

Окислительный аммонолиз изобутилена на Sb-Mo-O-катализаторах, промотированных оксидами теллура и ванадия

В.М. Жизневский, В.В. Гуменецкий, Л.В. Бажан, С.В. Майкова

*Государственный университет "Львівська політехніка",
Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12; факс : (380-322) 74-41-43*

В проточной системе с импульсной подачей реакционной смеси изучены каталитические свойства системы Sb-Mo-O с различным отношением Sb:Mo, промотированной оксидами теллура и ванадия, в реакции окислительного аммонолиза изобутилена в метакрилонитрил.

В процессах пиролиза и каталитического крекинга нефтяного сырья в качестве побочного продукта образуется фракция углеводородов C_4 , в которой содержится до 20 % (мол.) изобутилена [1]. Окислением и окислительным аммонолизом изобутилена можно получить соответственно метакролеин (МА) и метакрилонитрил (МАН). Дальнейшим окислением МА получают метакриловую кислоту (МАК).

Наиболее подробные исследования реакций парциального окисления пропилена и изобутилена выполнены в 60–70-х годах XX ст. Благодаря этим работам процесс окисления пропилена в акролеин и далее – в акриловую кислоту внедрен в промышленность. Для окисления изобутилена в МА тоже предложены эффективные катализаторы. Разработка катализаторов для второй стадии этого процесса сопровождалась значительными трудностями в подборе селективного контакта. Этой проблеме посвящены и многие работы авторов этой статьи [2]. Общий выход МАК по двум стадиям составляет 70–75 % без рециркуляции МА. Промышленное производство МАК окислением изобутилена в МА и далее – в МАК существует только в Японии. Строительство установки для производства МАК по указанной схеме было начато и в бывшем Союзе, однако в связи с известными событиями и отсутствием финансирования оно прекращено. Поэтому интерес к этому процессу в последние годы исчез. Как показывают выполненные нами исследования, более высокие результаты получают окислительным аммонолизом изобутилена. Из МАН можно синтезировать МАК и ее производные. Снижение интереса к процессу окисления изобутилена, вероятно, связано с тем, что в Европе его в основном используют для получения метил-*трет.*бутилового эфира – высокооктановой добавки к бензинам.

Нитрилы акриловой и метакриловой кислоты являются ценными мономерами химической промышленности. На их основе получают полимерные волокна, морозостойкие нитрильные каучуки, полимерные смолы, присадки к маслам, акриловую или метакрило-

вую кислоты и другие продукты. Наиболее рациональным методом их получения является окислительный аммонолиз пропилена или изобутилена в присутствии соответствующих оксидных катализаторов.

Цель нашей работы – получение эффективного катализатора для окислительного аммонолиза изобутилена путем промотирования исходной Sb-Mo-O-системы оксидами теллура и ванадия.

В процессах парциального окисления пропилена [3] и изобутилена [2] катализаторы на основе оксидов сурьмы (Sb_2O_3) и молибдена (MoO_3) имеют невысокую активность и селективность, а в реакции окислительного аммонолиза изобутилена такие катализаторы не исследованы. Известно также, что оксиды ванадия повышают активность, а оксиды теллура – селективность катализаторов парциального окисления [2].

Как показано в работе [4], добавление теллура к Cr-Mo-O-катализатору окисления олефинов уменьшает количество льюисовских кислотных центров, на которых хемосорбция олефинов идет по двойной связи с возможным ее разрывом и образованием продуктов деструкции, что снижает селективность катализатора. Добавление TeO_2 к Ce-Sb-O_x- и Ce-Mo-O_x-катализаторам, имеющим низкую селективность по акрилонитрилу, значительно улучшает их каталитические свойства [5]. Оксид теллура повышает дефектность решетки катализатора и подвижность кислорода решетки, признаком которой является повышенная адсорбционная емкость катализатора по кислороду [5].

Представлялось целесообразным исследовать каталитические свойства Sb-Mo-O-катализаторов, промотированных добавками оксидов теллура и ванадия, в реакции окислительного аммонолиза изобутилена.

