

УДК 541.128.13

В.А. Кожарський, З.Є. Мокра, В.М. Жизневський
 Національний університет “Львівська політехніка,
 кафедра технології органічних продуктів

ВПЛИВ ПРОМОТУЮЧИХ ДОМІШОК МАГНІЮ НА СУМІСНЕ ОКИСЛЕННЯ ІЗОБУТИЛЕНУ ТА ОКИСЛЮВАЛЬНОГО ДЕГІДРУВАННЯ БУТЕНУ-1 В МЕТАКРОЛЕЇН ТА ДИВІНІЛ НА Fe-Te-Mo-O КАТАЛІЗАТОРІ

© Кожарський В.А., Мокра З.Є., Жизневський В.М., 2001

Досліджено сумісне окислення ізобутилену та окислювального дегідрування бутену-1 в метакролеїн та дивініл на промотованому Mg Fe Te_{0.85} MoO_x каталізаторі. Встановлені оптимальні умови проведення процесу. В результаті проведених досліджень встановлено, що селективність утворення метакролеїну вища, ніж дивінілу. Цей факт пояснюється більш високою відновлювальною здатністю ізобутилену.

The process of joint oxidation of isobutene and oxidative dehydrogenation of butene-1 in methylacrolein and divinil on promotion Mg Fe Te_{0.85} MoO_x catalyst system was investigation. They optimum conditions of undertaking the process was determined. We have defined that selectivity of formation methylacrolein more high, than beside divinil. This fact is explained the more high reconstruction properties isobutene.

Fe-Te-Mo-O каталітична система є ефективною в процесах окислення та окислювального дегідрування олефінів [1]. Відомо, що промотуючі домішки лужноземельних елементів, як правило, приносять позитивний ефект при їх введенні в оксидні каталітичні системи окислення та окислювального дегідрування олефінів.

Як було встановлено нашими попередніми дослідженнями, промотуючі домішки магнію підвищують ефективність Fe-Te-Mo-O каталізатора в реакціях окислення та окислювального дегідрування ізобутилену та бутену-1 [2, 3].

Таким чином, використання промотуючих домішок магнію в нашому випадку становить значний науковий інтерес. Результати наших досліджень наведені в таблиці. Сумісне окислення ізобутилену та бутену-1 на Fe-Te-Mo-O каталізаторі промотованому Mg.

Сумісне окислення ізобутилену та бутену-1 на Fe-Te-_{0.85} Mo-O_x каталізаторі промотованому Mg. Імпульсна установка. V_{імп}=6,2см³, V_п=2л/год. Склад суміші 2% ізобутилену + 2% бутену-1 +6% O₂ в гелії

Т, К	τ, с	Конверсія (X), %		Селективність (S), %		МА+ ДВ	Вихід МА+ДВ, %
		ΣC ₄	iC ₄ H ₈	МА	ДВ		
1	2	3	4	5	6	7	8
Fe Te _{0.85} Mo Mg _{0.5} O _x							
693	0,6	63,8	80,0	45,6	27,0	72,4	46,2
663	0,6	56,7	77,0	61,0	20,5	81,5	46,2
633	0,6	45,3	69,3	69,3	17,1	86,4	39,1
603	0,6	28,0	44,7	73,9	15,9	89,8	25,1
693	1,2	70,4	84,0	38,7	28,4	67,1	47,2

Продовження таблиці

1	2	3	4	5	6	7	8
663	1,2	65,0	80,0	61,0	19,5	80,5	52,3
633	1,2	51,5	73,0	70,7	16,3	87,0	44,8
603	1,2	36,2	70,0	75,6	13,9	89,5	32,4
693	1,8	90,0	100,0	13,9	34,5	48,4	43,6
673	1,8	86,0	100,0	27,9	37,6	62,5	53,6
653	1,8	80,0	90,0	36,5	35,5	71,8	57,4
633	1,8	73,0	85,0	43,5	34,7	78,2	57,1
603	1,8	64,0	80,0	64,1	23,6	87,7	56,1
693	2,4	93,0	100,0	17,4	34,0	51,4	47,8
663	2,4	87,0	100,0	27,1	30,1	57,2	49,8
633	2,4	78,0	95,0	35,1	26,5	81,6	48,0
603	2,4	52,0	70,0	56,4	24,5	80,9	42,1
Fe Te _{0.85} Mo Mg _{1.0} O _x							
693	0,6	55,0	68,0	60,05	19,7	80,3	44,1
663	0,6	42,7	62,0	73,02	13,4	86,6	37,0
633	0,6	27,0	45,0	77,8	11,1	88,9	24,0
603	0,6	14,0	24,0	79,4	8,8	88,2	12,3
693	1,2	71,0	90,0	43,0	27,7	70,7	50,2
663	1,2	61,0	85,0	58,1	21,0	79,1	48,3
633	1,2	49,0	80,0	74,5	13,1	87,7	43,0
603	1,2	26,0	45,0	79,0	11,2	90,2	23,4
693	1,8	84,0	95,0	29,0	34,5	63,5	53,3
663	1,8	74,0	90,0	49,6	27,0	76,6	56,7
633	1,8	63,0	85,0	61,2	21,5	82,7	52,1
603	1,8	46,0	73,0	73,1	14,9	88,0	40,5
693	2,4	87,0	100	27,5	35,0	62,5	54,4
663	2,4	78,0	96,0	35,6	35,0	70,6	55,1
633	2,4	67,8	87,0	54,1	27,1	81,2	55,1
603	2,4	50,0	73,0	64,9	21,3	86,2	43,1

