

3. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963. -С. 46—308.
4. Бехтин А.Г. Минералогия. -М.: Гос. изд-во геологич. литературы. -1950. -С. 865—871.
5. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. -М.: Наука, 1987.
6. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. -К.: Наука, 1981.
7. Минералы: справочник. -М.: Наука, 1981. -Т. IV. -вып. 2. -С. 7—38.
8. Берри Л., Мейсон Б., Дитрих Р. Минералогия. -М.: Мир, 1987.
9. Булах А.Г. Минералогия с основами кристаллографии. -М.: Недра, 1989. -С. 239—252.
10. Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. Микро-структура глинистых пород. -М.: Недра, 1989.
11. Ферсман А.Е. Очерки по минералогии и геохимии. -М.: Наука, 1977.
12. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. -К.: Наук. думка, 1975.
13. Тарасевич Ю.И., Радул Н.М., Овчаренко Ф.Д. // Коллоидн. журн. -1968. -30, № 1. -С. 137—143.
14. Апов Н.В., Барбалат Ю.А., Гармаш А.В. и др. Основы аналитической химии. -Кн. 2: Методы химического анализа. -М.: Высш. шк., 2002.
15. Васильев Н.Г., Ускова Е.Т. // Коллоидн. журн. -1972. -34, № 2. -С. 176—179.
16. Белик В.В., Киенская К.И. Физическая и коллоидная химия. -С.-Пб.: Академия, 2005.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев
Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского,
Симферополь

Поступила 24.01.2005

УДК 541.128.13

В.М. Жизневський, В.В. Гуменецкий, О.О. Мацьків, І.Д. Іваськів

ОКИСНЮВАЛЬНИЙ АМОНОЛІЗ ПРОПІЛЕНУ НА ОКСИДНОМУ Fe–Te–Mo КАТАЛІЗАТОРІ, ПРОМОТОВАНОМУ ОКСИДАМИ НАТРІЮ ТА КАЛІЮ

Досліджено реакцію окиснювального амонілізу пропілену на Fe:Te:Mo (1:0.85:1) оксидному каталізаторі, промотованому оксидами Na та K, та її кінетичні закономірності на натрійвмісному контакті (Na:Mo=0.1). Встановлено вплив температури і часу контакту на конверсію олефіну та селективність за акролеїном і акрилонітрилом, а також вплив концентрації вихідних речовин на швидкість утворення продуктів. Запропоновано кінетичні рівняння, які задовільно описують залежність швидкості реакції від концентрації, розраховано константи рівнянь та визначено енергію активації реакцій утворення продуктів.

Відомо [1], що перспективним методом одержання ненасичених нітрилів — акрилонітрилу (АН) та метакрилонітрилу (МАН) — є окиснювальний амоніліз (ОАМ), відповідно, пропілену або ізобутилену. Багато робіт присвячено вибору каталізаторів та теоретичним дослідженням цих процесів. Першим промисловим каталізатором, запропонованим для ОАМ пропілену, був оксидний Ві–Мо–О_x контакт з добавкою Р₂О₅ [1], який використовується в промисловості в процесах парціального окиснення олефінів до ненасичених альдегідів, зокрема пропілену до акролеїну. Його каталітичні властивості в названих процесах були значно покращені добавкою інших оксидів, наприклад заліза або телуру. Ефективними каталізаторами реакції ОАМ наведених вище олефінів є також складні Мо- або Sb-вмісні каталітичні системи з домішками різних промоторів та мо-

дифікаторів [2, 3]. Ці каталітичні системи ефективні як в процесах ОАМ, так і парціального окиснення пропілену або ізобутилену. Fe:Te:Mo (1:0.85:1) оксидний каталізатор також є ефективним в реакціях парціального окиснення олефінів [4], а також в реакції ОАМ ізобутилену [5]. Промотування цього каталізатора невеликими домішками лужних елементів, особливо Na або K, значно покращують його каталітичні властивості в цих процесах. На нашу думку, доцільно вивчити каталітичні властивості промотованих Na та K каталізаторів в реакції ОАМ пропілену та кінетичні закономірності цього процесу на кращому каталізаторі, що і є метою нашої роботи.