Для окислительного аммонолиза изобутилена в МАН предложены различные многокомпонентные катализаторы. Состав и свойства некоторых из них приведены в обзоре [6], а подробно этот процесс изучен в работе [7] на Bi-Mo-W-O_x-катализаторе с добавлением SiO_2 . В оптимальных условиях выход МАН при 733 К и времени контакта 6 с составляет 65–70 %.

Экспериментальная часть

Для приготовления катализаторов использовали Sb_2O_3 , гексамолибдат аммония, теллурическую кислоту и ванадат аммония. Удельную поверхность катализаторов после их активации реакционной смесью определяли методом тепловой десорбции аргона в хроматографической установке [8], а поверхностную кислотность – по хемосорбции NH_3 при 343 К до полного насыщения поверхности катализатора и определения количества поглощенного NH_3 хроматографическим методом [9].

Каталитические свойства приготовленных катализаторов определяли в проточной импульсной установке с хроматографическим анализом исходных и конечных продуктов реакции. Состав катализаторов приведен в табл. 1, а результаты исследований – на рис. 1–6.

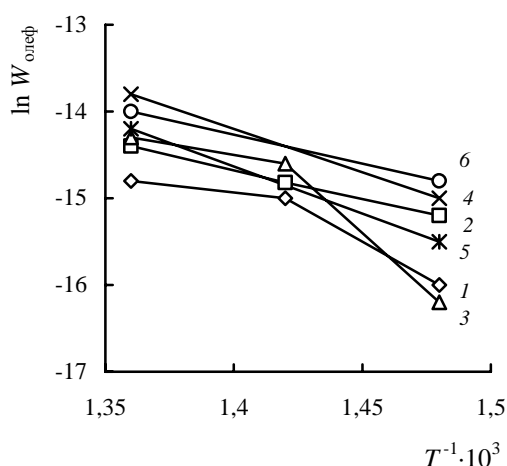


Рис. 1. Зависимость логарифма скорости ($\ln W_{\text{олеф}}$) превращения изобутилена от обратной температуры на различных по составу катализаторах при $\tau = 0,6$ с. Здесь и на рис. 2–4: кривые 1–6 соответствуют K_1 – K_6 из табл. 1. Здесь и на рис. 2–6: импульсная проточная установка: $V_{\text{имп}} = 6,2$ см³; $V_{\text{п}} = 0,56$ см³/с; состав смеси, % (мол.): iC_4H_8 – 2, O_2 – 5, NH_3 – 3 в He

Добавление оксида Te в систему $Sb_2Mo_3O_x$ и увеличение его концентрации снижали удельную поверхность и поверхностную кислотность катализатора, а оксида ванадия – наоборот, повышали их (табл.1).

Таблица 1. Состав исследованных катализаторов и их физико-химические свойства

Катализатор	Состав, ат.ч.	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	Кислотность, см ³ NH ₃ /м ²	$E_{\text{эф}} \pm 5$, кДж/моль
K_1	$Mo_3Sb_2Te_{0,1}O_x$	2,8	0,015	70,0; 21,0
K_2	$Mo_3Sb_2Te_{0,2}O_x$	1,0	0,012	31,0
K_3	$Mo_3Sb_2Te_{0,2}V_{0,1}O_x$	1,1	0,015	118; 21,0
K_4	$Mo_3Sb_2Te_{0,2}V_{0,2}O_x$	1,2	0,018	45,0
K_5	$Mo_{1,2}SbTeO_x$	1,26	0,029	49,0
K_6	$Mo_{1,2}SbTe_2O_x$	0,9	0,025	31,0

На рис. 1 приведена температурная зависимость скорости превращения олефина ($\ln W_{\text{олеф}} - 1/T$) при минимальном времени контакта (0,6 с), т. е. при невысокой степени превращения изобутилена. Скорость окисления определяли по формуле

$$W = \frac{XC_{\text{ол}}V_{\text{п}}}{2240gS_{\text{уд}}}, \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}),$$

где X – конверсия, доли единицы; $C_{\text{ол}}$ – концентрация, % (моль); $V_{\text{п}}$ – скорость потока, см³/с; g – масса катализатора, г; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность катализатора, м²/г.

