

УДК 541.128.13

Р.Д. Цибух, В.М. Жизневський, В.В. Кочубей, В.В. Гуменецький  
 Національний університет “Львівська політехніка”,  
 кафедра технології органічних продуктів

## ТЕРМОГРАФІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ FE-BI-MO ОКСИДНОГО КАТАЛІЗАТОРА ПРОЦЕСУ ОКИСЛЮВАЛЬНОГО ДЕГІДРУВАННЯ ЕТИЛБЕНЗОЛУ ДО СТИРОЛУ

© Цибух Р.Д., Жизневський В.М., Кочубей В.В., Гуменецький В.В., 2000

Застосовуючи термографічний метод аналізу, досліджено систему Fe-Bi-Mo-O<sub>x</sub> з різним вмістом вісмуту та порівняно її каталітичні властивості з фазовим складом. Розраховано кінетичні параметри стадій формування фазового складу для серії досліджених каталізаторів та енергія активації термічних ефектів.

**Thermogravimetric tests of Fe-Bi-Mo-O<sub>x</sub> system with different content of bismuth have been accomplished. The catalytic activity of catalysts with a phase composition has been compared. For a series of investigated catalysts kinetic parameters of the stages of phase composition formation and activation energy of thermal effects were calculated.**

Як показали наші попередні дослідження, система Fe-Bi-Mo-O<sub>x</sub> має високі каталітичні властивості в реакції окислювального дегідрування етилбензолу до стиролу. У той самий час на думку авторів [1], підвищена каталітична активність і селективність цієї системи в реакції окислювального дегідрування пропілену зумовлена присутністю у складі каталізаторів із співвідношенням Fe:Bi:Mo – 1:3:2 і 1:1:1 потрібної сполуки Fe-Bi-Mo разом з декількома іншими фазами. Метою дослідження було встановлення фазового складу цієї системи і його залежності від вмісту вісмуту у каталізаторі.

**Методика експериментів.** Аналіз зразків здійснювався на дериватографі Q-1500 D системи Paulik [2], фірми MOM (Угорщина) при умовах: еталон – прожарений оксид алюмінію, швидкість нагрівання – 2,5°/хв, маса наважки – до 690 мг, шкала ТГ – до 1000 мг, шкала ТА – до 500°, чутливість за шкалою ДТА – 100 мкВ.

Для розрахунку кінетичних параметрів стадій використовувалась методика [3], яка базується на припущенні, що проходження процесів описується формальним кінетичним рівнянням:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z \exp(-E/RT)(1-\alpha)^n, \quad (1)$$

де  $\alpha$  – степінь розкладу;  $Z$  – передекспоненційний множник;  $n$  – уявний порядок реакції;  $E$  – уявна енергія активації процесу;  $T$  – абсолютна температура;  $t$  – час.

Степінь розкладу  $\alpha$  може бути подана у вигляді:

$$\alpha = \frac{W}{W_k}; \quad d\alpha = \frac{dW}{W_k},$$

де  $W$  – втрата маси при цій температурі  $T$ , мг;  $W_k$  – сумарна втрата маси в кінці реакції, мг.

Після перетворень, за методикою авторів [3], отримаємо рівняння:

$$\ln \frac{dW}{W_k dT} = \ln \frac{Z}{q} - \left( \frac{E}{RT} \right) + n \ln \left( 1 - \frac{W}{W_k} \right), \quad (2)$$

де  $q$  – параметр, що характеризує зміну температури в часі згідно з виразом:  $q = \frac{dT}{dt}$ .

За експериментальними даними, отриманими з інтегральної термогравіметричної (ТГ) кривої, методом найменших квадратів за допомогою програми Matcad 6.0 на основі рівняння (2), розраховані кінетичні параметри для ряду каталізаторів (табл.1)