У роботі використовували проточний диференціальний реактор повного змішування [6] з імпульсною подачею реакційної суміші. Методика приготування Fe–Te–Mo–O каталізатора і хрома-

© В.М. Жизневський, В.В. Гуменецкий, О.О. Мацьків, І.Д. Іваськів, 2006

тографічного аналізу продуктів реакції наведено в роботі [7]. Кінетичні закономірності реакції ОАМ пропілену на Fe–Te–Mo–O каталізаторі, промотованому Na, вивчали в диференціальному реакторі Корнейчука [8]. Границі зміни концентрації реагентів і продуктів реакції наведені в табл. 1.

У роботі [5] встановлено, що промотування Fe–Te–Mo–O каталізатора невеликими домішками лужних або лужно-земельних елементів значно покращують його каталітичні властивості в реакції ОАМ ізобутилену. Нами було припущено, що каталізатори, промотовані лужними елементами, які найбільш ефективні в реакції ОАМ ізобутилену (відношення Na:Mo=0.1 та K:Mo=0.1), будуть кращими в реакції ОАМ пропілену, вони і були використані в наших дослідженнях.

Результати досліджень впливу температури і часу контакту на поданому вище складі каталізаторів, промотованих Na і K, в реакції ОАМ пропілену наведені на рисунку, а результати кінетичних досліджень цього процесу на кращому за виходом АН каталізаторі, промотованому Na, — в табл. 1.

З наведених на рисунку результатів досліджень видно, що каталізатор, промотований Na, є дещо більш активним і селективним за АН у

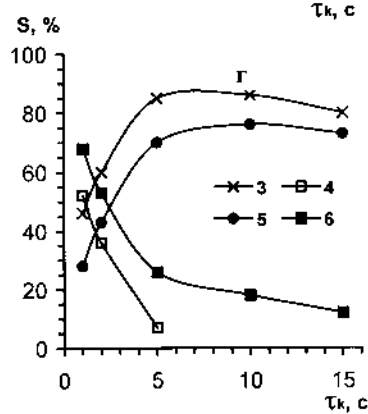
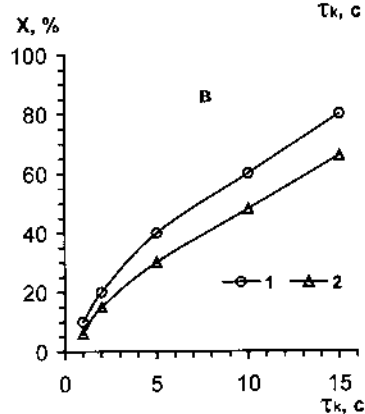
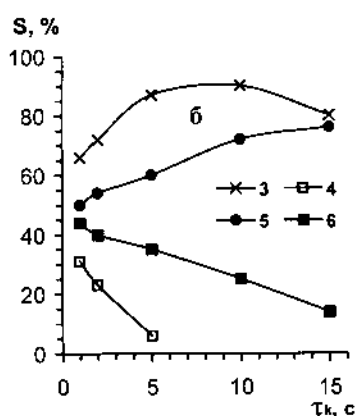
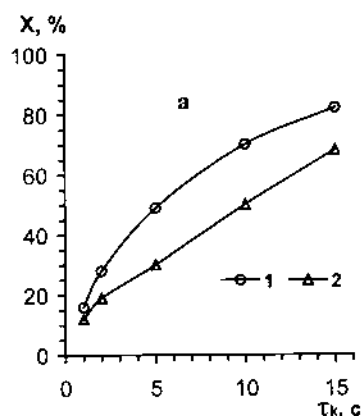
порівнянні з калійвмісним контактом. Так, при 673 К і $\tau_k=15$ с конверсія пропілену на першому із названих каталізаторів складає 83 %, а на другому — 80 %. Максимальна селективність за АН на промотованому Na контакт становить 90 %, а на калійвмісному — 86 %. Та ці розбіжності є незначними і знаходяться в межах похибки експерименту. Крім того, варто відзначити, що досліджені каталізатори є значно менш активними в реакції ОАМ пропілену в порівнянні з цією ж реакцією перетворення ізобутилену. Так, у випадку окиснення ізобутилену, з концентрацією олефіну і кисню такою ж, що і при ОАМ пропілену, відбувається практично повна конверсія ізобутилену (99 %) на каталізаторі, промотованому калієм, при 643 К і $\tau_k=2.4$ с [5]. При окисненні пропілену на каталізаторі аналогічного складу, при 643 К і часі контакту у два рази тривалішому (5 с), конверсія олефіну досягає 30 % (рисунок, в, з). Необхідно також відзначити, що для процесу ОАМ ізобутилену кращим за виходом МАН був каталізатор, промотований калієм [5], у порівнянні з натрійвмісним.