На катализаторах K_1 , K_3 наблюдался излом прямой при температуре выше 703 К, на всех других катализаторах – линейная зависимость. Излом прямых для K_1 , K_3 можно объяснить тем, что на рис. 1 приведена зависимость $\ln W$ от $1/T$, а не константы скорости, на которые не влияет концентрация реагентов.

Скорость же зависит от концентрации и поэтому при высоких степенях превращения может не наблюдаться прямолинейной зависимости. В связи с этим в табл.1 приведены эффективные энергии активации ($E_{\text{эф}}$), рассчитанные в интервале температур 673–703 К. Видно, что исследованные катализаторы располагаются в следующие ряды (табл.1): $K_3 > K_1 > K_5 > K_4 > K_2 = K_6$, по конверсии изобутилена при 703 К (в скобках указана конверсия) и времени контакта (τ) 0,6 с: K_1 (21,0) > K_4 (16,0) > K_5 (13,0) > K_3 (11,0) > K_2 (10,0) > K_6 (8,0), по удельной скорости превращения олефина (в скобках – $W_{\text{уд}} \cdot 10^7$, моль/(м²·с)) в этих же условиях: K_6 (6,8) > K_5 (5,0) > K_3 (4,4) > K_4 (4,0) > K_2 (3,6) > K_1 (2,7).

На рис. 2 приведена зависимость конверсии олефина от температуры при $\tau = 2,4$ с для исследованных катализаторов. При 733 К конверсия олефина уменьшалась в ряду $K_1 > K_4 > K_5 > K_3 > K_6 > K_2$.

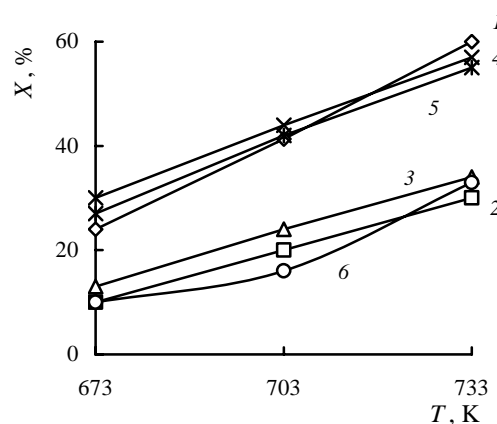


Рис. 2. Зависимость конверсии (X , %) изобутилена от температуры на катализаторах K_1 – K_6 , соответственно кривые 1–6

При высокой температуре и большом τ минимальную активность имели катализаторы с наименьшей энергией активации (K_2, K_6). Сопоставление конверсии олефина с составом катализаторов показало, что увеличение концентрации оксида Те в катализаторе (K_1, K_2) снижало его активность (рис. 2): на K_1 при 733 К и $\tau = 2,4$ с конверсия составляла 60 %, на K_2 – 30 %. Добавление оксида ванадия в катализатор и увеличение его концентрации (K_3, K_4) значительно повышали активность. На K_3 при 733 К и $\tau = 2,4$ с конверсия олефина составляла 34 %, на K_4 – 57 % (рис. 2).

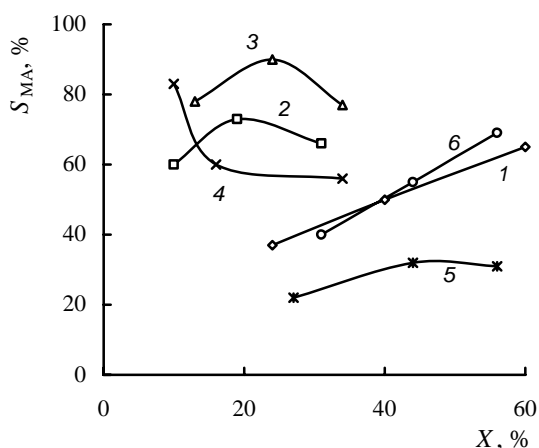


Рис. 3. Зависимость селективности по МА ($S_{МА}$, %) от конверсии изобутилена (X , %) при $T = 673 - 733$ К и $\tau = 2,4$ с

