

УДК 541. 128. 13

В'ячеслав ЖИЗНЕВСЬКИЙ, Володимир ГУМЕНЕЦЬКИЙ, Роман НЕБЕСНИЙ

ВПЛИВ КАТІОНІВ K^+ НА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ $Fe-Te-Mo-O_x$ КАТАЛІЗАТОРА ПРОЦЕСІВ ПАРЦІАЛЬНОГО ОКИСНЕННЯ ОЛЕФІНІВ

*Національний університет "Львівська політехніка",
вул. Ст. Бандери, 12, Львів-13, 79013*

Досліджено вплив концентрації катіонів K^+ на каталітичні властивості $Fe-Te-Mo-O_x$ каталізатора в процесах: окиснення ізобутилену до метакролеїну (1); окиснювального дегідрування бутену-1 до бутадієну-1,3 (2); окиснювального амонілізу ізобутилену до метакрилонітрилу (3) та окиснення трет-бутилового спирту до метакролеїну (4). Для наведених процесів визначили оптимальний вміст лужного промотора, який для першого, другого і четвертого процесів становить $K/Mo = 0,05$; а для третього - амонілізу ізобутилену – $K/Mo = 0,1$.

Ключові слова: окиснення, каталізатор, промотор, олефін.

Залізо-телур-молібден-оксидний каталізатор ($Fe : Te : Mo = 1 : 0,85 : 1$) має порівняно високу активність і вибірковість (~80 %) за метакролеїном (МА) у реакції окиснення ізобутилену [1]. Відомо, що підвищити вибірковість каталізаторів парціального окиснення можна додаванням до їхнього складу різних промоторів.

За Хабером [2] напрям процесу окиснення (повне, парціальне) залежить від природи кисню на поверхні (нуклео- або електрофільний). У цій роботі ми показали, що для випадку молібдатів, чим вищий потенціал іонізації катіона, який входить до складу молібдату, тим менше молібдат адсорбує кисню і тим менш активний він у реакціях окиснення, натомість більш імовірні процеси глибокого окиснення.

Для випадку лужних промоторів до оксидних каталізаторів, досліджених у працях [3, 4], показано, що активність каталізатора зменшується при високих концентраціях промотора, що на думку авторів, пов'язано з утворенням сполук типу вольфрамових бронз M_xWO_3 ($x < 1$), які неактивні в реакції окиснення. У випадку невисоких концентрацій за швидкістю окиснення лужні катіони розташовуються в ряд: $Cs_2O > Rb_2O > K_2O > Na_2O > Li_2O$, тобто, в ряд зворотний до зміни їхньої електронегативності. Дослідження здатності до відновлення зв'язку $Mo=O$ у промоторованих каталізаторів засвідчило, що і в цьому випадку [3] ряд аналогічний до попереднього. На цій підставі зробили припущення, що кисень цього зв'язку бере участь в алільному окисненні.

Для $V-Mo-O_x$ каталізаторів окиснення акролеїну в акрилову кислоту, промотованих лужними металами, отримали ряд активності промотованих каталізаторів [4]: $Na > K > Cs$, тобто ряд зворотний до наведеного вище. Неузгодженість отриманих результатів досліджень, на нашу думку, можна пояснити різним початковим складом промотованих каталізаторів, які досліджували у згаданих працях, а також типом досліджуваного окиснювального процесу (окиснення, окиснювальний амоніліз або дегідрування).

Отже, потрібні подальші дослідження впливу лужних промоторів у гетерогенних каталізаторах парціального окиснення та залежності концентрації промотора від типу процесу окиснення.

Мета нашої праці – дослідити вплив концентрації промотора (K^+) у $Fe-Te-Mo-O_x$ каталізаторі залежно від типу процесу окиснення та від субстрату, який перетворюють.

Промотуючою добавкою в наших дослідженнях слугував катіон K^+ , який має кращі каталітичні властивості в процесі окиснення ізобутилену (iC_4) до метакролеїну (МА).

Дослідження виконано в проточній системі з імпульсною подачею реагуючої суміші. Методика дослідів, приготування каталізаторів та аналізу продуктів реакції наведено в [5]. Питому поверхню каталізаторів визначали хроматографією теплової десорбції аргону [6] (див. табл.).

