

середовищі. Використання добавки ТПН втрачає доцільність, якщо  $k=6\%$ . Для цього значення конверсії каталітичний розчин з добавкою полігліколя зміщує співвідношення цільових продуктів у бік ЦОЛ, розчин  $C(HK+ЦОН)=5 \times 10^{-4}$  моль/л призводить до збільшення концентрації кетону.

Вплив попередньої ультразвукової активації (УЗД) каталітичних розчинів негативно відображається на кінетичних показниках процесу. Проте селективна дія ультразвуку є яскраво вираженою – вона спрямована на накопичення ЦОН в реакційному середовищі, на відміну від дії УЗД на окиснення циклогексану в присутності лише нафтенату кобальту [1].

Каталітична дія розчинів на основі нафтенату кобальту, поліетиленгліколю та циклогексанону посилюється в процесі їхнього зберігання, хоча вплив ультразвукової обробки на ці суміші є виражено негативною. Це питання потребує подальшого ґрунтовного вивчення.

Наочним є вплив деяких проаналізованих каталітичних сумішей на кінетику окиснення циклогексану та показники селективності. Експериментальні дані підштовхують до вивчення оптимальних умов окиснення при застосуванні розчинів на основі нафтенату кобальту, циклогексанону та полігліколів як каталізаторів. Докладний вплив ультразвукової активації та зберігання каталітичних систем також буде досліджено.

*І. Старчевський В.Л., Реутский В.В., Мокрый Е.Н. Звукохимическое окисление циклогексана в присутствии солей металлов переменной валентности // Тези доповідей Шостої Всесоюзної конференції по ультразвуковим методам інтенсифікації технологічних процесів. – М., 1987.*

УДК 541.128.13

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

## **ПРОМОТУВАННЯ ІОНАМИ $Ba^{2+}$ Fe-Te-Mo ОКСИДНОГО КАТАЛІЗАТОРА У ПРОЦЕСІ ОКИСНЮВАЛЬНОГО АМОНОЛІЗУ ТРЕТ-БУТИЛОВОГО СПИРТУ**

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

**Досліджено вплив барію хлориду на каталітичні властивості Fe-Te-Mo оксидного каталізатора окиснювального амонілізу трет-бутилового спирту в метакрилонітрил. Встановлено оптимальний склад каталізатора і оптимальні умови процесу.**

**Effect of the barium chloride content on catalytic properties of Fe-Te-Mo oxide catalyst of oxidative ammonolysis of tret-butyl alcohol to metacrylonitrile has been investigated. Optimum catalyst composition and optimum conditions of carrying out the process have been found.**

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Полімерні матеріали на основі метакрилатних мономерів широко застосовують у різних галузях промисловості, завдяки їхнім цінним властивостям. Спостерігається тенденція до збільшення виробництва цих полімерів. Нині існує найперспективніший, екологічно безпечний і економічно вигідний метод синтезу метакрилатних мономерів. Цим методом є двостадійне окиснення ізобутилену в газовій фазі (спочатку до метакролеїну (МА), а потім до метакрилової кислоти (МАК)[1].

Але цей процес має недоліки. Основним вважають дефіцит сировини – ізобутилену (ІБ). Основна кількість ІБ у промислово розвинутих країнах використовується для синтезу метилтретбутилового етеру, котрий застосовують як високооктанову домішку до бензинів. Як сировину можна використовувати трет-бутиловий спирт (ТБС). Його отримують як побічний продукт у промисловому методі синтезу оксиду пропілену (халкон-метод). ТБС також отримують при вилученні ІБ з фракції  $C_4$  газів крекінгу і піролізу [1].

