

Таблиця 2

Термодинамічні характеристики адсорбції алкилкарбоксилатів калія свіжеосадженим гідроксидом празеодима

T, K	K · 10 <sup>-5</sup> , л/моль	кДж/моль		ΔS <sup>0</sup> , Дж/(моль · К)
		-ΔG <sup>0</sup>	ΔH <sup>0</sup>	
<b>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>COOK</b>				
288	19.47	34.68		314.04
303	64.90	39.50	61.58	333.60
318	270.89	45.25		356.08
<b>C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>COOK</b>				
288	24.28	35.19		235.81
303	12.36	35.34	35.72	224.62
318	7.03	35.59		214.79
<b>C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>COOK</b>				
288	2.55	29.81		155.66
303	3.71	32.29	17.96	165.85
318	8.75	36.17		176.09
<b>C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>COOK</b>				
288	0.63	26.46		179.19
303	0.93	28.82	28.96	190.68
318	1.89	32.12		204.44

пії (ΔS<sup>0</sup>). Значення ΔS<sup>0</sup> позитивні і достатньо великі. Це може бути пояснено витесненням молекул води з адсорбційного шару, а також десольватацією полярних груп адсорбата. Обидва процеси призводять до руйнування упорядкованої структури води і, відповідно, до збільшення ентропії системи [16].

**РЕЗЮМЕ.** Розглянуто основні закономірності адсорбції капринату, лаурату, міростату та пальмітату калію свіжеосадженими гідроксидами ітербію та празеодиму. Розрахо-

вано основні термодинамічні характеристики — константи адсорбційної рівноваги, зміну вільної енергії, ентальпії ентропії — процесу адсорбції. Показано, що адсорбція має переважно хімічний характер і здійснюється за рахунок утворення координаційного та водневого зв'язку між молекулами адсорбата та іонами адсорбента.

**SUMMARY.** The main regulations of potassium capriurate, miristate and palmitate adsorption by freshly sedimented ytterbium and praseodymium hydroxides have been examined. The main thermodynamical characteristics (adsorption distribution constant, ΔG<sup>0</sup>, ΔH<sup>0</sup>, ΔS<sup>0</sup>) of adsorption process have been calculated. It has been shown that adsorption has advantageously chemical character and takes place owing to the formation of coordination and hydrogen bonds between molecules of adsorbate and ions of adsorbent.

1. Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Мерц А. В. Элементы-примеси в ископаемых углях. -Л.: Наука, 1985.
2. Крайнов С. Р. Геохимия редких элементов в подземных водах. -М.: Недра, 1973.
3. Коган В. И., Названова В. А. // Редкие элементы. Сыры экономиика. Вып. 10. Редкие элементы в природных минерализованных водах. -М.: Изд-во АН СССР, 1974. -С. 4—11.
4. Гольман А. М. Ионная флотация. -М.: Недра, 1982.
5. Скрылев Л. Д., Мокрушин С. Г. // Журн. прикл. химии -1963. -36, № 2. -С. 454—455.
6. Скрылев Л. Д., Сазонова В. Ф. Коллоидно-химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов. Ионная флотация. -Киев: УМК ВО, 1992.
7. Скрылев Л. Д., Сазонова В. Ф. // Изв. вузов. Горный журн -1978. -№ 6. -С. 148—149.
8. Абрамов А. А. Флотационные методы обогащения. -Л.: Недра, 1984.
9. Поверхностно-активные вещества: Справочник/ Под ред. А. А. Абрамзона, Г. М. Гаевского. -Л.: Химия, 1979.
10. Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. П. Поверхностно-активные вещества: синтез, анализ, свойств применение. -Л.: Химия, 1988.
11. Шарло Г. Методы аналитической химии. -М.: Химия, 1966.
12. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. -М.: Мир, 1986.
13. Толстая С. Н., Чабанова С. А. Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. -М.: Химия, 1976.
14. Некрасов Б. Н. Основы общей химии. Т. 2. -М.: Химия, 1966.
15. Александрович Х. М., Можайко Ф. Ф., Коршук Э. Ф., Маркин А. Д. Физико-химия селективной флотации калийных солей. -Минск: Наука и техника, 1983.
16. Козановский А. М., Левченко Т. М., Кириченко В. А. Адсорбция растворенных веществ. -Киев: Наук. думка, 1977.