Примітка. τ_k – час контакту; ΣC_4 – сума олефінів C_4 ; iC_4 – ізобутілен; МА – метакролеїн; ДВ – дивініл.

Як видно з поданих у таблиці результатів наших досліджень збільшення концентрації введеної промотуючої домішки приводить до зниження конверсії ізобутилену та суміші C_4 олефінів. Але селективність даної реакції по цільових продуктах (метакролеїн, дивініл) при цьому зростає. Ця залежність спостерігається при найменшому часі контакту 0,6 с. При більшому часі контакту ці величини вже сильно не відрізняються.

Щодо сумарного виходу цих продуктів, то при мінімальному контакті (0,6 с) їх виходи сильно не відрізняються як при співвідношенні Mg (Mo = 0,5), так і при співвідношенні Mg/Mo = 1,0. Така залежність зберігається і при часі контакту 1,2 с. Збільшення часу контакту до 1,8 с приводить до зміни різниці в виходах майже на 10 %, а при ще більшому часі контакту 2,4 с – на 6 %.

Таким чином, незважаючи на те, що каталізатор з промотуючими домішками Mg у співвідношенні Mg/Mo = 1 є менш активним як по ізобутилену, так і по сумі сполук C_4 , порівняно з каталізатором із співвідношенням Mg/Mo = 0,5, але по сумарному виходу цільових продуктів (метакролеїн-дивініл) каталітична система Mg/Mo = 1,0 є ефективнішою.

Ця залежність спостерігається при максимальній температурі реакції 693 К. Максимальні сумарні виходи метакролеїну та дивінілу 57,4 та 56,7 %, отримані відповідно на $Mg/Mo = 0,5$ та $Mg/Mo = 1,0$ каталізаторах, мало чим відрізняються як за своїм абсолютним значенням, так і за умовами дослідів в яких вони були отримані.

Як видно з даних, наведених в таблиці, на каталітичних системах з різним співвідношенням Mg/Mo зберігається певна закономірність – селективність утворення метакролеїну з ізобутилену є вищою за селективність утворення дивінілу з бутену в усьому інтервалі досліджених температур. Цей факт має свої пояснення.

Як було встановлено попередніми дослідженнями [1], процеси окислення та окислювального дигідрювання олефінів на оксидних каталізаторах йдуть за стадійним окисно-відновним механізмом. Як відновники в нашому випадку виступають ізобутилен та бутен, які, крім того, конкурують між собою за адсорбційні центри. Дослідженням відновлювальних властивостей поверхні оксидних каталітичних систем було встановлено, що ізобутилен, порівняно з бутенами, є більш кращим відновником, а стадія відновлення є лімітуючою для даних процесів.

Підсумовуючи результати наших досліджень, можна зробити висновок про те, що більш висока селективність утворення метакролеїну порівняно з дивінілом залежить від більш високої відновлювальної здатності ізобутилена порівняно з бутеном.

1. Кожарский В.А. Промотирование и модификация гетерогенных катализаторов парциального окисления углеводов: Дис. ...д-ра наук. – Львов, 1992. – 405 с. – Машинопись. 2. Ziznevsky V.M., Dvoncova E., Kozarskiy V.A., Buragochajn D. Vplyv kyslych oxidov na katalyticke vlastnosti antimono-molybdenovych oxidovych katalyzatorov oxidacie 2-metylpropenu // *Petrochemia*. – 1989. – 29. – С. 1. – Р. 8–21. 3. Жизневский В.М., Бурагохайн Д., Кожарский В.А., Майкова С.В. Роль щелочноземельных промоторов в Fe-Te-Mo-O катализаторе реакции окислительного дегидрирования бутена-1 // *Деп. В УкрНИИИТИ* 13.07. 1989. № 1803-Ук89. –16 с.