Із рисунку видно, що з підвищенням температури селективність за АН на обох каталізаторах підвищується. Зростає вона також і зі збільшенням часу контакту до 10 с за рахунок перетворення акролеїну в АН. Ми припускаємо, що

Т а б л и ц я 1

Кінетика окиснювального амонілізу пропілену на Fe–Te–Mo–O_x каталізаторі, промотованому Na (Na:Mo=0.1) (T=653 К, m_k=2 г, V_{имп}=1 см³, V_п=0.83 см³/с, питома поверхня K_T=1.9 м²/г)

Стационарні концентрації C _i ·10 ³ , моль/дм ³						W·10 ⁸ , моль/м ²			X _{C₃H₆}	S _{Акp}	S _{АН}
O ₂	C ₃ H ₆	NH ₃	Акролеїн	АН	CO ₂	Акролеїн	АН	CO ₂		%	
12.70	8.00	1.60	0.66	0.43	0.14	5.70	5.10	1.70	12	58	38
12.70	8.00	4.00	0.40	0.66	0.14	4.60	7.80	1.70	12	36	59
12.80	8.10	8.50	0.16	0.74	0.16	1.90	8.80	1.90	10	17	77
12.80	8.20	12.90	0.08	0.81	0.16	1.00	9.60	1.90	10	9	85
12.90	8.30	22.00	0.03	0.85	0.13	0.40	10.00	1.50	10	3	92
12.70	21.20	6.80	0.44	1.40	0.28	5.30	17.00	3.30	8	22	73
12.70	12.70	8.20	0.22	1.04	0.19	2.60	12.50	2.30	9	16	79
12.70	8.00	8.40	0.13	0.78	0.13	1.60	9.30	1.60	10	14	81
12.70	4.00	8.70	0.05	0.40	0.08	0.60	4.80	0.90	11	10	84
12.70	2.00	8.80	0.03	0.22	0.05	0.40	2.60	0.60	12	12	81
25.20	8.00	8.00	0.18	0.79	0.24	2.10	9.40	2.90	12	17	75
16.70	8.00	8.00	0.17	0.78	0.17	2.00	9.20	2.00	11	17	77
8.50	8.00	8.00	0.17	0.78	0.09	2.00	9.20	1.10	10	17	78
4.00	8.00	8.00	0.17	0.79	0.05	2.00	9.40	0.60	10	17	81
1.60	8.00	8.00	0.17	0.79	0.03	2.00	9.40	0.30	10	17	82



Вплив температури і часу контакту на конверсію (X) олефіну (1, 2) та селективність (S) за акролеїном (4, 6) та акрилонітрилом (3, 5) відповідно при 673 і 643 K на каталізаторі, промотованому Na ($\text{Na}/\text{Mo} = 0.1$) (а, б) та K ($\text{K}/\text{Mo} = 0.1$) (в, г). Проточна установка — диференціальний реактор повного змішування з імпульсною подачею реакційної суміші складу (% мол.): пропілен — 2, O_2 — 5, NH_3 — 3, решта — до 100 % He. $V_{\text{имп}} = 6.2 \text{ cm}^3$, $W_{\text{об}} = 0.62 \text{ c}^{-1}$.

АН може утворюватися як із пропілену через π -алільний радикал, так і з акролеїну при їх взаємодії з NH_3 . Утворення АН з акролеїну в присутності NH_3 було підтверджено додатковими дослідженнями в умовах, однакових з умовами процесу ОАМ пропілену. Мінімальна концентрація альдегіду спостерігається при максимальній селективності за АН. Із зростанням $\tau_k > 10 \text{ c}$ відбувається перетворення АН у продукти глибокого окиснення.

