

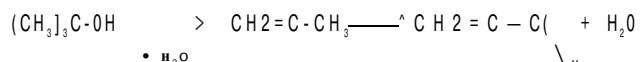
Вплив домішок іонів кальцію на каталітичні властивості залізо-телур-молібденоксидного каталізатора окиснення трет.бутанолу в метакролеїн

В. М. Жизневський, К. Мд. Кхан, Е. В. Федевич

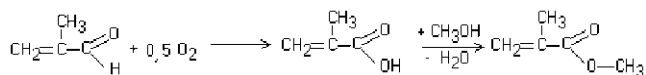
Львівський держаний аграрний університет,
Україна, 29040, Дубляни Львівської обл; факс: (0322) 79-32-31

Досліджено промотуючу дію іонів кальцію на каталітичні властивості залізо-телур-молібден-оксидного каталізатора окиснення трет.бутанолу в метакролеїн. Максимальний вихід цільового продукту - метакролеїну - забезпечує каталізатор, який містить промотор у кількості, що відповідає атомному співвідношенню Ca/Mo = 0,05. В оптимальних умовах (663 К і час контакту 3,33 с) вихід метакролеїну становить 94,5 %.

У роботі [1] показано, що залізо-телур-молібден-оксидний (Fe-Te-Mo-O) каталізатор є ефективним в реакції окиснення ізобутилену в метакролеїн (МА). Його можна отримати також із трет.бутанолу (ТБС), суміщаючи в одному реакторі реакцію дегідратації спирту в ізобутилен і реакцію окиснення останнього в МА на відповідному каталізаторі за схемою



Відомо, що окисненням МА отримують метакрилову кислоту, яка є важливим мономером у хімічній промисловості:



Значна частина цієї кислоти витрачається на синтез її ефірів, які використовуються в хімії полімерів. Найпотужнішим є виробництво метилметакрилату, полімеризацією якого отримують так зване органічне скло. При окисненні ТБС на Fe-Te-Mo-O-каталізаторі одержано гірші результати, ніж при окисненні ізобутилену [2], що пов'язано з утворенням більшої кількості побічних продуктів.

Водночас додавання до цього каталізатора невеликих домішок лужних або лужноземельних елементів значно поліпшує його каталітичні властивості в реакції окиснення ізобутилену в МА [3]. Кращі результати одержано у разі промотування каталізатора лужноземельними елементами [3].

Тому доцільно було дослідити вплив лужноземельних металів на каталітичні властивості Fe-Te-Mo-O-каталізатора в реакції перетворення ТБС у МА.

Дану роботу присвячено вивченню впливу іонів кальцію на каталітичні властивості цього контакту із співвідношенням елементів Fe:Te:Mo-O = 1 : 0,85 : 1.

Каталізатори готували змішуванням розчинних речовин цих елементів у воді, використовували $\text{Fe}(\text{MO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (х.ч.); $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (х.ч.); $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (х.ч.); $\text{Ca}(\text{KO}_3)_2$ (х.ч.). Для додавання промотору (Ca^{2+}) готували його розчин у воді та вносили відповідну кількість цього розчину в розчин інших компонентів. Отриману суміш випаровували при постійному перемішуванні на водяній бані. Сушили при температурі 373—473 К і прожарювали 5 год при 723 К. Одержану масу добре розмелювали, зволожували до пастоподібного стану і формували у вигляді "хробачків", які спочатку сушили на повітрі, а потім піддавали температурній обробці в наведеному вище режимі. Каталізатор подрібнювали до розміру 2-3 мм, засипали у реактор і активували реакційною сумішшю (5 % (мол.) ТБС у повітрі) до постійної активності. Отриманий таким чином каталізатор використовували для досліджень у проточному реакторі, який було підключено до газової системи хроматографа. Для повного аналізу продуктів реакції використовували два датчики (катарометр, ПІД) і три колонки: дві - для аналізу газів на катарометрі і одну - рідких продуктів реакції на ПІД. На першій колонці для аналізу газів визначали вміст CO_2 і газоподібних вуглеводнів, на другій - вміст O_2 , N_2 , CO . Ці колонки працювали при кімнатній температурі. На третій колонці (ПІД), розміщеній у термостаті хроматографа, нагрітого до температури 343 К, визначали суму олефінів C_4 , дивініл, МА та рідкі продукти окиснення (оцтовий альдегід, ацетон та ін.), якщо вони були у реакційній суміші.