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова

Поступила 02.03.98

УДК 541.128.13

## В. М. Жизневський, В. В. Гуменецкий, Р. Д. Цибух, Т. Л. Кудачька ОКИСЛЮВАЛЬНЕ ДЕГІДРУВАННЯ ЕТИЛБЕНЗОЛУ ДО СТИРОЛУ НА Fe-Mo-O<sub>x</sub>-ВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

Досліджено каталітичні властивості Fe-Mo-O<sub>x</sub>-вмісних каталізаторів з різним співвідношенням активних компонентів та з додатком оксидів Ві, Р і Те в реакції окислювального дегідрування етилбензолу до стиролу. Визначено оптимальний склад каталізатора Fe:Bi:Mo = 1:3:2 та оптимальні умови проведення цього процесу — температура 643 К, τ<sub>к</sub> = 3,6 с, в яких ступінь перетворення етилбензолу складає 87 %, селективність утворення стиролу — 94 %.

© В. М. Жизневський, В. В. Гуменецкий, Р. Д. Цибух, Т. Л. Кудачька, 2000

Відомо, що процес окислювального дегідрування вуглеводнів має ряд переваг у порівнянні з процесом термічного дегідрування за відсутності кисню [1], а саме: реакція зворотна переходить в незворотну в результаті зв'язування утвореного в процесі водню киснем; процес в цілому за ендотермічного переходить в екзотермічний за рахунок тепла згоряння водню; наявність в реакційній суміші кисню запобігає закоксуванню поверхні каталізатора; реакція відбувається при значно нижчих температурах (643 — 693 К замість 773 — 823 К).

Також відомо, що для окислювального дегідрування олефінів в дієні використовують змішані оксидні каталізатори на основі молібдатів або антимонатів з додатком різних промоторів [2], причому найбільшу активність в процесах окислення мають молібдати вісмуту, заліза, змішані вісмут-залізо-молібденові контакти [3], але каталітичні властивості таких каталізаторів в реакції окислювального дегідрування етилбензолу (ЕБ) до стиrolу (СТ) не досліджені. Тому, на нашу думку, доцільно було вивчити каталітичні властивості Fe—Mo—O каталізаторів в реакції окислювального дегідрування ЕБ до СТ.

Відомо [4], що активною фазою системи Fe—Mo—O в реакції парціального окислення є нормальний молібдат заліза  $Fe_2(MoO_4)_3$ , тобто найбільшу активність має каталізатор з атомним співвідношенням Fe:Mo = 1:1.5.

В наших дослідженнях [5] показано, що для системи Fe—Te—Mo—O оптимальним в процесі окислювального дегідрування бутенів до дивінілу є співвідношення Fe:Mo = 1:1. З інших літературних джерел відомо [6], що більш високу активність в реакціях парціального окислення мають молібдати металів змінної валентності, в яких є невеликий надлишок оксиду молібдену в порівнянні з нормальним молібдатом. В цьому випадку оксид молібдену розчиняється в кристалічній ґратці молібдату, створює дефектну структуру та підвищує каталітичну активність каталізатора. Тому ми приготували каталізатори з атомним співвідношенням Fe:Mo = 1:1.5 ( $K_1$ ); 1:1 ( $K_2$ ); 2:3.3 ( $K_3$ ), а також з додатком Ві ( $K_4$ ), фосфору і телуру ( $K_5$ — $K_8$ ). Причому, так як в каталізаторах з додатком фосфору або телуру спостерігається утворення відповідних гетерополікислот, то готували контакти з співвідношенням P:Mo або Te:Mo = 1:12, передбачаючи, що утворюється 12-молібденофосфорна (або телурова) гетерополікислота. В фосфоровмісних каталізаторах  $K_6$ — $K_7$  змінювали концентрацію оксиду Ві. Каталізатори готували з азотнокислих солей Ві або Fe, гексамолібдату амонію і телурової кислоти —  $H_2TeO_4$ . Змішували водні розчини солей, нагрівали їх на водяній бані до повного випарювання води, осад сушили при 393 К на протязі 4 год і прожарювали 5 год при 723 К. Одержану масу добре розмелювали, зволожували до пастоподібного стану і формували у вигляді “хробачків”  $d = 3$  мм.