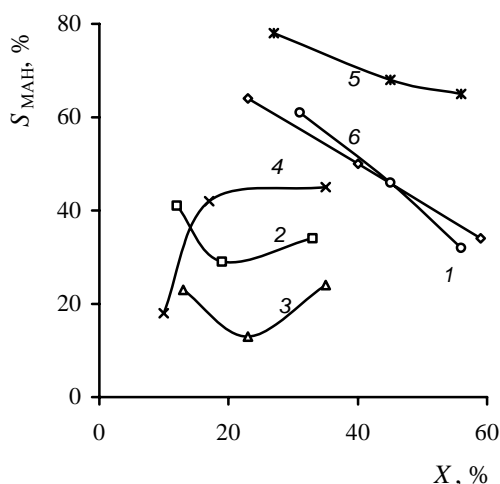


Рис. 4. Зависимость селективности по МАН ($S_{МАН}$, %) от конверсии изобутилена (X , %), обозначения см. рис. 3

На рис. 3 и 4 приведены зависимости селективности по МА (рис. 3) и МАН (рис. 4) от степени превращения олефина при $\tau = 2,4$ с. Видно, что с увеличением селективности по МА селективность по МАН уменьшалась. Причем избирательность по МАН значительно снижалась с повышением конверсии или температуры реакции. Следовательно, можно пред-

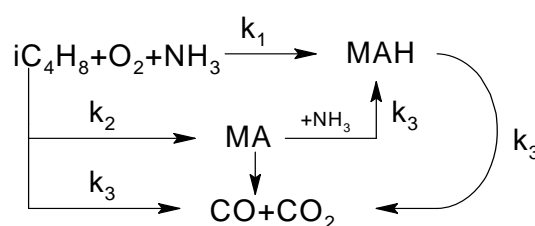
положить, что реакция образования МАН протекает по параллельно-последовательной схеме. Катализатор K_5 имеет максимальную селективность по МАН, а также высокую степень превращения олефина (56 %) при 733 К и $\tau = 2,4$ с. В изученных условиях его можно считать лучшим по выходу МАН. Для выяснения пути образования МАН исследовано окисление изобутилена кислородом, изобутилена и МА кислородом в присутствии NH_3 , в импульсной установке на катализаторе K_5 . Исходные концентрации реагентов в гели составляли, % (мол.): изобутилен – 5, МА – 5, кислород – 10, NH_3 – 10.

Полученные результаты приведены в табл. 2. Из нее видно, что максимальная степень превращения органического соединения наблюдалась для смеси, содержащей МА. Далее следует смесь изобутилена с кислородом и наименее реакционноспособная смесь изобутилена с кислородом и NH_3 . Отмечена и более высокая селективность по МАН при окислительном аммонолизе МА по сравнению с окислительным аммонолизом изобутилена.

Таблица 2. Окисление изобутилена в МА и окислительный аммонолиз МА и изобутилена на катализаторе K_{55} . Импульсная установка $V_{имп} = 6,2$ см³, $T = 733$ К, $\tau = 2,4$ с

Состав смеси	Конверсия, %	Селективность, %		
		МА	МАН	CO+CO ₂
Изобутилен + O ₂	80	78	–	22,0
Изобутилен + O ₂ +NH ₃	52	20,5	75	4,5
МА + O ₂ + NH ₃	85	–	87	13,0

Следовательно, NH_3 , присутствующий в реакционной смеси, значительно тормозит реакцию окисления изобутилена, очевидно, блокируя кислотные центры поверхности и в первую очередь сильные кислотные центры, на которых идут процессы глубокого окисления (наблюдалось снижение выхода CO+CO₂). Влияние поверхностной кислотности катализаторов на активность подтверждается данными об их кислотности, приведенными в табл. 1. Чем выше кислотность катализатора в системах $Sb_2Mo_3O_x$ и $Mo_{12}SbO_x$, тем выше конверсия олефина (рис. 2). Из сопоставления реакционной способности вышеуказанных смесей можно сделать вывод, что МАН образуется в результате взаимодействия МА с NH_3 , а лимитирующей стадией процесса является стадия образования промежуточного продукта – МА. Схему реакции можно представить следующим образом:



На рис. 5 приведена зависимость селективности образования МА и МАН от времени контакта (или соответственно от степени превращения изобутилена) при различных температурах. Видно, что при 673–703 К селективность по МА повышалась, а по МАН снижалась с ростом температуры. При 733 К наблюдалась обратная зависимость, которую, вероятно, можно объяснить различной энергией активации этих реакций и доокислением указанных продуктов при высоких температурах, о чем свидетельствует и снижение селективности по МАН при $\tau > 1,2$ с.

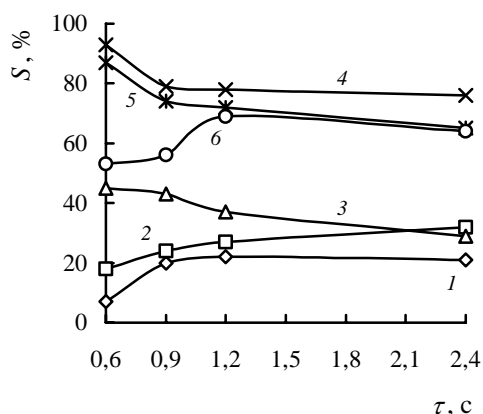


Рис. 5. Зависимость селективности (S , %) по МА (кривые 1–3 соответственно при $T = 673, 703, 733$ К) и МАН (кривые 4–6 соответственно при $T = 673, 703, 733$ К) от времени контакта (τ , с) на оптимальном катализаторе K_5 из табл. 1

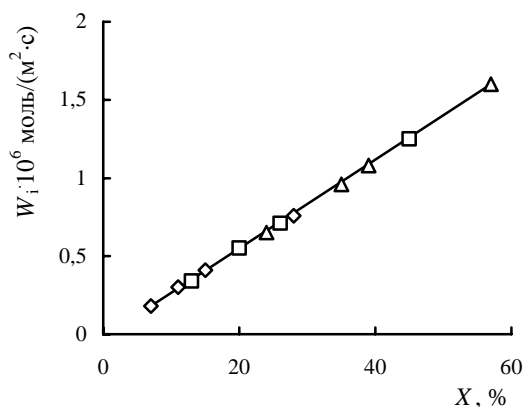
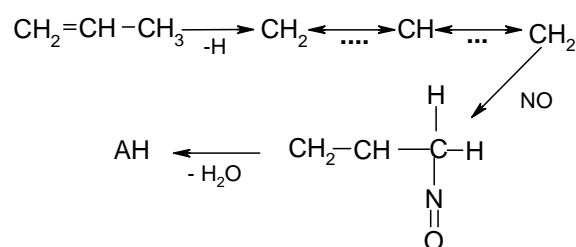
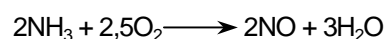


Рис. 6. Зависимость скорости превращения изобутилена ($W_i \cdot 10^6$ моль/($m^2 \cdot c$)) от степени превращения олефина (X , %) на K_5 при $T = 673-733$ К: \diamond – 673 К; \square – 703 К; \triangle – 733 К

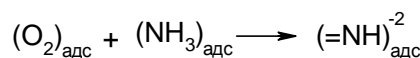
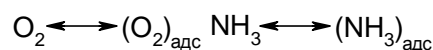
На рис. 6 представлена зависимость брутто-скорости превращения изобутилена от степени превращения олефина на K_5 . Наблюдается линейная зависимость при всех исследованных температурах. Со-

гласно [10], это свидетельствует о первом порядке суммарного процесса по олефину, что согласуется с данными работы [11], в которой исследованы кинетика и механизм реакции окислительного аммонолиза изобутилена и установлен первый порядок по олефину для брутто-реакции и реакций образования продуктов при концентрации кислорода большей, чем минимальная. Обсуждая механизм образования МАН, авторы этой работы полагают, что NH_3 присоединяется к изобутилену по двойной связи, образуя амин и далее – нитрил.

