

## ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ІЗОБУТИЛОВОГО СПИРТУ НА ПРОЦЕС ЙОГО ОКИСНЕННЯ НА Fe-Te-Mo-O<sub>x</sub> КАТАЛІЗАТОРІ

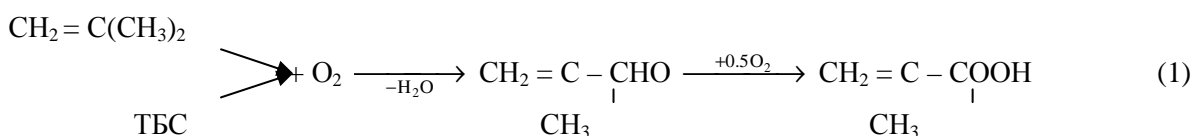
© Жизневський В.М., Мацьків О.О., Івасів В.В., 2007

Досліджено вплив концентрації ізобутилового спирту (ІБС) на процес його окиснення на Fe:Te:Mo (1:0,85:1) оксидному каталізаторі. Встановлено, що основні продукти окиснення: метакролеїн (МА), CO, CO<sub>2</sub> та бруто швидкість перетворення ІБС мають перший порядок за спиртом. Розраховані ефективні константи швидкості та ефективні енергії активації реакцій утворення продуктів.

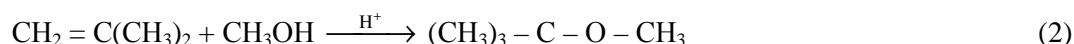
The effect of concentration of isobutyl alcohol on the process of it's oxidation on the Fe:Te:Mo (1:0,85:1) oxide catalyst. It has been established that rate of formation of basic oxidation products: metacroleine, CO, CO<sub>2</sub> and brutto-rate of isobutyl alcohol conversion has first or der by alcohol. Effective rate constants and effective activation energies of products formation have been calculalated.

**Постановка проблеми.** Відомо [1], що метакрилова кислота CH<sub>2</sub> = C(CH<sub>3</sub>) – COOH (МАК) та її похідні: естери, нітрил, амід широко використовуються в хімічній промисловості. Полімерні матеріали на основі естерів та метакрилонітрилу (МАН) характеризуються високими експлуатаційними властивостями: прозорістю, міцністю, здатністю пропускати УФ-випромінювання. Зокрема, з метилметакрилату виробляють, так зване, органічне скло, а інші естери використовують на виробництво клеїв, лакофарбових матеріалів, світлооптичної техніки. МАН використовується у виробництві полімерних волокон морозостійких нітрильних каучуків, полімерних смол, насадок до олиф та мастил. Виробництво цих мономерів у світі має велику потужність та постійно зростає, і яке стримується в теперішній час дефіцитом сировини.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Відомо [1], що вихідною сировиною для одержання МАК слугує ізобутилен (ІБ) або третбутиловий спирт (ТБС) :



Дефіцит ізобутилену пояснюється тим, що він використовується для одержання високооктанової домішки до бензинів – метилтретбутилового етеру (МТБЕ) :



Наведена реакція алкілування відбувається в присутності кислотних каталізаторів при температурі 70–90<sup>0</sup>С.

Виробництво МТБЕ зростає з кожним роком і практично весь ізобутилен у деяких країнах (США, Японія) витрачають для його синтезу.

Альтернативною сировиною для одержання метакрилатів може бути ізобутанол (ІБС), який міститься в “сивушній олії” – побічному продукті одержання етанолу зброджуванням крохмалевмісної сировини. Під час окиснення цього спирту на Fe-Te-Mo оксидному каталізаторі (К<sub>Т</sub>)

основними продуктами реакції є ізобутилен (ІБ) та ізомасляний альдегід (ІМА) [2]. Кінетичні закономірності цього процесу на  $\text{Fe-Te-Mo-O}_x \text{ K}_T$  не досліджені.

**Мета роботи** – дослідження впливу концентрації ІБС на швидкість реакції утворення продуктів окиснення на  $\text{Fe-Te-Mo-O}_x \text{ K}_T$ .