Максимальний вихід АН на обох каталізаторах отримано при 673 K і $\tau_k = 15 \text{ c}$ (на каталізаторі, промотованому натрієм, вихід становить 68.9 %), а максимальна селективність за АН спостерігається при 673 K і $\tau_k = 10 \text{ c}$. Оскільки селективність при $\tau_k = 10 \text{ c}$ зростає з підвищенням температури, було досліджено процес на каталізаторі, промотованому натрієм, при 703 K і $\tau_k = 10 \text{ c}$. Із чотирьох дослідів середнє значення складає $X =$

$= 95 \%$, $S_{\text{АН}} = 82 \%$, вихід АН = 77.9 %, $\text{CO} + \text{CO}_2 = 18 \%$. Видно, що при вказаних вище умовах вихід АН є більшим, ніж при 673 K і $\tau_k = 15 \text{ c}$. На каталізаторі, промотованому калієм, вихід продуктів глибокого окиснення досягає 30 %. Тобто для цього каталізатора такі умови процесу не придатні. Отже, оптимальним каталізатором ОАМ пропілену є контакт, промотований натрієм, з відношенням $\text{Na}:\text{Mo} = 0.1$; а оптимальні умови процесу — температура 703 K, $\tau_k = 10 \text{ c}$. В цих умовах можна отримати вихід АН 77.9 % на поданий пропілен (конверсія пропілену 95 %, селективність за АН — 82 %).

Результати кінетичних досліджень процесу на оптимальному каталізаторі ($\text{Na}:\text{Mo} = 0.1$) наведені в табл. 1.

При побудові кінетичних залежностей швидкості реакцій від концентрації реагентів передбачали, що реакція утворення акролеїну на $\text{Fe}-\text{Te}-\text{Mo}-\text{O}_x$ каталізаторі відбувається за окисно-відновним механізмом [4], що є характерним і для інших окисних каталізаторів. Тоді її швидкість можна описати рівнянням [9]:

$$W_1 = k_1 [C_3H_6]^\theta, \quad (1)$$

де θ — ступінь покриття поверхні киснем.

З отриманих результатів (табл. 1) видно, що в дослідженому інтервалі концентрації реагентів швидкість цієї реакції не залежить від концентрації O_2 . Отже, можна вважати, що в цих умовах $\theta = 1$. Незалежність швидкості реакції утворення акролеїну від концентрації кисню є характерною також і для $\text{Vi}-\text{Mo}-\text{O}$ системи [1]. Передбачається, що лімітуючою стадією реакцій парціального окиснення та ОАМ є стадія утворення π -алільного радикалу, який згідно з роботами Борескова Г.К., Гельбштейна А.І., Haber J. та ін., утворюється на Vi^{3+} , а згідно з іншими роботами [9] — на Mo^{6+} .

Із табл. 1 видно, що реакція утворення акролеїну гальмується NH_3 . Тоді, враховуючи гальмування, швидкість цієї реакції можна описати рівнянням:

$$W_i = \frac{k_1[C_3H_6]}{1 + b_1[NH_3]}, \quad (2)$$

де b_1 — адсорбційний коефіцієнт.

У випадку системи $Te-Mo-O_x$, яка входить і в склад дослідженого нами каталізатора, передбачається, що утворення π -алільного радикалу відбувається на Te^{4+} і ця стадія для ОАМ пропілену є лімітуючою [11]. Потім цей радикал реагує з іміно-радикалом $:NH$, який утворюється після хемосорбції NH_3 на Mo^{6+} . В кінцевому результаті утворюється АН [1, 9]. У випадку окиснювального амонілізу пропілену на дослідженому нами каталізаторі швидкість реакції утворення АН також не залежить від концентрації O_2 (табл. 1), а залежить від концентрації NH_3 . Тоді швидкість реакції утворення АН можна описати рівнянням:

$$W_2 = k_2[C_3H_6] \cdot \theta_{NH_3}, \quad (3)$$

де θ_{NH_3} — ступінь покриття поверхні каталізатора NH_3 , який можна визначити із рівняння:

$$\theta_{NH_3} = \frac{k_3[NH_3]}{k_2[C_3H_6] + k_3[NH_3]}. \quad (4)$$

Тоді

$$W_2 = \frac{k_2 [C_3H_6] \cdot k_3 [NH_3]}{k_2 [C_3H_6] + k_3 [NH_3]}. \quad (5)$$