Сушили їх спочатку 12 год при кімнатній температурі, потім 4 год при 393 К і знову прожарювали 5 год при 723 К. Одержаний каталізатор подрібнювали до розміру 2 — 3 мм, активували при 673 К реакційною сумішшю (5 % (мол.) ЕБ в повітрі) до постійної активності і визначали його каталітичні властивості при різних температурах та різному часі контакту. Одержані результати досліджень наведені в таблиці. Про ефективність каталізаторів робили висновок за виходом стиrolу, так як даний параметр є важливим для технології процесу. Рентгенофазовий аналіз досліджених каталізаторів поки що не проводився.

Із одержаних результатів видно, що на каталізаторі  $K_1$  з атомним співвідношенням Fe/Mo = 1/1.5, яке відповідає утворенню нормального молібдату заліза  $Fe_2(MoO_4)_3$ , ступінь перетворення ЕБ зростає з підвищенням температури і часу контакту (див. таблицю). Максимальний ступінь перетворення ЕБ (89 %) отриманий при найвищій із досліджених температурі (733 К) і часі контакту (3.6 с). Як видно з таблиці, при нетривалому часі контакту селективність за СТ є незначною — велика селективність утворення продуктів глибокого та деструктивного окислення ( $S_{CO} + CO_2$ ), а селективність за стиrolом ( $S_{CT}$ ) при невеликому часі контакту зростає з підвищенням температури від 673 до 733 К, що в імпульсному режимі можна пояснити міцною хемосорбцією продуктів реакції на поверхні каталізатора. Каталізатор  $K_2$  має меншу концентрацію оксиду Мо в порівнянні з попереднім, співвідношення Fe:Mo = 1:1. Каталізатор такого складу з додатком телуру має високі каталітичні властивості в реакціях окислення ізобутилену в метакролеїн і окислювального дегідрування бутенів у дивініл [5]. Як видно з таблиці, він має більш високу активність, розраховану на об'єм каталізатора, в порівнянні з  $K_1$ . При максимальній температурі (673 К) досліджень цього каталізатора (на 60 градусів меншій, ніж на  $K_1$ ) і часі контакту 3.6 с ступінь перетворення ЕБ наближається до 100 % в порівнянні з 89 % при 733 К на  $K_1$ . Але селективність утворення СТ на цьому контакті є меншою, ніж на  $K_1$ . Тому максимальний вихід СТ на  $K_2$  складає 35.3 % ( $T = 613$  К,  $\tau_k = 2.4$  с), а на  $K_1$  — 57.8 % ( $T = 733$  К,  $\tau_k = 3.6$  с) в значно жорсткіших умовах процесу. Надлишок оксиду Мо в порівнянні з його концентрацією в нормальному молібдаті заліза ( $K_3$ ), що позитивно впливає на процес окислення пропілену до акролеїну [4], у випадку окислювального дегідрування ЕБ не покращує каталітичних властивостей вихідного ( $K_1$ ) каталізатора. Каталізатор з надлишком  $MoO_3$  ( $K_3$ ), в порівнянні з  $K_1$ , має меншу активність і максимальну селективність за СТ. Максимальна конверсія ЕБ в найбільш жорстких із досліджених умов роботи каталізатора (763 К), що на 30 градусів перевищує температуру випробувань вихідного контакту, скла-

Окислювальне дегідрування етилбензолу до стиrolу на Fe-Mo-O каталізаторах (імпульсна установка,  $V_{\text{імп}} = 5.5 \text{ см}^3$ ,  $V_n = 0.56 \text{ см}^3/\text{с}$ ; реакційна суміш 5 % (мол.) етилбензолу в повітрі)