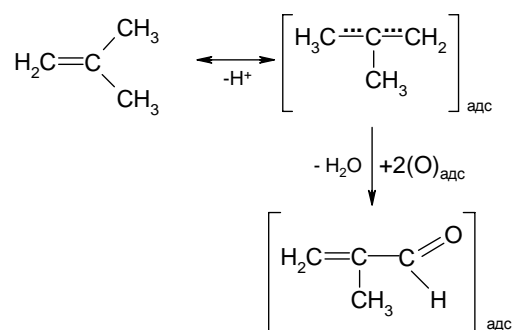
В работе [12] высказано предположение, что образование акрилонитрила (АН) идет через стадию окисления NH_3 до NO:



Таким образом, нет единого мнения о механизме образования нитрилов и этот вопрос требует более детального изучения. Наши исследования показали, что МАН может возникать и из промежуточного продукта МА. В этом случае более достоверной является схема, предложенная в работе [3] для реакции окислительного аммонолиза пропилена, в которой авторы предположили, что активация хемосорбированного на поверхности катализатора NH_3 происходит в результате его взаимодействия с адсорбированным кислородом и образованием активированной группы $(NH=)_{\text{адс}}$, адсорбирующейся на поверхности катализатора:

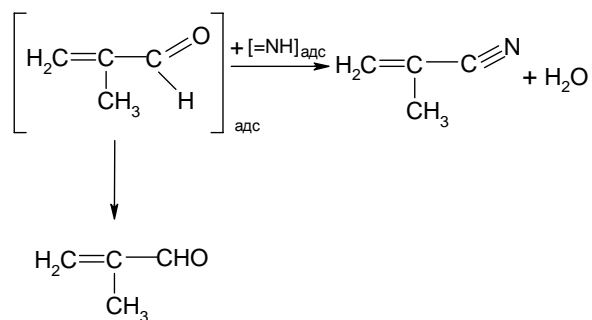


Активация изобутилена, как показано во многих работах происходит в результате отрыва атома водорода и образования π -аллильного радикала:

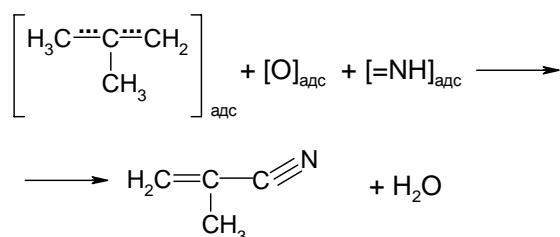


Из последнего далее образуется МА в результате отрыва второго атома водорода и присоединения кислорода. МА хемосорбированный на поверхности катализато-

ра может десорбироваться с поверхности или же прореагировать с группой $(=NH)_{\text{адс}}$ с образованием МАН:



Вероятно, нитрил может возникать и непосредственно из изобутилена в результате взаимодействия активированной группы $=NH$ с π -аллильным радикалом и кислородом катализатора:



Выводы

Изучен окислительный аммонолиз изобутилена в МАН на Sb-Mo-O_x-катализаторах с добавкой оксидов теллура и ванадия. Определен оптимальный по выходу МАН состав катализатора. Показано, что добавление оксида теллура снижает активность катализатора и увеличивает его селективность по МАН, а оксида ванадия – повышает активность.

Установлено, что реакция образования МАН протекает по последовательно-параллельной схеме с промежуточным образованием МА. Лимитирующей стадией процесса является стадия образования МА. Скорость брутто-процесса имеет первый порядок по

олефину.