Дослідження виконані в імпульсному реакторі з віброзрідженим шаром  $\text{K}_T$  [3]. Методика приготування каталізатора, експериментів та аналізу продуктів реакції наведені в [4]. Окиснення ІБС

на  $\text{Fe-Te-Mo-O}_x \text{ K}_T$  за різних температур при умовному часі контакту ( $\tau_k = \frac{V_{\text{кат}}}{V_n}$ ) показано на рис. 1.

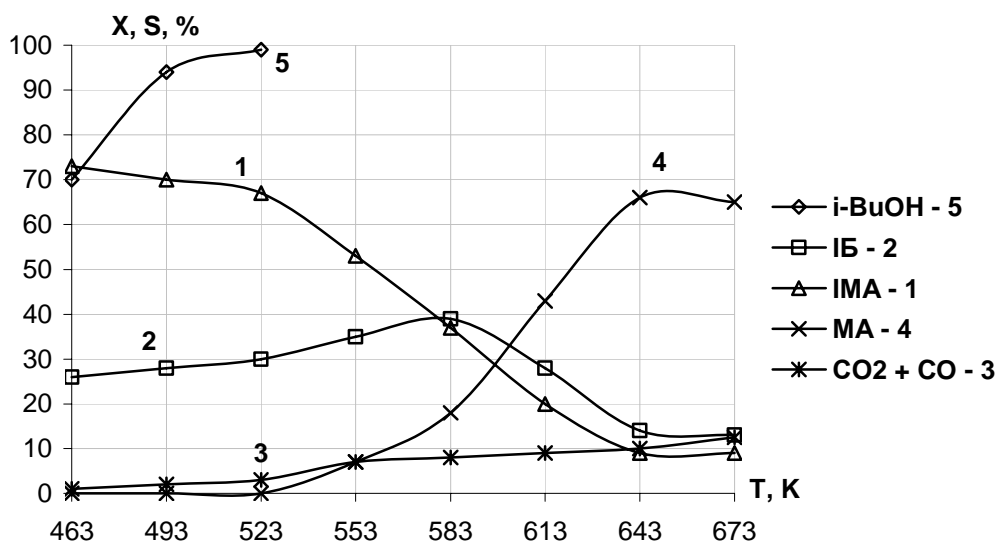


Рис. 1. Залежність селективності утворення продуктів окиснення ІБС на вихідному (непротерованому)  $\text{Fe-Te-Mo-O}_x$  каталізаторі від температури при  $\tau_k = 1,2$  с. Проточна установка з нерухомим шаром каталізатора та імпульсною подачею реакційної суміші складу 4 мол. % ІБС, в повітрі.  $V_{\text{им}} = 12,5 \text{ см}^3$ ,  $V_n = 0,56 \text{ см}^3/\text{с}$ .

Бачимо, що  $\text{K}_T$  є активним в реакції окиснення. Повне перетворення ІБС в умовах досліджень отримано при 530 К. У цих умовах утворюються ІМА (основний продукт), ізобутилен і невеликі кількості  $\text{CO} + \text{CO}_2$ . Максимальна селективність за ІМА (73 %) спостерігається при 463 К, а ІБ (39 %) при 583 К. Селективність за останнім зростає від 463 до 583 К, а потім зменшується, а за ІМА у всьому дослідженому інтервалі температур знижується. МА в продуктах реакції з'являється при 523 К, коли ІБС реагує повністю. Зменшення селективності за ІМА на відрізьку 463–523 К пояснюється збільшенням виходу ізобутилену. Різке зниження концентрації ІБ при  $T = 583$  К очевидно пов'язане з окисненням до МА, останній утворюється, також, і внаслідок окиснювального дегідрування ІМА. Максимальна селективність за МА (66 %) отримана при 643 К. З подальшим підвищенням температури до 673 К селективність за МА зменшується до 65 %, очевидно внаслідок його доокиснення до  $\text{CO} + \text{CO}_2$ . Вихід останніх продуктів збільшується з підвищенням температури реакції і при 673 К селективність за їх сумою становить 13 %. Якщо перерахувати селективність за МА тільки на продукти окиснення, тобто, не враховувати ІБ, то вона дорівнює  $66 / 85 \times 100 = 77,6$  %.