Каталізатор	Склад каталізатора та його питома поверхня	$T_p, \text{ K}$	$\tau_k, \text{ c}$	$X_{\text{ЕБ}}$	$S_{\text{СТ}}$	$S_{\text{CO} + \text{CO}_2}$	$B_{\text{СТ}}$
				%			
K <sub>1</sub>	Fe:Mo = 1:1.5, $S_n = 4.9 \text{ м}^2/\text{г}$	673	3.6	32	75	25	24
		703	2.4	21	40	60	8.8
			3.6	45	76	34	34.2
		733	1.2	32	14	86	4.5
			2.4	63	44	56	27.7
			3.6	89	65	35	57.8
K <sub>2</sub>	Fe:Mo = 1:1, $S_n = 12.0 \text{ м}^2/\text{г}$	613	2.4	84.0	42.0	58.0	35.3
			3.6	95.0	37.0	63.0	35.1
		643	1.2	12.0	40.0	60.0	4.8
			2.4	88.0	24.0	76.0	21.1
			3.6	98.0	20.0	80.0	19.6
		673	1.2	24.0	37.0	63.0	8.9
K <sub>3</sub>	Fe:Mo = 2:3:3, $S_n = 4.3 \text{ м}^2/\text{г}$		2.4	92.0	12.0	88.0	11.0
			3.6	98.0	2.0	98.0	1.9
		703	1.2	3.0	70.0	30.0	2.1
			2.4	9.0	65.0	35.0	5.8
			3.6	38.0	45.0	55.0	17.1
		733	2.4	13.0	50.0	50.0	6.5
K <sub>5</sub>	Fe:Mo:P = 3:12:1, $S_n = 2.9 \text{ м}^2/\text{г}$		3.6	42.0	40.0	60.0	16.8
			2.4	20.0	40.0	60.0	8.0
			3.6	69.0	35.0	65.0	24.0
		613	3.6	5.0	62.0	38.0	4.0
			3.6	12.0	75.0	27.0	9.0
		643	2.4	17.0	86.0	14.0	14.6
K <sub>6</sub>	Fe:Mo:Bi:P = 2:12:1:1, $S_n = 4.7 \text{ м}^2/\text{г}$		3.6	53.0	66.0	34.0	34.9
			3.6	23.0	52.0	48.0	12.0
		613	3.6	23.0	52.0	48.0	12.0
			2.4	14.0	70.0	30.0	9.8
			3.6	30.0	67.0	33.0	20.0
		643	2.4	29.0	68.0	32.0	19.7
K <sub>7</sub>	Fe:Mo:Bi:P = 1:12:2:1, $S_n = 3.1 \text{ м}^2/\text{г}$		3.6	54.0	59.0	41.0	31.9
			1.2	14.0	73.0	27.0	10.2
			2.4	55.0	60.0	40.0	33.0
			3.6	82.0	46.0	54.0	37.7
		643	2.4	5.0	88.0	12.0	4.4
			3.6	10.0	73.0	27.0	7.3
K <sub>8</sub>	Fe:Mo:Bi:Te = 1:12:2:1, $S_n = 1.5 \text{ м}^2/\text{г}$		2.4	15.0	78.0	22.0	11.7
			3.6	30.0	56.0	44.0	17.0
		673	2.4	15.0	78.0	22.0	11.7
			1.2	20.0	70.0	30.0	8.4
			2.4	29.0	72.0	28.0	14.4
			3.6	47.0	50.0	50.0	18.5
K <sub>8</sub>	Fe:Mo:Bi:Te = 1:12:2:1, $S_n = 1.5 \text{ м}^2/\text{г}$	643	3.6	2.0	78.0	22.0	1.6
		673	3.6	3.0	56.0	44.0	1.6
		703	3.6	5.0	48.0	52.0	2.4

П р и м і т к и . Склад каталізаторів подано в атомних одиницях;  $V_{\text{імп}}$ ,  $V_n$  — відповідно об'єм імпульса та швидкість потоку;  $S_n$  — питома поверхня,  $X$  — конверсія;  $S$  — селективність,  $B$  — вихід.

дає 69 %, а селективність за СТ в цих умовах — 35 %. Максимальна селективність (70 %) на  $K_3$  одержана при 703 К і  $\tau_k = 1.2$  с, коли конверсія ЕБ складає менше 3 %. Селективність за СТ на  $K_3$  значно понижується зі збільшенням температури і часу контакту. Максимальний вихід СТ на  $K_3$  (24 %) одержано при температурі 763 К і  $\tau_k = 3.6$  с, що значно менше, ніж на  $K_1$  і  $K_2$ .