Литература

1. Лебедев Н.Н., *Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза* Москва, Химия, 1988.
2. Жизневский В.М., Автореф. дис. ... д-ра хим. наук, Москва, 1982.
3. Лазукин В.И., Автореф. дис. ... канд. хим. наук, Киев, 1966.
4. Кузнецов В.А., Автореф. дис. ... канд. хим. наук, Киев, 1966.
5. Штырьков В.Н., Фролкина И.Т., Кулькова Н.В. и др., *Кинетика и катализ*, 1977, **18**, Вып.1, 144.
6. Seeboth H., Freiberg J., Lücke V., *Chem. Techn. (DDR)*, 1978, **30** (9), 465.
7. Мехтиев С.И., Гусейнов А.Г., Мамедов Р.Г., Фирстов Я.В., *Нефтехим синтеза*, Баку, 1976, Вып. 3, 138.
8. *Проблемы теории и практики исследований в области катализа*, Под. ред. В.А. Ройтера, Киев, Наук. думка, 1973.
9. Навалихина М.Д., Романовский Б.В., Топчиева К.В., Демкин В.В., *Кинетика и катализ*, 1972, **13**, 341.
10. Важнова Т.Г., Корчак В.Н., Тимошенко В.И., Крылов О.В., Слинько М.Г., *Кинетика и катализ*, 1988, **29** (2), 392–397.
11. Мехтиев С.И., Далин М.А., Гусейнов А.Г., *Нефтехимия*, 1972, **12** (1), 147.
12. Menon P.G., *J. Catalysis*, 1979, **59**, 314.
13. Колчин И.К., Гуськов К.А., Скалкина Л.В., *Хим. пром-сть*, 1965, (12), 881.

Поступила в редакцию 4 января 2001 г.

Окислювальний амоніліз ізобутилену на Sb-Mo-O-каталізаторах, промотованих оксидами телуру і ванадію

В.М. Жизневський, В.В. Гуменецький, Л.В. Бажан, С.В. Майкова

Державний університет "Львівська політехніка",
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12; факс: (380-322) 74-41-43

У проточній системі з імпульсною подачею реакційної суміші вивчено каталітичні властивості Sb-Mo-O-системи з різним відношенням Sb:Mo, промотованої оксидами телуру і ванадію, у реакції окиснювального амонілізу ізобутилену в метакрилонітрил.

Oxidizing ammonolysis of iso-butylene on Sb-Mo-O-catalysts, promoted by oxides tellurium and vanadium

V.M. Zhiznevskii, V.V. Gumenetskii, L.V. Bazhan, S.V. Maikova

*State University "Lviv Polytechnica", 12, S. Bandery Str.,
Lviv, 79013, Ukraine; Fax: (380-322) 74-41-43*

Catalytic properties of Sb-Mo-O system with different Sb:Mo ratio promoted by oxides of tellurium and vanadium, in reaction of oxidative ammonolysis of isobutylene in methylacrylonitrile have been studied in a flowing system with impulsive delivery of a reaction mixture.

СЕНСАЦИЯ! ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ БЕЗ РАЗБОРКИ!

Технология восстановления компрессии в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания без разборки

Величина компрессии в цилиндрах двигателя и давление масла в системе смазки – основные показатели технического состояния двигателя внутреннего сгорания. Снижение компрессии в цилиндрах влияет на ухудшение воспламенения и сгорания горючей смеси. В результате ухудшаются пусковые качества двигателя, его мощностные, экологические и экономические параметры.

В Институте биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины разработана технология восстановления двигателей без разборки, позволяющая повысить компрессию в цилиндрах до номинальных значений при предельном снижении ее до 1,5–2,0 раза относительно паспортных данных.

Технология заключается в напылении на стенки цилиндров металлополимерного покрытия, восстанавливающего отклонения от цилиндричности (конусность, эллиптичность) и повышающего на 1–2 класса чистоту зеркала гильзы. Покрытие обладает уникальными антифрикционными и износостойкими свойствами: трение и износ уменьшаются на 1–2 порядка.

При периодической обработке через 1000 моточасов эксплуатации технология позволяет в несколько раз продлить ресурс двигателя до капитального ремонта.

Технология применяется для восстановления карбюраторных, инжекторных и дизельных двигателей автомобилей и другой техники.

Телефон: 559-71-81