Оскільки реакцію окиснення ІБС на  $\text{Fe-Te-Mo-O}_x \text{ K}_T$  вивчали при великому надлишку кисню – 4 мол. % ІБС у повітрі, то у разі кінетичних досліджень вивчали залежність швидкості реакцій тільки від концентрації спирту та температури. Дослідження виконані в кінетичній області перебігу реакції, яку визначали методом подрібнення зерен  $\text{K}_T$  (внутрішньокінетична), та зміною лінійної швидкості потоку при постійному  $\tau_k$  (зовнішньокінетична). Встановлено, що при розмірі зерен  $\text{K}_T < 5$  мм та лінійної швидкості потоку  $> 1$  м/с швидкість реакції не залежить, відповідно, від розміру зерен та лінійної швидкості потоку. Дослідження виконані при розмірі зерен 3 мм та лінійної

швидкості потоку 0,7см/с. На основі отриманих результатів досліджень (табл.1) побудовані залежності  $\ln W_i$  від  $\ln C_{\text{ІБС}}$  (для віброзрідженого шару  $K_r$  і конверсії ІБС = 100% у всіх дослідах,  $C_{\text{ІБС}} = \frac{C_{\text{ІБС}}^{\text{ВХ}}}{2}$ ).

Таблиця 1

**Вплив концентрації і-ВиОН на швидкість реакцій утворення продуктів при різних температурах. Проточна установка з віброзрідженим шаром каталізатора та імпульсною подачею реакційної суміші при  $\tau_k = 4,5$  с.  $V_{\text{імп}} = 12,5$  см<sup>3</sup>,  $V_n = 0,56$  см<sup>3</sup>/с.**

$C_{\text{сп}} \cdot 10^3$ моль/дм <sup>3</sup>	$T_p, K$	$W_i \cdot 10^4$ моль/дм <sup>3</sup> · с						Селективність (S), %			
		ОК/2	МА	iC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	СО/4	СО <sub>2</sub> /4	$W_{\text{сум}}^*$	ОК	МА	iC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	СО+СО <sub>2</sub>
0,67	643	0,17	0,50	0,23	0,08	0,10	0,86	15,00	46,60	21,00	17,40
2,0	-#-	0,28	1,58	0,92	0,21	0,28	2,35	5,50	47,00	25,40	22,00
6,1	-#-	0,46	5,00	3,30	0,70	0,85	7,00	4,00	48,50	32,5	15,00
67	673	0,20	0,76	0,05	0,206	0,35	1,52	12,20	46,60	3,00	35,00
2,1	-#-	0,25	2,57	0,68	0,55	1,00	4,40	5,00	50,60	13,40	30,50
6,1	-#-	0,40	7,00	2,95	1,40	1,90	10,70	3,00	51,30	21,60	24,70
0,85	703	0,40	0,90	0,03	0,43	0,44	2,17	18,20	41,00	1,40	39,50
2,23	-#-	0,37	3,54	0,05	0,96	1,67	6,54	3,90	51,00	7,30	37,80
6,2	-#-	0,40	7,40	2,69	1,79	2,90	12,50	2,60	48,70	17,70	30,90

**Примітка:**  $W^* = W_{\text{сум}} - W_{iC_4H_8}$ , ОК/2, СО/4, СО<sub>2</sub>/4 – швидкості цих реакцій у розрахунку на прореагований спирт.  $C_{\text{сп}}$  – концентрація ІБС у повітрі.

На рис. 2 зображені вказані залежності для всіх продуктів окиснення та для бруто-реакції окиснення при температурі 643 К.