Таблиця 1

**Каталітичні властивості та кінетичні параметри стадій формування фазового складу Fe-Bi-Mo системи з різним вмістом вісмуту**

| Каталізатор  | $X_{сб}$ , (%) | $S_{ст}$ , (%) | № стадії | $E_a$ , кДж/моль | Z                    | n    | k                                | $T_n - T_k$ , °C |
|--|----------------|----------------|----------|------------------|----------------------|------|----------------------------------|------------------|
| Fe <sub>2</sub> Bi <sub>0,5</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>x</sub> | 100*           | 87.2*          | II       | 150              | $3.16 \cdot 10^{16}$ | 1.9  | 0.508                            | 109-183          |
|  |                |                | III      | 52               | $6.06 \cdot 10^3$    | 0.58 | $2.5 \cdot 10^{-2}$              | 183-277          |
| Fe <sub>2</sub> Bi <sub>1</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>x</sub>   | 99.8           | 89.3           | II       | 133              | $1.16 \cdot 10^{16}$ | 1.6  | 0.51                             | 102-183          |
|  |                |                | III      | 53               | $9.90 \cdot 10^3$    | 0.47 | $2.8 \cdot 10^{-2}$              | 190-271          |
| Fe <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>x</sub>   | 61.8           | 98.6           | II       | 126              | $1.15 \cdot 10^{15}$ | 1.46 | 0.3                              | 110-177          |
|  |                |                | III      | 59               | $4.48 \cdot 10^4$    | 0.59 | $\square\square\square\square 1$ | 182-270          |
| Fe <sub>2</sub> Bi <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>x</sub>   | 93.2           | 86.2           | II       | 124              | $5.76 \cdot 10^{14}$ | 1.26 | 0 <sup>-2</sup>                  | 104-180          |
|  |                |                | III      | 63               | $2.56 \cdot 10^5$    | 0.82 | 0.13                             | 180-270          |
|  |                |                |          |                  |                      |      | $5.9 \cdot 10^{-2}$              |                  |

Примітка: Каталітичні властивості досліджені в імпульсній установці при температурі 713 К і часі контакту 3.6 с; швидкість потоку – 0,56 см<sup>3</sup>/с; об'єм імпульсу – 5,5 см<sup>3</sup>; реакційна суміш – 5 мол. % етилбензолу у повітрі.  $X_{сб}$  – конверсія етилбензолу,  $S_{ст}$  – селективність за стиролом, \* – каталітичні властивості, отримані при температурі 693 К,  $k$  – константа швидкості стадії,  $T_n - T_k$  – відповідно температура початку і кінця термoeфекту стадії.

Енергія активації за кривою диференціально-термічного аналізу (ДТА) може бути розрахована за рівнянням [4]:

$$\ln \Delta t = c' - E / RT, \quad (3)$$

де  $\Delta t$  – зміна температури, °C, відповідає глибині піка ДТА при заданій температурі.

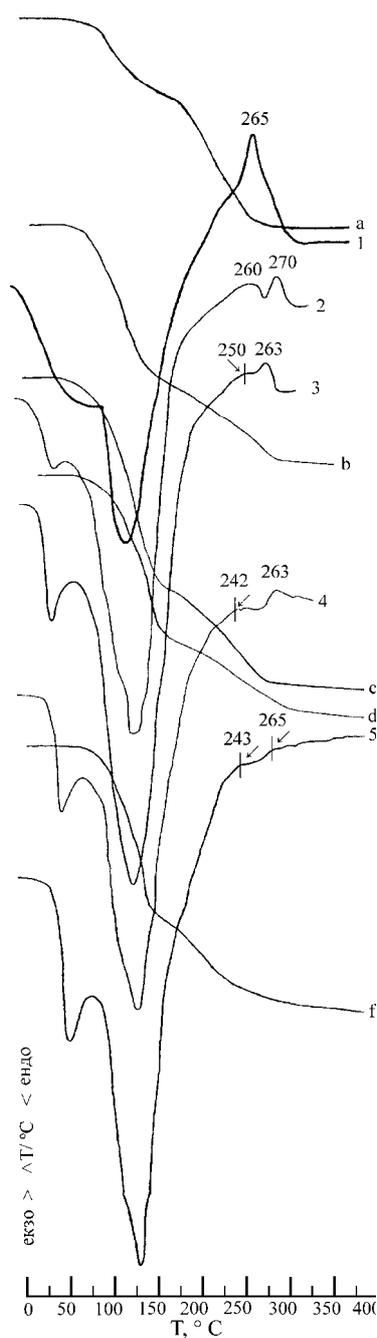
Значення енергії активації термічних ефектів для ряду досліджених каталізаторів подані у табл. 2.