Результати та обговорення

У табл. 1 наведено значення питомої поверхні досліджуваних каталізаторів до і після активації робочою сумішшю. Бачимо: у разі оброблення каталізатора робочою сумішшю його поверхня суттєво зменшується, що свідчить про значні структурні зміни в процесі відновлюючої реакційної суміші. Результати дослідження промотуючої дії іонів кальцію на

каталітичні властивості досліджуваного каталізатора подано у табл. 2 та на рис. 1, 2.

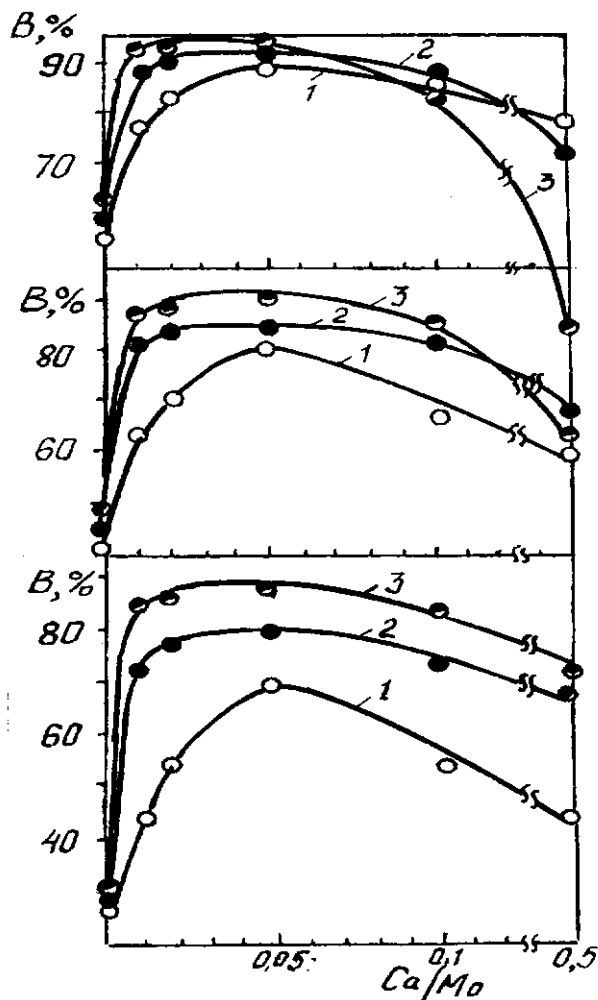


Рис. 1. Вплив вмісту промотуючої домішки кальцію на вихід МА при окисленні ТБС на Be-Te-Mo-O каталізаторі при 633 (а), 663 (б) і 693 К (в) і різних часах контакту (τ^к): 1 - τ^к = 1,25 с; 2 - 1,82 с; 3 - 3,3 с

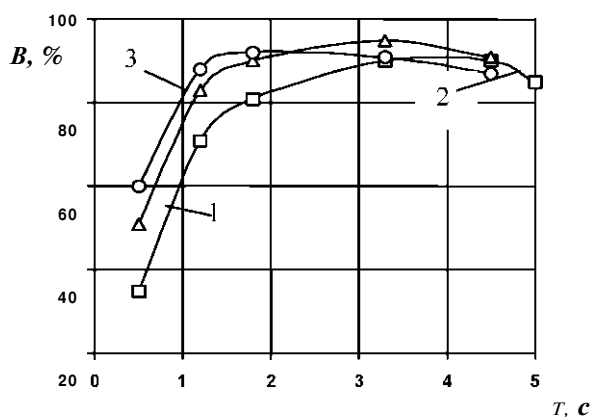


Рис. 2. Вплив часу контактування на вихід МА на оптимальному (Ca/Mo=0,05) каталізаторі при різних температурах (1 - 633 ; 2 - 663; 3 - 693 К)

Таблиця 1. Питома поверхня Te-Te-Mo-O-каталізаторів (Te: Te:Mo = 1 : 0,85 : 1) промотованих домішками кальцію

Співвідношення атомне Ca/Mo	0,0	0,01	0,02	0,05	0,1	0,5
Питома поверхня каталізатора (до активації), м ² /г	22,4	8,7	8,20	5,20	7,0	8,2
Питома поверхня каталізатора (після роботи), м ² /г	0,9	1,2	1,10	0,60	0,7	1,9

У всіх дослідях ТБС зазнавав 100 % -ї конверсії в ізобутилен, який у подальшому підлягав окислювальним перетворенням.