Відомо [3], що додавання до  $Vi-Mo-O$  каталізатора оксиду заліза значно покращує його каталітичні властивості в реакції окислення пропілену та окислювального дегідрування бутенів до дивінілу. В цьому випадку утворюється хімічна сполука, яка містить всі три компоненти каталізатора. Оптимальним за виходом продуктів парціального окислення є каталізатор складу  $Fe:Vi:Mo = 1:3:2$ . Тому доцільно було вивчити каталітичні властивості такого каталізатора в реакції окислювального дегідрування ЕБ до СТ. Ми приготували та дослідили каталізатор такого складу ( $K_4$ ). Його каталітичні властивості наведені на графіках рис. 1, 2. Із одержаних результатів видно, що каталізатор такого складу при тривалому часі контакту (2.4 — 3.6 с) є менш активним в порівнянні з  $Fe-Mo-O$  контактом зі співвідношенням  $Fe:Mo = 1:1$ . Максимальний ступінь перетворення ЕБ на  $Fe-Vi-Mo-O$  каталізаторі в умовах досліджень складає 90 % при температурі 673 К і  $\tau_k = 3.6$  с. Але в цих умовах селективність за СТ, яка зменшується зі зростанням температури реакції, складає лише 80 %. Значне зниження селективності за СТ спостерігається при температурі  $> 643$  К. Максимальний вихід СТ (81.8 %) одержано при температурі 643 К і  $\tau_k = 3.6$  с. У цих умовах конверсія ЕБ складає 87 %, а селективність за СТ — 94 %. З рис. 1 видно, що каталізатор складу  $Fe:Vi:Mo = 1:3:2$  при низьких температурах (613 — 643 К) має порівняно високу селективність за СТ (94 — 96 %). При переході до температури 673 К селективність за СТ значно знижується, особливо при  $\tau_k = 2.4$  — 3.6 с, наприклад, при  $\tau_k = 3.6$  с — з 94 до 80 %.

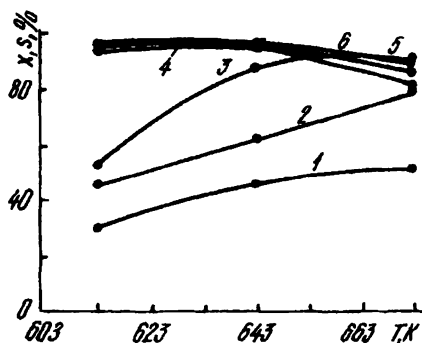


Рис. 1. Залежність конверсії етилбензолу і селективності за стиролом від температури і часу контакту в присутності  $Fe-Mo-O_x$  (1:3:2) оксидного каталізатора: 1 — 3 — конверсія, 4 — 6 — селективність. Тут і на рис. 2  $\tau_k = 1.2; 2.4; 3.6$ .

З літератури відомо, що оксиди фосфору, додані до оксидних каталізаторів парціального окислення і окислювального дегідрування, особливо контактів, які містять оксид  $Mo$ , значно підвищують їх селективність. Тому доцільно було вивчити вплив фосфору на каталітичні властивості  $Fe-Mo-O$  каталізатора в реакції окислювального дегідрування ЕБ до СТ. Відомо, що при додаванні фосфору до каталізаторів, які мають оксид молібдену, утворюються молібдено-фосфорні гетерополікислоти (ГПК), в більшості випадків 12-молібденофосфорна ГПК. У багатьох випадках при приготуванні  $P-Mo-O$ -вмісних каталізаторів беруть готову 12-молібденофосфорну ГПК. Ми приготували каталізатор складу  $Fe_3P_1Mo_{12}O_x$  ( $K_5$ ) із молібденофосфорної ГПК і нітрату заліза. Вказаний склад каталізатора (3 атоми  $Fe$ ) взято з розрахунку заміщення двоховалентним залізом  $Fe^{2+}$  шести атомів  $H^+$  в кислоті, яка має склад  $H_7PMo_{12}O_{42} \cdot 12H_2O$ . З літератури також відомо, що наявність в каталізаторі незаміщеного атома  $H^+$  дещо покращує каталітичні властивості одержаного контакту [6].