Таблиця 1

Каталітичні властивості Fe-Te-Mo оксидних каталізаторів, промотованих BaCl<sub>2</sub> в реакції окиснювального амонілізу *трет*-бутилового спирту. Проточна установка з імпульсним поданням реакційної суміші складу (мол. %): ТБС – 2 %; NH<sub>3</sub> – 3 %, O<sub>2</sub> – 5 % у He

Каталізатор	T <sub>p</sub> , К	τ <sub>к</sub> , с	X <sub>ісчнв</sub> , %	Селективність, %		
				МА	МАН	CO <sub>2</sub>
1	2	3	4	5	6	7
K <sub>0</sub> , без промотора Fe-Te-Mo-O <sub>x</sub> = 1:0,85:1	583	0,6	19,8	22,7	74,5	2,8
		1,1	30,0	24,8	72,2	3,0
		2,2	31,6	26,5	70,0	3,5
		3,3	46,5	42,6	53,6	3,8
	613	0,6	37,3	33,2	63,1	3,7
		1,1	56,8	30,5	65,7	3,8
		2,2	67,9	22,8	73,2	4,0
		3,3	82,3	38,0	57,9	4,1
	643	0,6	65,6	42,8	51,2	6,0
		1,1	71,4	51,8	42,0	6,2
		2,2	87,7	33,9	59,6	6,5
		3,3	96,3	27,7	65,1	7,2
	673	0,6	75,0	58,5	33,9	7,6
		1,1	89,4	74,0	18,1	7,9
		2,2	89,7	38,0	54,0	8,0
		3,3	97,9	24,9	66,4	8,6
K <sub>1</sub> , Ba/Mo = 0,05	583	0,6	53,3	7,1	89,0	3,3
		1,1	94,7	59,1	36,0	4,9
		2,2	95,0	47,9	47,0	5,1
		3,3	97,7	43,6	51,2	5,2
	613	0,6	84,6	9,1	86,6	4,3
		1,1	95,0	48,4	45,3	6,3
		2,2	96,1	45,0	46,1	8,9
		3,3	97,8	24,2	62,9	12,9
	643	0,6	94,0	23,1	71,8	5,1
		1,1	95,5	45,0	46,9	8,1
		2,2	96,3	32,9	55,5	11,6
		3,3	98,5	14,2	70,5	15,3
	673	0,6	94,8	67,0	21,7	11,3
		1,1	96,0	28,4	56,1	15,5
		2,2	97,9	23,7	60,1	16,2
		3,3	98,8	8,8	74,5	16,7
K <sub>2</sub> , Ba/Mo = 0,1	583	0,6	41,5	7,9	90,2	1,9
		1,1	55,0	2,7	95,2	2,1
		2,2	62,5	4,1	93,5	2,4
		3,3	71,6	9,2	85,5	5,3
	613	0,6	52,8	8,6	88,2	3,2
		1,1	63,1	3,9	92,7	3,4
		2,2	74,0	4,3	92,2	3,5
		3,3	94,6	7,0	86,6	6,4
K <sub>2</sub> , Ba/Mo = 0,1	643	0,6	53,5	10,4	85,0	4,6
		1,1	69,0	10,0	85,2	4,8
		2,2	81,4	4,5	90,2	5,3
		3,3	95,4	5,2	85,0	9,8
	673	0,6	61,0	52,3	40,7	7,0
		1,1	77,7	36,4	56,2	7,4
		2,2	92,7	5,5	86,5	8,0
		3,3	97,5	3,6	83,2	13,2

1	2	3	4	5	6	7
K <sub>4</sub> , Ba/Mo = 0,5	583	0,6	47,6	3,9	93,2	2,9
		1,1	65,0	1,8	95,1	3,2
		2,2	75,2	4,3	91,0	4,7
		3,3	97,1	4,7	88,3	7,0
	613	0,6	68,9	4,0	93,0	3,0
		1,1	78,9	3,5	91,8	4,7
		2,2	96,6	2,1	91,6	6,3
		3,3	98,0	3,7	86,0	10,3
	643	0,6	71,3	14,5	81,2	4,3
		1,1	84,6	10,6	81,3	8,1
		2,2	98,2	0,9	90,8	8,3
		3,3	98,9	3,2	81,9	14,9
	673	0,6	83,8	37,5	50,8	11,7
		1,1	93,6	18,5	69,0	12,5
		2,2	99,0	0,7	85,6	13,7
		3,3	99,5	0,6	80,9	18,5

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Авторами були виконані дослідження [2, 3], результати яких показують, що окиснювальний амоніліз ІБ до метакрилонітрилу (МАН) проходить з більшою селективністю, ніж сумарна селективність за МАК у вказаному вище двостадійному процесі її одержання.