З поданих у табл. 2 результатів видно, що введення до складу досліджуваного каталізатора промотуючої домішки іонів кальцію в кількості, яка відповідає атомному співвідношенню Ca/Mo = 0,01, значно підвищує активність каталізатора і разом з тим різко збільшує селективність утворення МА. Наприклад, як-що на каталізаторі без промотору максимальна селективність (при 633 К і часі контакту 3,3 с) становить 75 %, то за цих самих умов каталізатор, що містить зазначену кількість іонів кальцію, забезпечує 96,2 %-ну селективність утворення МА.

Подальше збільшення вмісту промотору до співвідношення Ca/Mo = 0,02 і ± 0,05 підвищує активність. Так, при 633 К і часі контактування 1,25 с каталізатори, які містять промотор у кількостях, що відповідає співвідношенням Ca/Mo = 0,01; 0,02 і 0,05, забезпечують відповідно 49,4; 60,2 і 78,2 % конверсії і снв. Збільшення кількості промотору до співвідношення Ca/Mo = 0,1 знижує активність каталізатора, за тих самих умов проведення реакції конверсія ізобутилену знижується до 59,4 %.

Як видно із сукупності поданих у табл. 2 експериментальних даних, зміна вмісту промотору в межах співвідношення Ca/Mo = 0,01 - 0,05 не справляє значного впливу на селективність утворення цільового продукту реакції - МА. Подальше збільшення вмісту іонів кальцію суттєво знижує селективність його утворення. Таким чином, максимальні активність і селективність утворення МА проявляють каталізатори, що містять промотор в інтервалі співвідношень Ca/Mo = 0,02 - 0,05.

Найприйнятливішим для оптимізації процесу параметром є вихід цільового продукту, тобто добуток конверсії ізобутилену на селективність утворення МА.

Як видно з рис.1, на якому показано вплив вмісту промотуючих домішок іонів кальцію на вихід цільового продукту при температурі 633; 663 і 693 К, максимальний вихід МА (94,8 %) досягнуто при 663 К на каталізаторі з атомним співвідношенням Ca/Mo = 0,05. Тому можна вважати, що оптимальним для досліджуваної реакції є каталізатор складу $ReTe_{0,85}MoCa_{0,05}O_x$, де x - кількість атомів кисню, необхідних для насичення валентностей елементів, що входять до складу

катализатора.

Таблиця 2. Вплив домішок кальцію на каталітичні властивості залізо - телур - молібденокисного катализатора в реакції окислення ТБС до МА (реактор проточний; швидкість потоку VI = 0,55 см³/с; 5 % мол. ТБС у повітрі)

Співвідношення Са/Мо (атомне)	Час контакту, с	Температура реакції, К	Конверсія <i>i</i> - С4Н8, %	Селективність, %			Вихід МА, %
				МА	СО2	СО	
0	1,25	633	81,0	70,1	20,1	10,0	56,8
		663	66,5	70,5	21,2	8,3	46,9
		693	39,0	71,0	19,8	9,2	27,7
	1,82	633	84,2	72,1	18,9	9,0	60,6
		663	69,1	73,0	19,3	7,7	50,4
		693	41,0	71,0	20,0	9,0	29,1
	3,30	633	93,1	71,0	18,8	10,2	64,8
		663	73,2	74,5	16,5	9,0	54,5
		693	42,5	75,0	16,0	9,0	31,9
0,01	1,25	633	84,4	98,0	4,6	2,3	78,6
		663	72,5	94,0	4,0	2,0	68,2
		693	49,4	92,3	5,1	2,6	45,6
	1,82	633	95,1	94,5	3,7	1,8	89,8
		663	89,7	95,8	2,8	1,4	86,0
		693	76,8	95,9	2,7	1,4	73,7
	3,30	633	98,3	95,4	3,1	1,5	93,8
		663	97,3	94,6	2,9	1,5	92,0
		693	91,1	96,2	2,5	1,3	87,6
0,02	1,25	633	92,3	91,6	5,6	2,8	84,6
		663	81,0	93,2	4,5	2,3	75,5
		693	60,2	92,9	4,7	2,4	55,9
	1,82	633	97,5	91,6	5,7	2,7	89,4
		663	94,3	93,8	4,1	2,1	88,5
		693	84,1	94,4	3,7	1,9	79,3
	3,30	633	99,6	92,2	5,2	2,6	91,9
		663	98,7	93,7	4,9	2,4	92,5
		693	94,8	94,4	3,7	1,9	89,5
0,05	1,25	633	95,2	93,3	93,3	4,5	2,2
		663	89,9	94,1	94,1	3,9	2,0
		693	78,2	91,4	91,4	5,7	2,9
	1,82	633	97,7	94,3	94,3	3,8	1,9
		663	94,4	94,6	94,6	3,6	1,8
		693	86,0	94,1	94,1	3,9	2,0
	3,30	633	99,1	94,5	94,5	3,7	1,7
		663	98,8	95,6	95,6	2,9	1,5
		693	92,9	95,7	95,7	2,9	1,4
0,10	1,25	633	91,5	91,2	91,2	5,9	2,9
		663	77,0	91,7	91,7	5,5	2,8
		693	59,4	91,1	91,1	5,9	3,0
	1,82	633	98,8	89,3	99,3	7,1	3,6
		663	94,5	92,0	92,0	5,3	2,7
		693	80,6	93,2	93,2	4,5	2,3
	3,30	633	99,2	85,2	85,2	9,9	4,9
		663	98,8	91,5	91,5	5,7	2,8
		693	91,7	93,4	93,4	4,4	2,2
0,50	1,25	633	94,0	84,2	84,2	10,5	5,3
		663	77,8	84,9	84,9	10,1	5,0
		693	54,4	84,1	84,1	10,6	5,3
	1,82	633	98,5	72,9	72,9	18,1	9,0
		663	90,8	80,0	80,0	13,4	6,6
		693	73,3	86,9	86,9	8,8	4,3