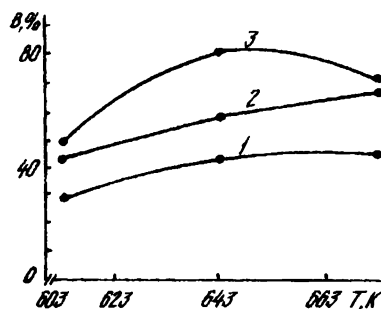


Рис. 2. Залежність виходу стиролу від температури і часу контакту в присутності  $Fe-Mo-O_x$  (1:3:2) оксидного каталізатора: 1 — 3 — вихід стиролу.

Каталітичні властивості  $Fe_3P_1Mo_{12}O_x$  контакту наведені в таблиці. Видно, що каталізатор такого складу має порівняно з іншими дослідженими контактами невисоку каталітичну активність. При максимальній із досліджених температурі (673 К) і часі контакту (3.6 с) ступінь перетворення ЕБ ( $X_{EB}$ ) складає 53 %. При часі контакту 1.2 с і температурі 673 К  $X_{EB} = 5.0$  %. Каталізатор такого складу має досить високу селективність за СТ. Причому, при малому часі контакту (1.2 с) селективність зростає з підвищенням температури реакції. При більш тривалішому  $\tau_k = 3.6$  с  $S_{CT}$  спочатку зростає з підвищенням температури (від 613 до 643 К), а потім значно знижується. Очевидно, в таких умовах реакції відбуваються процеси розкладу СТ.

Каталітичні властивості молібден-фосфорного каталізатора, який, крім оксиду заліза містить також оксид вісмуту ( $K_6$ ) складу  $Fe_2P_1Vi_1Mo_{12}O_x$ , тобто, в порівнянні з попереднім контактом ( $K_5$ ), в ньому один атом  $Fe$  заміщений на атом  $Vi$ , наведені в таблиці. На відміну від попереднього, він дещо

активніший при температурах 613 — 643 К, особливо при тривалому часі контакту (3.6 с). Так, на попередньому контакті ( $K_5$ ) при 613 К і часі контакту  $\tau_k = 3.6$  с  $X_{EB} = 3.0$  %, а в присутності контакту з додатком Ві в цих же умовах  $X_{EB} = 23.0$  %. При 673 К вони мають приблизно однакову активність (за ступенем перетворення ЕБ). Якщо розрахувати швидкість реакції перетворення ЕБ, віднесено до питомої поверхні катализаторів, то очевидно, що на катализаторі, який не має Ві і має меншу питому поверхню  $S_p = 2.9$  м<sup>2</sup>/г в порівнянні з 4.7 м<sup>2</sup>/г на Ві-вмісному контакті, вона буде більшою на першому контакті. Таким чином, Ві в присутності фосфору дещо гальмує реакцію окислювального дегідрування ЕБ. Можливо, що в присутності молібденофосфорної ГПК хімічна сполука, яка містить атоми Fe, Ві і Мо, не утворюється або її утворюється менше, ніж у Fe–Ві–Мо–О катализаторі ( $K_4$ ).

Вплив збільшення концентрації Ві в катализаторі — 2 атоми Ві і один атом Fe (атомний склад  $FeP_1V_2Mo_{12}O_x$ ) наведено в таблиці (катализатор  $K_7$ ). Видно, що Ві гальмує реакцію окислювального дегідрування ЕБ. Якщо на катализаторі, який містить один атом Ві на 12 атомів Мо ( $K_6$ ) при температурі 703 К і  $\tau_k = 3.6$  с,  $X_{EB} = 82$  % (таблиця), то на катализаторі, який містить два атоми Ві на 12 атомів Мо ( $K_7$ ) в ідентичних умовах реакції,  $X_{EB} = 37$  %. Але селективність за СТ значно вища на катализаторі з більшим вмістом Ві. Так, максимальна селективність за СТ в присутності  $K_7$  складає 88 % (таблиця), а в присутності  $K_6$  — 73 %.