МАК та її похідні, наприклад метилметакрилат, можна отримати взаємодією МАН з метанолом, що використовується в ацетонціангідриновому методі (МАН є дешевшою сировиною порівняно з ацетонціангідрином).

**Постановка задачі.** Синтез МАН окиснювальним амонілізом ТБС вивчений мало. Тому, на нашу думку, варто було б дослідити цей процес на Fe-Te-Mo оксидному каталізаторі, що є ефективним при використанні у процесі отримання МАН окиснювальним амонілізом ІБ [3], та дослідити вплив промотувальної домішки Ba<sup>2+</sup> (BaCl<sub>2</sub>) на його властивості.

Отже, метою роботи є вивчення синтезу МАН окиснювальним амонілізом ТБС на Fe-Te-Mo оксидному каталізаторі, промотованому BaCl<sub>2</sub>.

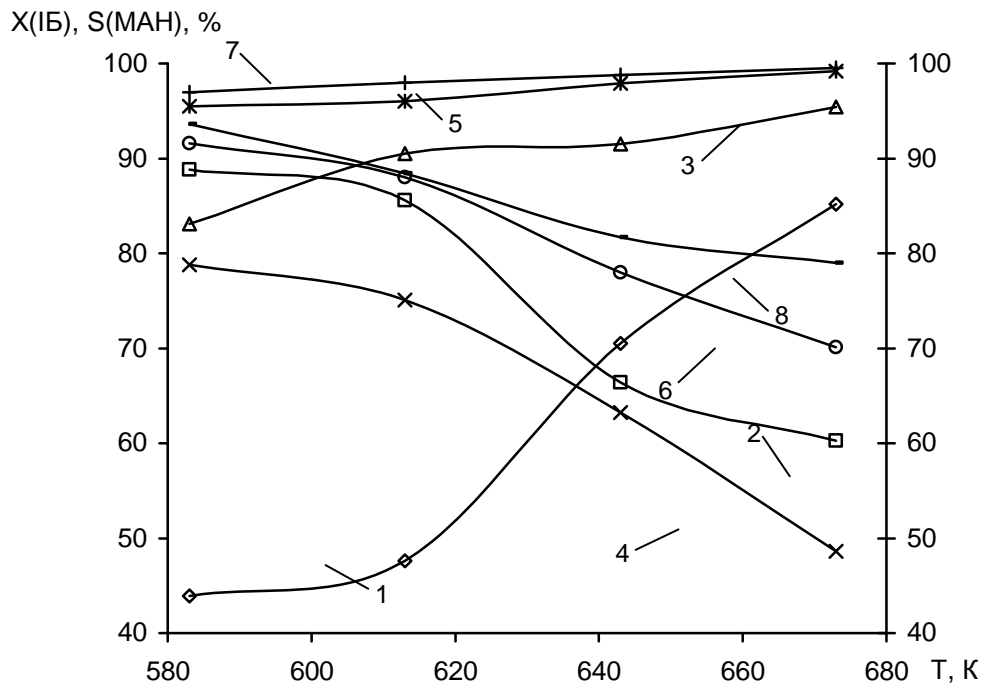
Процес відбувався в стаціонарному шарі каталізатора у проточній установці з імпульсним поданням реагентів. Одержану газову суміш аналізували на газорідинному хроматографі з використанням полум'яно-іонізаційного детектора і детектора теплопровідності. Методика приготування каталізаторів та аналізу продуктів наведена в роботі [4].