Фізико-хімічні та каталітичні властивості $FeTe_{0,85}MoO_x$ каталізаторів у реакціях окиснення ізобутилену (iC_4), промотованих катіонами калію K^+ при $T = 650\text{ K}$, $[iC_4] = 2\text{ мол.}\%$ у повітрі, $\tau_k = 1,25\text{ с}$

Відношення $K : Mo$	Питома поверхня $S_{пит}$, m^2/g		Каталітичні властивості		
	до роботи	після роботи	$X, \%$	$S_{МА}, \%$	$V_{iC_4} \cdot 10^6, \text{ моль/с}$
0,0	32	0,8	17	80	0,7
0,01	28	0,74	18	90	0,8
0,02	22	0,30	19	92	0,9
0,05	17	0,33	25	95	1,3
0,1	16	0,24	20	90	1,1
0,2	15	0,15	15	85	1,0
0,5	13	0,10	10	80	0,25

Видно, що зі збільшенням концентрації промотора в каталізаторі його питома поверхня до і після роботи помітно зменшується.

За методикою [5] приготували серію каталізаторів з відношенням K/Mo (ат.) від 0,01 до 0,5 та дослідили їхні каталітичні властивості в різних процесах окиснення в проточній системі з імпульсною подачею реагуючої суміші постійного складу в інтервалі температур 583–703 K і тривалості контакту $\tau_k = 0,28\text{--}3,0\text{ с}$.

Досліджували такі процеси: окиснення iC_4 в МА; окиснювальне дегідрування бутену-1 (Б-1) в бутадієн-1,3 (БД-1,3); окиснювальний амоніліз iC_4 в метакрилонітрил (МАН); окиснення трет.-бутилового спирту (ТБС) в МА.

У реакції окиснення iC_4 в МА кращим за виходом МА та швидкістю перетворення олефіну є каталізатор, промотований калієм у співвідношенні $K/Mo = 0,05$

(див. табл.). Вплив температури та тривалості контакту на процес окиснення іС₄ в МА на цьому катализаторі показано на рис. 1.

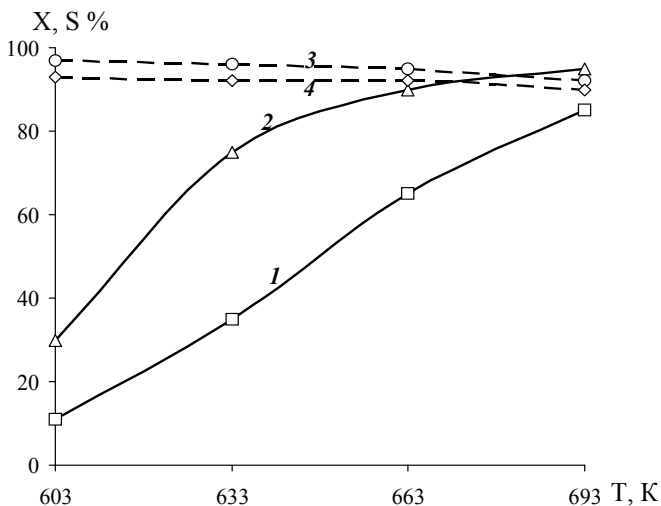


Рис. 1. Вплив температури й об'ємної швидкості на процес окиснення ізобутилену в метакролеїн на оптимальному за виходом катализатора ($K/Mo = 0,05$).

Імпульсна проточна установка: об'єм імпульсу $V_{имп} = 12,5 \text{ см}^3$; швидкість потоку $V_n = 0,56 \text{ см}^3/\text{с}$; концентрації на вході (% мол.): ізобутилен – 2, O_2 – 3 у He.

1, 2 – конверсія (X); 3, 4 – селективність (S) за метакролеїном при тривалості контакту (τ_k): 1, 3 – 1,1 с; 2, 4 – 3,3 с

З отриманих результатів видно, що при $\tau_k = 1,1$ с конверсія олефіну лінійно зростає з підвищенням температури від 603 до 703 К, а при більшій тривалості контакту (3,3 с) лінійна залежність порушується за температур вищих від 633 К.

Зі збільшенням температури реакції селективність за МА помітно зменшується при малій і при більшій тривалості контакту. В цьому випадку при підвищенні температури від 603 до 633 К – від 93 до 90 %, очевидно, внаслідок доокиснення МА. Натомість селективність залишається високою порівняно з вихідним катализатором, на якому за тривалості контакту 1,25 с і температури реакції 650 К $X_{iC_4} = 17\%$, $S_{МА} = 80\%$ (див. табл.).

Найбільший вихід МА на оптимальному катализаторі ($K/Mo = 0,05$) становить 85,5 % і отриманий за температури 693 К і $\tau_k = 3,3$ с, конверсія олефіну – 95 %, селективність за МА – 90 %.