Нами досліджено також вплив оксиду телуру на каталітичні властивості катализатора складу  $FeTe_1V_2Mo_{12}O_x$  ( $K_8$ ). Каталітичні властивості цього катализатора наведені в таблиці. Видно, що катализатор такого складу має малу каталітичну активність в реакції окислювального дегідрування ЕБ до СТ. При найтривалішому з досліджених часів контакту (3.6 с) конверсія ЕБ при 703 К складає лише 5 %, але селективність за стиролом на цьому

контакті порівняно висока, при 643 К — 78 % і вона значно знижується з підвищенням температури реакції — при 703 К  $S_{CT} = 48$  %.

Таким чином, виконані дослідження показують, що із серії випробуваних Fe–Mo–O катализаторів реакції окислювального дегідрування ЕБ до СТ, промотованих домішками Ві, Р і Те, найкращим за виходом СТ є контакт складу Fe:Bi:Mo = 1:3:2, на якому в оптимальних умовах реакції (температура 643 К, час контакту — 3.6 с) ступінь перетворення ЕБ при його концентрації в повітрі 5 % (мол.), складає 87 %, а селективність за СТ — 94 %, вихід СТ на поданий ЕБ — 81.8 %. Продуктивність оптимального катализатора за стиролом становить 126 г/кг·год.

**РЕЗЮМЕ.** Исследованы каталитические свойства Fe–Mo–O<sub>x</sub>-содержащих катализаторов с различным соотношением активных компонентов и с добавлением окислов Bi, P и Te в реакции окислительного дегидрирования этилбензола в стирол. Определён оптимальный состав катализатора Fe:Bi:Mo = 1:3:2, а также оптимальные условия процесса — температура 643 К,  $\tau_k = 3.6$  с, при которых степень превращения этилбензола составляет 87 %, селективность образования стирола — 94 %.

**SUMMARY.** Catalytic properties of Fe–Mo–O<sub>x</sub>-catalysts with different ratio of active components and with dope of Bi, P, and Te oxides in reaction of oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene were investigated. It was found optimal composition of the catalyst Fe:Bi:Mo = 1:3:2 and optimal conditions of carrying out the process — temperature 643 K,  $\tau_k = 3.6$  sec, in which ethylbenzene conversion is 87 %, selectivity of styrene formation — 94 %.

1. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. -М.: Химия, 1988.
2. Алхазов Т. Г., Лисовский А. Е. Окислительное дегидрирование углеводородов. -М.: Химия, 1980.
3. Хотерман Т., Келкс Дж., Скляр А. В. и др. // Кинетика и катализ. -1976. -17. -Вып. 3. -С. 758—764.
4. Аджамов К. Ю. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Баку, ИНХП АН АзССР, 1981.
5. Жизневский В. М. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1982.
6. Староверова И. Н., Розентуллер Б. В., Кутырев М. Ю. // Кинетика и катализ. -1986. -27. -Вып. 3. -С. 698—702.

Державний університет "Львівська політехніка"

Надійшла 15.03.99

УДК 549.67 : 541.128.36

Л. К. Патриляк, Р. В. Ліхнівський, А. В. Кукушкіна, П. І. Бартош,  
В. Й. Випирайленко, К. І. Патриляк

## ДО ПИТАННЯ ПРО СТАБІЛЬНІСТЬ Н-ФОРМ ЦЕОЛІТІВ

Вивчено стабілізуючий вплив матриці на водневу форму цеоліту типу У. Показано, що за однакових умов декатайонування воднева форма на основі чистого цеоліту У по активності в модельній реакції крекінгу кумолу поступається формі НУ на основі цеоліту, синтезованого в каоліновій мікросфері способом "in situ", тобто безпосередньо з матричного матеріалу — каоліну, коли цеолітна фаза не втрачає генетичного зв'язку з матричною. Зроблено висновок, що спосіб "in situ" для одержання

© Л. К. Патриляк, Р. В. Ліхнівський, А. В. Кукушкіна, П. І. Бартош, В. Й. Випирайленко, К. І. Патриляк, 2000