Таблиця 2

**Залежність енергії активації екзо ефектів у системі Fe-Bi-Mo-O<sub>x</sub> від вмісту вісмуту**

| Каталізатор  | $E_a$ , кДж/моль |         | $T_m$ , °C |         | $T_n - T_k$ , °C |         |
|--|------------------|---------|------------|---------|------------------|---------|
|  | 1-й пік          | 2-й пік | 1-й пік    | 2-й пік | 1-й пік          | 2-й пік |
| Bi <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>x</sub>                   | -                | 11      | -          | 265     | 221-298          |         |
| Fe <sub>2</sub> Bi <sub>0,5</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>x</sub> | 24               | 12      | 260        | 270     | 213-265          | 255-284 |
| Fe <sub>2</sub> Bi <sub>1</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>x</sub>   | 14               | 19      | 250        | 263     | 202-253          | 247-283 |
| Fe <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>x</sub>   | 15               | 8       | 242        | 263     | 205-267          | 244-298 |
| Fe <sub>2</sub> Bi <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>x</sub>   | 9                | 5       | 243        | 265     | 227-287          | 247-335 |

Примітка:  $T_m$  - температура максимуму піка.



Криві ДТА (1–5) та ТГ (а–f)  
для каталізаторів з різним  
вмістом вісмуту: 1 –

- $\text{Bi}_3\text{Mo}_2\text{O}_x$ ,
- 2 –  $\text{Bi}_{0,5}\text{Mo}_2\text{Fe}_2\text{O}_x$ ,
- 3 –  $\text{Bi}_1\text{Mo}_2\text{Fe}_2\text{O}_x$ ,
- 4 –  $\text{Bi-Mo-Fe-O}$ .

каталізаторі. Відсутність сильного зміщення першого екзотермічного піка може бути непрямим свідченням того, що він є наслідком утворення самої потрібної сполуки. Про можливість приналежності першого екзотермічного піка до утворення потрібної сполуки може свідчити і майже однакова енергія активації для цього піка у каталізаторах складу

**Обговорення результатів.** Згідно з дериватограмами (рисунок) каталізатори складу  $\text{Fe}_2\text{-Bi}_y\text{-Mo}_2\text{-O}_x$  з різним вмістом вісмуту мають два ендо- і два екзотермічних ефекти. Ендоефекти супроводжуються втратою маси і відносяться до процесів виділення кристалізаційної води і газоподібних продуктів, відповідно (II стадія) і (III стадія). Значення кінетичних закономірностей, знайдених для окремих стадій процесу, подано у табл. 1.

Як видно з рисунку (крива 1), у чистому вісмут-молібденовому каталізаторі проявляється екзоефект при  $265^\circ\text{C}$ , який можна віднести до утворення одного з відомих молібдатів вісмуту. На основі цього, екзоефект для серії трикомпонентних каталізаторів в інтервалі  $263 - 270^\circ\text{C}$  можна віднести відповідно до реакцій утворення молібдату  $\text{Bi}^{3+}$  або обох молібдатів  $\text{Bi}^{3+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$ , оскільки невідомий температурний інтервал утворення фази молібдату заліза. Нам здається найімовірнішим припустити, що екзоефект в інтервалі  $242 - 260^\circ\text{C}$  можна віднести до реакції утворення потрібної сполуки, яка за проведеним нами рентгенографічним аналізом (неопубліковані дані) для цієї серії каталізаторів дійсно утворюється, що підтверджується наявністю найбільш характерних відбивань з  $d = 1.96, 1.88, 1.86$ , які автори [5] відносять до невідомої раніше потрібної сполуки  $\text{Fe-Bi-Mo}$ . У той самий час цей екзоефект може належати фазі молібдату заліза (потрібні подальші дослідження, оскільки у цій роботі процес утворення цієї фази не досліджувався).