3,30	633	99,1	38,4	38,4	41,1	20,5
	663	97,6	68,0	68,0	21,4	10,7
	<u>693</u>	<u>94,7</u>	<u>74,4</u>	<u>74,4</u>	<u>17,0</u>	<u>8,1</u>

На каталізаторі оптимального складу при температурах 633; 663 і 693 К досліджено вплив часу контакту на перебіг процесу окиснення *трет.*бутанолу. На кривих (рис. 2) залежності виходу метакролеїну від часу контакту спостерігається максимум, який з зниженням температури зсувається в бік більшого часу контакту.

Максимальний вихід цільового продукту (94,5 %) досягається при 663 К і часі контакту 3,3 с. Ці умови слід вважати оптимальними для реалізації досліджуваного процесу.

Встановлено, що домішки катіонів лужних (Li, Na, K) та лужноземельних елементів (Be, Mg, Sr, Ba) також справляють промотуючу дію на каталітичні властивості Re-Te-Mo-O - каталізатора окиснення трет.бутанолу в метакролеїн, проте найефективнішими тут є іони кальцію.

Спеціальними дослідженнями встановлено, що $\text{ReTe}^{0,85}\text{MoCa}^{0,05}\text{O}_x$ відзначається високою стабільністю

в роботі [3] і може бути рекомендований до застосування при реалізації досліджуваного процесу.

Література

1. Жизневский В. М. *Каталитическое окисление низкомолекулярных олефинов*. Автореф. дисс. доктора наук.- М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1982. 33 с.
2. Кожарський В. А. *Каталитическое окисление низкомолекулярных стиртов C¹-C⁴*. Автореф. дисс. канд. наук. Львов ЛПИ. 1985. 21 с.
3. Двонцова Эдита. *Модифицирование катализаторов окисления изобутилена*. Автореф. дисс. канд. наук. Львов ЛПИ. 1988. 17 с.

Надійшло до редакції 8 липня 1999р.

Влияние примесей ионов кальция на каталитические свойства железо-теллурамибденоксидного катализатора окисления *трет* бутанола в метакролеин

В. М. Жизневский, К. Мд. Кхан, Е. В. Федевич

*Львовский государственный аграрный университет
Украина, 29040, Дубляны Львовской обл.; факс: (0322)79-32-3*

Изучено промотирующее действие ионов кальция на каталитические свойства железо-теллурамибденоксидного катализатора окисления *трет.* бутанола в метакролеин. Максимальный выход продукта - метакролеина - обеспечивает катализатор, который содержит промотор в количестве, соответствующем атомному соотношению Ca/Mo = 0,05. В оптимальных условиях (663 К и время контакта 3,33 с) выход метакролеина составляет 94,5 %.

The influence of admixtures of calcium and iron on catalytic properties of iron-tellurium-molybdenum-oxides catalyst of *трет.* butanol oxidation into methacrolein

V. M. Zhyznevsky, K Md Khan, J. V. Fedevych

*Lviv State Agricultural University,
Lviv-Dubljany 29040, Ukraine, Fax.: (0322) 793-231*

Promoting action of calcium ions on catalytic properties of the iron-tellurium-molybdenum-oxide catalyst of *tert.* butanol oxidation into methacrolein has been investigated. Maximum yield of the product - methacrolein - provides catalyst containing promoter in amount appropriate to a nuclear ratio Ca/Mo = 0,05. In optimum conditions (663 K and contact time 3,33 sec) the yield of methacrolein achieves 94,5 %.