,1	1,65	-	2,1	1,37
9	1,6	3,0	3,9	0,98	0,04	1,9	0,80
10	1,8	3,4	1,7	0,85	0,06	1,9	0,70
11	2,0	3,1	0,5	0,49	0,15	1,8	0,41
643 K вплив C_{O2}/C_{MA}							
12	0,70	21,9	6,0	1,65	-	31,3	1,37
13	0,70	11,4	6,1	1,53	-	16,3	1,27
14	0,74	5,3	6,2	1,42	-	7,2	1,18
15	0,72	0,9	6,3	0,66	-	1,25	0,55
16	0,93	0,5	5,8	0,48	-	0,54	0,4
17	1,9	0,5	5,6	0,7	-	0,26	0,6
643K вплив C_{NH3}							
18	1,4	3,1	12,4	1,71	-	2,2	1,42
19	1,45	3,1	8,0	1,30	-	2,1	1,10
20	1,6	3,4	3,7	0,84	0,02	2,1	0,70
21	1,7	3,6	1,6	0,72	0,05	2,1	0,60
22	1,8	3,5	0,5	0,36	0,13	1,9	0,30
613 K вплив C_{O2}/C_{MA}							
23	0,70	23,4	5,8	1,44	-	33	1,2
24	0,70	10,6	6,2	1,32	-	16,0	1,0
25	0,74	5,5	6,3	1,20	-	7,4	1,0
26	0,76	1,7	6,4	0,80	-	2,2	0,67
27	0,90	1,0	6,2	0,64	-	1,1	0,53
28	1,70	0,6	5,9	0,42	-	0,35	0,35
613K вплив C_{NH3}							
29	1,35	3,4	12,5	1,40	-	2,5	1,2
30	1,40	3,7	8,1	1,20	-	2,6	1,0
31	1,42	4,0	3,7	0,72	-	2,8	0,60
32	1,50	3,7	1,6	0,48	0,03	2,5	0,45
33	1,50	4,0	0,4	0,30	0,08	2,7	0,25

Таблиця 3

Константи швидкостей утворення МАН окислювальним амонізізом МА на промотованому кальцієм(Са/Мо=0,1) Fe-Te-Mo-O_x каталізаторі

T _p , K	k ₁ , c ⁻¹	k ₂ , c ⁻¹	k ₃ , дм ³ /моль*с	b, дм ³ /моль
673	2,5	3,3	500	1650
643	2,0	1,35	670	1540
613	1,5	0,6	1000	1500
±5, кДж/моль	30	97	43	137

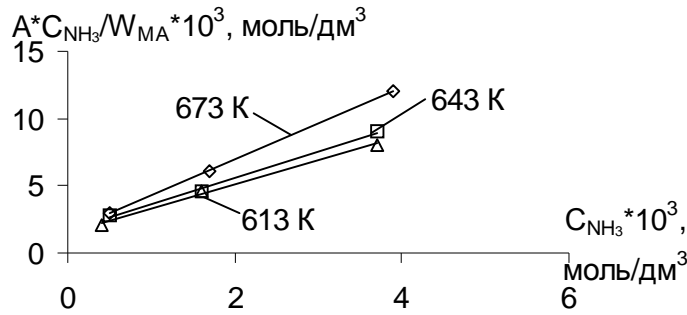


Рис. 1. Вплив співвідношення C_{O_2}/C_{MA} на швидкість утворення МАН при постійній концентрації NH_3

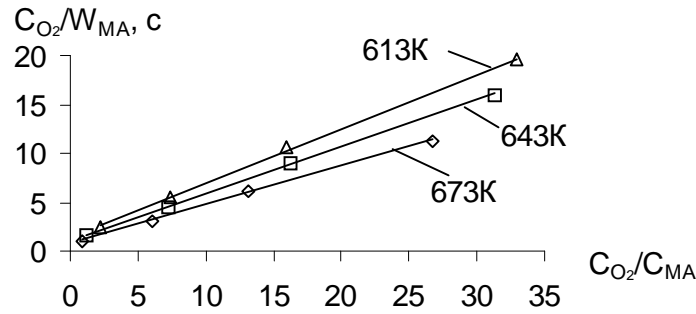


Рис. 2. Вплив концентрації NH_3 на швидкість утворення МАН при постійних концентраціях МА і O_2

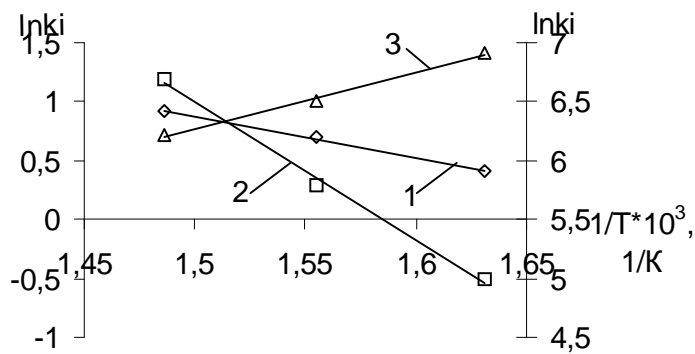


Рис. 3. Залежність логарифма констант від оберненої температури. 1, 2, 3 – залежність, побудована відповідно для k_1 , k_2 і k_3

1. Жизневский В.М., Гуменецкий В.В., Майкова О. О., Бажан Л.В. Кінетичні закономірності процесу окиснювального амонілізу ізобутилену та окиснювального амонілізу бутену-1 // Український хімічний журнал. – 2003.Т. 69, № 1. С. 29–34. 2. Колчин И. К., Гуськов К.А., Скалкина Л. В. Синтез нитрила акриловой кислоты окислительным аммонолизом пропилена // Химическая промышленность. – 1965. № 12. С. 881–885. 3. Жизневский В. М., Рахман М., Кожарский В. А. Окислительный аммонолиз изобутилена на $Fe-Te-Mo-O_x$ катализаторе // Деп. в Укр НИИНТИ. – 1990. № 862. С 14.