Дослідження впливу концентрації K^+ на каталітичні властивості Fe-Te-Mo- O_x катализатора в реакції окиснювального дегідрування бутену-1 в бутадієн-1,3 показали, що оптимальним за виходом є катализатор з відношенням $K/Mo = 0,05$, тобто, такий самий як і для окиснення іС₄ в МА.

Вплив температури та тривалості контакту на процес окиснювального дегідрування Б-1 на оптимальному катализаторі показано на рис. 2.

Порівняння результатів, одержаних при окисненні іС₄ (рис. 1) та окиснювальному дегіруванні Б-1 (рис. 2), свідчить, що він є менш реакційноздатним. При 643 К і однакових концентраціях олефіну та кисню конверсія ізобутилену дорівнює 45 % ($\tau_k = 1,1$ с), натомість бутену при вдвічі більшій тривалості контакту ($\tau_k = 2,2$ с) відповідно 10 %.

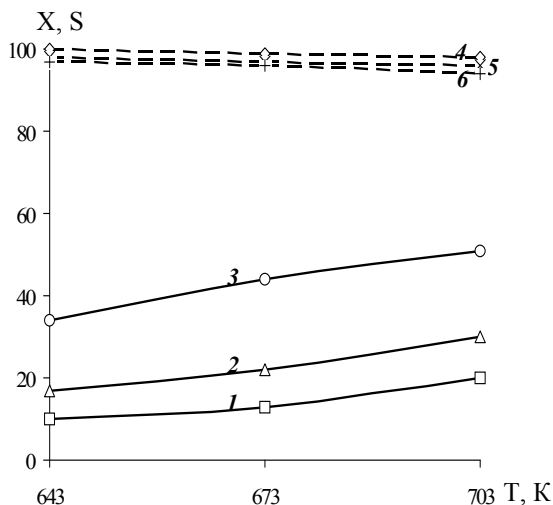
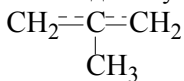


Рис. 2. Вплив Т і τ_k на процес окиснювального дегідування бутену-1 на кращому за виходом бутадієну-1,3 каталізаторі (К/Мо = 0,05).

Умови: Б-1 – 2, O₂ – 2 у He.

1–3 – X_{Б-1}; 4–6 – S_{БД-1,3} при τ_k : 1, 4 – 2,2 с; 2, 5 – 4,5 с; 3, 6 – 9,1 с.

Відомо, що лімітуючою стадією в процесах парціального окиснювального перетворення олефінів є стадія відривання водню з утворенням π -алільної сполуки

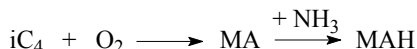


для Б-1 та для іС₄. Очевидно, що ізобутилен, маючи дві CH₃ групи в α -положенні до подвійного зв'язку, є більш реакційноздатний до утворення цієї сполуки порівняно з Б-1, у якого в α -положенні розташована група CH₂. Максимальний вихід БД-1,3 (44 %) на оптимальному каталізаторі (К/Мо = 0,05) в умовах досліджень отриманий при 703 К і $\tau_k = 9$ с, конверсія Б-1 – 47 %, селективність за БД-1,3 – 94,5 %. Отже, Fe-Te-Mo-O_x каталізатор, промотований калієм, має нижчу активність у реакції окиснювального дегідування порівняно з реакцією парціального окиснення. Також з'ясовано, що добавки калію зменшують активність вихідного каталізатора, проте значно підвищують його селективність. На непромотованому каталізаторі при Т = 703 К і $\tau_k = 4,8$ с, концентраціях субстрату аналогічних до попередніх конверсій Б-1 становила 45 %, а на промотованому K⁺ каталізаторі (К/Мо = 0,05) за цих самих умов – 33 %, натомість селективність за БД-1,3 збільшилась від 81 % до 93 %. Збільшення концентрації промотора до відношення К/Мо = 0,5 зменшило конверсію до 10 % за наведених умов.

Можна зробити висновок, що добавки калію блокують центри повного та деякою мірою і центри парціального перетворення Б-1. Чим вища концентрація промотора, тим більший ефект блокування.

Для процесу окиснювального амонілізу iC_4 кращим за виходом МАН є каталізатор з відношенням $K/Mo = 0,1$. Вплив температури та тривалості контакту на процес окиснювального амонілізу iC_4 на оптимальному каталізаторі з наведеним вище складом, показано на рис. 3.