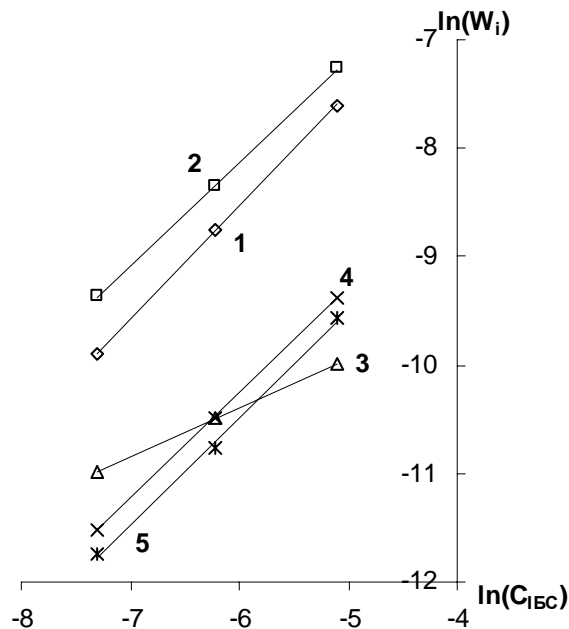


Рис. 2. Залежність  $\ln W_i$  від  $\ln C_{\text{ІБС}}$ . Проточна установка з віброзрідженим шаром каталізатора та імпульсною подачею реакційної суміші при  $\tau_k = 4,5$  с.

$V_{\text{імп}} = 12,5$  см<sup>3</sup>,  $V_n = 0,56$  см<sup>3</sup>/с.  $T = 643$  К. Позначення :

1 – МА; 2 – сумарна швидкість перетворення ІБС;

3 – оцтова кислота; 4 – СО<sub>2</sub>; 5 – СО.

Згідно з розрахунком  $\text{tg } \alpha$  для МА, СО,  $\text{CO}_2$  і  $W_{\text{сум}}^*$  порядок реакції за ІБС ( $n = 1,0$ ) для оцтової кислоти (ОК)  $n = 0,45$ . При інших температурах реакції розраховані порядки є аналогічними, крім реакції утворення ОК, швидкість утворення якої практично не залежала від концентрації спирту при 703 К. Отже, враховуючи, що реакцію окиснення досліджували при великому надлишку  $\text{O}_2$  порівняно зі стехіометричним співвідношенням, вважаємо, що маємо псевдо-перший порядок за концентрацією спирту. Розраховані ефективні константи швидкості при температурах 643, 673 К та ефективні енергії активації реакцій, розраховані за двома константами згідно з рівнянням Арреніуса

$$E_{\text{еф}} = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2^{\text{еф}}}{K_1^{\text{еф}}}$$

наведено в табл. 2.

Таблиця 2

**Константи швидкості реакцій утворення продуктів окиснення ізобутилового спирту на Fe:Te:Mo (1:0,85:1) оксидному каталізаторі**

Т, К	Ефективні константи, $\text{с}^{-1}$		
	МА	СО	$\text{CO}_2$
643	0,08	0,012	0,018
673	0,13	0,026	0,047
$E_{\text{еф}} \pm 5$ кДж/моль	58,0	93,0	115

Порівняння  $E_{\text{еф}}$  показує, що з підвищенням температури селективність за МА повинна зменшуватися, що і спостерігається в дослідженнях. Якщо із продуктів реакції вилучити ізобутилен, розраховувати селективність треба тільки за продуктами окиснення. Селективність за МА, розрахована на продукти окиснення, збільшується, також, з підвищенням концентрації спирту на вході в реактор. Наприклад, при 643 К вона збільшується від 58,9 до 71,8 при підвищенні концентрації спирту від  $0,67 \cdot 10^{-3}$  до  $6,1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>.

**Висновки.** Отримані результати свідчать, що ІБС може бути альтернативною сировиною для виробництва метакрилатів. На нашу думку, можна покращити, також, і каталітичні властивості Fe-Te-Mo- $\text{O}_x$   $K_T$  додаванням промоторів, які можуть підвищити його селективність за МА блокуванням активних центрів поверхні  $K_T$ , на яких відбуваються реакції глибокого або повного окиснення.

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1998. – 592 с. 2. Жизневський В.М., Гуменецький В.В., Павлишин Ю.І. Окиснення ізобутилового спирту на Fe-Te-Mo- $\text{O}_x$  каталізаторі. // Катализ и нефтехимия. – 2003. – № 12. – С. 74–77. 3. Щукін В.П., Веняминов С.А. Реактор с виброжжизненным слоем катализатора для импульсного метода. // Кинетика и катализ. – 1971. – Т.12. – С. 533–535. 4. Жизневський В.М., Гуменецький В.В., Бажан Л.В., Майкова С.В. Совмещенный процесс окисления изобутилена и бутена-1 в присутствии  $\text{NH}_3$ . // Журн. физ. химии. – 2001. – №10. – С. 1782–1786.