Досліди виконували при температурах 583, 613, 643 і 673 К і часі контакту 0,6, 1,1, 2,2 і 3,3 с. Концентрація ТБС на вході в реактор становила 2 об. %. У дослідях ступінь перетворення ТБС (дегідратація до ІБ) становив 100 %. Було досліджено каталітичну активність непромотованого Fe-Te-Mo оксидного каталізатора та каталізаторів із співвідношенням Ba/Mo 0,05, 0,1, 0,2 і 0,5. Каталітичні властивості досліджених каталізаторів наведено у табл. 1 і на рис. 1.

Результати досліджень свідчать про те, що на промотованих каталізаторах порівняно з непромотованим ступінь перетворення ІБ є вищим. Так, на Fe-Te-Mo оксидному каталізаторі максимальний ступінь перетворення ІБ спостерігається при температурі 673 К і часі контакту 3,3 с і становить 97,9 %, а на каталізаторі із співвідношенням Ba/Mo=0,5 за дещо нижчої температури (T=643 К) і меншому часу контакту ( $\tau_k=2,2$  с) він дорівнює 98,2 %.

Порівняння каталітичних властивостей вивчених каталізаторів показує, що при підвищенні концентрації промотора залежність селективності за МА від температури і часу контакту має різний характер. Така сама ситуація спостерігається і для селективності МАН. Зокрема, на непромотованому каталізаторі при T=583 К при зростанні часу контакту від 0,6 до 3,3 с селективність за МА зростає, а селективність за МАН падає. За тих самих умов на каталізаторі із співвідношенням Ba/Mo=0,05 селективність за МА спочатку зростає, досягаючи максимуму 59,1 % при  $\tau_k=1,1$  с, а потім зменшується. Максимальний вихід МАН (90,8 %) досягнуто на каталізаторі із

співвідношенням Ва/Мо=0,2 при  $T=583\text{ K}$  і  $\tau_k=3,3\text{ с}$ . За цих умов, котрі можна вважати оптимальними, конверсія ІБ становить 97,0 %, селективність за МАН – 93,6 %, селективність за МА – 5,6 %.



*Вплив температури і часу контакту на конверсію ІБ і селективність за МАН в реакції окиснювального амонілізу ТБС на каталізаторі із співвідношенням Ва/Мо = 0,2.*

*Позначення: 1, 3, 5, 7 – конверсія ІБ, 2, 4, 6, 8 – селективність за МАН. 1, 2 –  $\tau_k=0,6\text{ с}$ , 3, 4 –  $\tau_k=1,1\text{ с}$ , 5, 6 –  $\tau_k=2,2\text{ с}$ , 7, 8 –  $\tau_k=3,3\text{ с}$ . Умови див. у таблиці*

**Висновок.** Отже, дослідження доводять, що промотування Fe-Te-Mo оксидного каталізатора домішкою ВаCl<sub>2</sub> підвищує його ефективність під час окиснювального амонілізу ТБС. Оптимальним співвідношенням Ва/Мо у каталізаторі є 0,2. Оптимальними умовами за виходом МАН є такі: температура – 583 К, час контакту – 3,3 с. За цих умов ступінь перетворення ІБ становить 97,0 %, а вихід МАН – 90,7 %.

1. Лебедев Н. Н. *Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза*. М., 1988. 2. Жизневский В. М., Двонцова Э., Кожарский В. А. *Окисление изобутилена на Fe-Te-Mo-O каталізаторе // ЖПХ. – 1987 – № 8. – С. 1810–1813.* 3. Жизневський В. М., Гуменецький В. В., Бажан Л. В., Майкова С. В. *2000 Окислювальний амоніліз ізобутилену в присутності Fe-Te-Mo-O каталізатора, промотованого іонами Ca<sup>+2</sup> // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – № 1. – С. 64–66.* 4. Жизневський В.М., Гуменецький В.В., Майкова С.В., Бажан Л.В. *Порівняння ефективності Fe-Te-Mo-O каталізатора окиснення олефінів, промотованого солями барію // Праці Наукового товариства ім. Шевченка. – Львів. – 2003. – Т. X. – С. 104–110.*