Видно, що за умов досліджень селективність за МАН збільшується, а за МА знижується з підвищенням температури і тривалості контакту. Отже, можна зробити висновок, що МАН утворюється послідовним перетворенням МА



Максимальний вихід МАН (85,6 %) отриманий за температури 643 К і тривалості контакту 2,4 с. Сумарний вихід за МА+МАН становить за цих умов 91 % (рис. 3), що перевищує вихід за МА (85 %) (рис. 1), який отримали при окисненні ізобутилену в МА за вищої температури (693 К) і більшої тривалості контакту (3,3 с). При $T = 643$ К і $\tau_k = 3,3$ с вихід МА становить 76 % (рис. 1). Отож, можна зробити висновок, що наявність NH_3 у реакційній суміші сприяє перетворенню ізобутилену. Водночас, очевидно, блокує сильні кислотні центри, на яких відбуваються реакції повного окиснення, підвищуючи селективність за продуктами парціального окиснення.

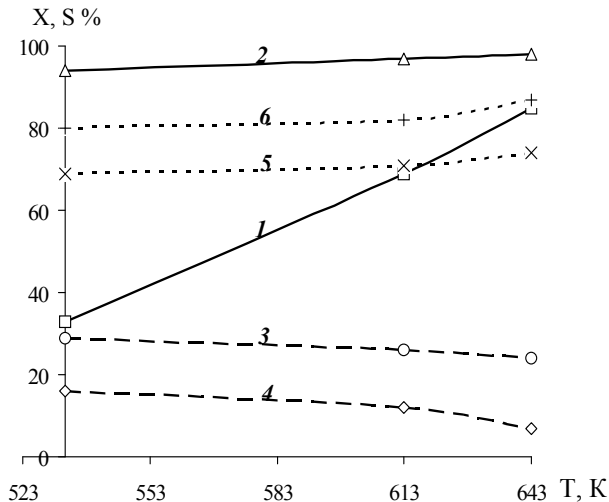


Рис. 3. Вплив T і τ_k на процес окиснювального амонілізу ізобутилену в МАН на кращому за виходом МАН каталізаторі ($K/Mo = 0,1$).

Імпульсна проточна установка $V_{imp} = 12,5$ см³; $V_n = 0,56$ см³/с;
концентрації на вході (% мол.): $iC_4 - 2$, $NH_3 - 3$, $O_2 - 5$.

1, 2 – X_{iC_4} ; 3, 4 – S_{MA} ; 5, 6 – S_{MAN} при τ_k : 1, 3, 5 – 0,6 с; 2, 4, 6 – 2,4 с.

Для процесу окиснення ТБС в МА оптимальним за виходом МА є каталізатор складу $K/Mo = 0,05$, тобто такий самий як для окиснення iC_4 в МА. Результати досліджень, проведених на цьому каталізаторі, зображено на рис. 4.

Видно, що зі збільшенням тривалості контакту від 0,8 до 3,6 с селективність за МА зменшується при 693 К від 88 до 85 %. Максимальний вихід МА (87 %) отриманий при $T = 663$ К і $\tau_k = 2,6$ с ($X_{iC_4} = 98,4$ %, $S_{MA} = 88,4$ %).

Вихід МА дещо більший від одержаного під час окиснення iC_4 (85,5 %) за вищої температури (693 К) і тривалості контакту 3,3 с. Можливо цьому сприяє водяна пара, яка утворюється під час дегідратації ТБС в iC_4 .

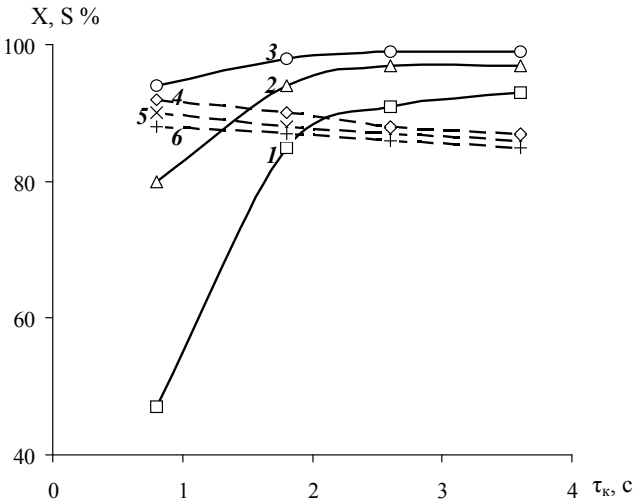


Рис. 4. Вплив T і τ_k на процес окиснення ТБС в МА на кращому за виходом МА каталізаторі ($K/Mo = 0,05$). Імпульсна проточна установка $V_{imp} = 5,5$ cm^3 ; $V_{II} = 0,56$ cm^3/c ; концентрація ТБС – 5 % мол. у повітрі:

1, 2, 3 – $X_{ТБС}$; 4, 5, 6 – $S_{МА}$ при T : 1, 4 – 633 К; 2, 5 – 663 К; 3, 6 – 693 К

Аналіз результатів досліджень засвідчує, що невеликі домішки лужного елемента калію поліпшують каталітичні властивості вихідного $Fe-Te-Mo-O_x$ каталізатора в процесах окиснювальних перетворень iC_4 та Б-1.

Простежується ефект, на нашу думку, пов'язаний з блокуванням сильних кислотних центрів поверхні каталізатора, на яких відбуваються процеси незворотної хемосорбції олефінів і продуктів неповного окиснення та їхнє перетворення на CO і CO_2 . Високі концентрації промотора блокують центри парціального окиснення, зменшуючи питому активність каталізатора.

Висновки. З'ясували, що невеликі домішки катіонів K^+ покращують каталітичні властивості $Fe-Te-Mo-O_x$ каталізатора в реакціях парціального окиснювального перетворення ізобутилену і бутену-1.

Отримали високоєфективний каталізатор процесів: окиснення ізобутилену або трет.-бутилового спирту в метакролеїн, окиснювального амонілізу ізобутилену в метакрилонітрил та окиснювального дегідрування бутену-1 в бутадієн-1,3.

Визначили оптимальний склад каталізатора та кращі за виходом цільових продуктів умови проведення перелічених процесів.

Показали, що для всіх досліджуваних процесів оптимальна концентрація лужного промотора є порівняно невисокою та однаковою для парціального окиснення ізобутилену, трет.-бутилового спирту й окиснювального дегідрування бутену-1 ($K/Mo = 0,05$). Для окиснювального амонілізу ізобутилену вона вища ($K/Mo = 0,1$).

ЛІТЕРАТУРА

1. *Жизневский В.М.* Каталитическое окисление низкомолекулярных олефинов: Автореф. дисс. ... доктора хим. наук. – М.: МХТИ, 1982. – 33 с.
2. *Хабер Е., Мелчарска З.* Влияние электронных свойств сложных окисных систем на адсорбцию кислорода // Журн. физ. химии. – 1979. – № 11. – С. 2909–2914.
3. *Akimoto M., Echigoya G.* Участие двойной связи кислорода в парофазном каталитическом окислении // J. Catalysis. – 1974. – N 2. – P.278–288.
4. *Бондарева В.М., Андрушкевич Т.В.* Влияние модифицирования V-Mo-O катализатора на механизм окисления акролеина в акриловую кислоту // Тезисы докл. IV Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. – М., 1986. – Т. II. – С. 86–90.
5. *Бажан Л.В., Жизневський В.М., Гуменецький В.В., Майкова С.В.* Сумісне окиснювальне дегідрування та окиснювальний амоніліз бутену-1 та ізобутену // Укр. хим. журн. – 2000. – № 6. – С. 58–61.
6. Проблемы теории и практики исследований в области катализа / Под ред. В.А. Ройтера. – К.: Наук. думка, 1973. – 382 с.

SUMMARY

Vyacheslav ZHYZNEVSKYJ, Volodymyr HUMENETSKYJ, Roman NEBESNYJ

THE EFFECT K^+ CATIONS ON THE CATALYTIC PROPERTIES OF THE Fe-TE-MO-O_x CATALYST OF PARTIAL OXIDATION OF OLEFINS

National University "Lvivska Polytechnika", 12 Bandera Street, 79013 Lviv, Ukraine

The effect of concentration of K^+ cations on the catalytic properties of the Fe-Te-Mo-O_x catalyst was examined in processes: isobutylene oxidation to metacrolein (1); oxidative dehydration butene-1 to butadiene-1,3 (2); oxidative amonolisis isobutylene to methylacrylonitrile (3); oxidation *tert*-butyl alcohol to metacrolein (4).

For these processes have determined the optimal contents of the alkaline promotor which for process (3) makes $K/Mo=0,1$, and for the others – $K/Mo=0,05$.

Key words: oxidation, catalyst, promotor, olefin.

Надійшла 16.07.2008
Прийнята до друку 21.11.2008