Як видно з рисунка при збільшенні вмісту вісмуту в каталізаторі величина як першого, так і другого екзотермічних піків зменшується. Це свідчить про те, що кількість молібдатів вісмуту і заліза, а також потрібної сполуки при переході до вищих концентрацій вісмуту у каталізаторі зменшується. Спостерігається незначне зміщення температурного інтервалу початку і кінця другого екзотермічного піка у бік вищих температур, а температурний інтервал початку і кінця першого екзотермічного піка майже не змінюється зі збільшенням концентрації вісмуту у каталізаторі. Це свідчить про те, що теплоємність фази у другому піці змінюється із збільшенням концентрації вісмуту і, можливо, це можна пояснити утворенням більшої кількості одного з молібдатів із зростанням вмісту вісмуту у

$\text{Fe}_2\text{Vi}_1\text{Mo}_2\text{O}_x$  і  $\text{Fe}_2\text{Vi}_2\text{Mo}_2\text{O}_x$ , відповідно 14 і 15 кДж/моль, причому згідно з дослідженнями авторів [5], в останньому катализаторі утворюється тільки потрібна сполука. За нашими попередніми дослідженнями катализатори складу  $\text{Fe}_2\text{Vi}_{0,5}\text{Mo}_2\text{O}_x$  і  $\text{Fe}_2\text{Vi}_1\text{Mo}_2\text{O}_x$  проявляють найбільшу активність і селективність в реакції окислювального дегідрування етилбензолу до стирулу (табл. 1). Оскільки величина 1-го піка, температура максимуму і його енергія активації зростають (табл. 2) із зменшенням вмісту вісмуту, то очевидно мала концентрація вісмуту при формуванні фазового складу катализаторів сприяє утворенню потрібної сполуки або її сумішей з молібдатами у термодинамічно несприятливому стані (наприклад, будова кристалічної ґратки), для якого і потрібна додаткова енергія. Саме ці сполуки можуть бути відповідальними за високу каталітичну активність і селективність катализаторів з малим вмістом вісмуту.

1. Trifiro F., Notarbartolo S., Pasquon L., *Catalysis J.* **22**, 324 (1971). 2. F. Paulik, G. Paulik, L. Erdey, *Z. Analyt. Ch.*, **160**, 242(1958). 3. Лункис А.Л., Квиклис А.В., Лункис А.М., Мачюлис А.Н. *Расчет кинетических параметров термической деструкции полимеров. Высокомолекулярные соединения. Т. 8А, Вып. 2.* (1976). 4. Coats A.W., Redfern G.P. *Nature*, **4**, **201**, 68 (1964). 5. Lojacono M., Notermann T., Keulks G.W., *Catalysis J.* **40**, 19 (1975).

УДК 678.747

Б.О. Дзіняк, Г.Я. Магорівська, Р.О. Субтельний, О.С. Іванців  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра технології органічних продуктів

## СИНТЕЗ НАФТОПОЛІМЕРНИХ СМОЛ З ВИКОРИСТАННЯМ КРЕМНІЙВМІСНОГО ПЕРОКСИДУ

© Дзіняк Б.О., Магорівська Г.Я., Субтельний Р.О., Іванців О.С., 2000

**Одержанно нафтополімерні смоли (НПС) методом ініційованої олігомеризації фракції  $\text{C}_9$ . Використано новий ефективний ініціатор – три-(*трет*-бутилперокси-метиленокси)вінілсилан. Досліджено основні закономірності процесу олігомеризації.**

**The aim of the work is obtaining aromatic petroleum resins (APR) by methods of initiated oligomerization on the base  $\text{C}_9$  fraction. The new effective initiator of process – three-(*tert*-butylperoxyetylenoxy)vinilsilane have been used. The major features of the process have been investigated.**

Нафтополімерні смоли (НПС), які одержують з побічних продуктів нафтопереробки, знайшли широке застосування у різних галузях промисловості як замітники продуктів природного походження: рослинних олій, альбуміну, каніфолі, а також для зменшення витрат дефіцитних інден-кумаринових, фенол-формальдегідних та інших смол.

Вихідна сировина для синтезу НПС – вуглеводневі фракції рідких продуктів піролізу (РПП), які є складною сумішшю різноманітних вуглеводнів: ароматичних (бензол, нафталін, флуорен та ін.), ациклічних та аліциклічних дієнів (ізопрен, циклопентадієн, піперилен тощо), олефінів, вінілароматичних вуглеводнів (стирол, вінілтолуоли), які відрізняються будовою та реакційною здатністю. У результаті співолігомеризації ненасичених сполук вихідної сировини одержують НПС [1].