Для реакції утворення CO_2 вважали, що вона відбувається між хемосорбованим вуглеводнем та киснем газової фази. У цьому випадку її швидкість можна описати рівнянням [10]:

$$W_3 = \frac{k_4 b_2 [R] [O_2]}{1 + b_2 [R]}, \quad (6)$$

де $[R]$ — сума концентрацій пропілену, акролеїну і АН.

Автори праці [11] вважають, що TeO_2 у $Te-Mo-O_x$ каталізаторі послаблює енергію зв'язку кисню з Mo^{5+} , а в роботі [4] визначена роль окремих компонентів системи $Fe-Te-Mo-O_x$ в реакції окиснення пропілену та ізобутилену. Методами хемосорбції ізобутилену та відновлення останнім індивідуальних оксидів, бінарних та $Fe-Te-Mo-O_x$ систем підтверджено наше передбачення, що олефін хемосорбується на Te^{4+} з утворенням алільного радикалу, Mo^{6+} передає кисень утвореному радикалу, а катіон Fe^{3+} приймає участь в стадії реокиснення Mo^{5+} до Mo^{6+} . Активною фазою цього контакту є потрійна сполука типу $Fe_2Te_yMo_{12-y}O_x$, яка утворюється при невеликому відновленні вихідного каталізатора. Потрійна сполука є сіллю Fe^{3+} телуромолібденової гетерополикислоти. Катіон Fe^{3+} , крім реокиснення Mo^{5+} до Mo^{6+} , ще приймає участь у стадії активації кисню, а Te^{4+} полегшує стадію відновлення Mo^{6+} до Mo^{5+} , тому що системи $Te-Mo-O_x$ і $Fe-Te-Mo-O_x$ відновлюються з більшою швидкістю, ніж $Te-Mo-O_x$ та MoO_3 .

Статичною обробкою результатів кінетичних досліджень отримані константи рівнянь швидкостей при різних температурах (табл. 2) та розраховані енергії активації графічною побудовою залежності:

$$\ln k_i(b_i) \sim f(1/T).$$

Результати досліджень показують, що $Fe-Te-Mo-O_x$ каталізатори, промотовані оксидами Na_2O або K_2O , можна використати для одержання акрилонітрилу газофазним окиснювальним амонізом пропілену. Кращим за виходом цільо-

Т а б л и ц я 2

Вплив температури на процес окиснювального амонілізу пропілену на $Fe-Te-Mo-O_x$ каталізаторі, промотованому Na ($Na/Mo = 0.1$; концентрація реагентів ($C_0 \cdot 10^{-3}$, моль/дм³): пропілен — 8.9; O_2 — 18.0; NH_3 — 8.9)

T_p, K	$W \cdot 10^8$, моль/м ² ·с			Константи швидкостей					
				Акролеїн		АН		CO_2	
	Акролеїн	АН	CO_2	$k_1 \cdot 10^5$, дм ³ /м ² ·с	b_1 , дм ³ /моль	$k_2 \cdot 10^5$	$k_3 \cdot 10^5$	$k_4 \cdot 10^5$, дм ³ /м ² ·с	b_2 , дм ³ /моль
613	0.26	2.40	1.10	0.56	1090	0.60	3.60	1.34	33
633	0.80	4.30	2.00	1.00	1310	0.90	4.80	2.60	39
653	2.50	7.30	3.30	2.70	1560	1.30	6.10	5.00	45
673	8.50	12.00	5.70	5.80	1830	1.80	7.50	9.10	52
	$E_{актив} (\pm 5кДж/моль)$			130	29	63	42	109	25

вого продукту є каталізатор, промотований натрієм, на якому при 703 К і $\tau_k=10$ с вихід нітрилу у досліджених умовах складає 77.9 %, конверсія олефіну — 95 %, селективність за акрилонітрилом — 82 %. Встановлено, що швидкість реакцій утворення акролеїну та акрилонітрилу не залежить від концентрації O_2 . Реакція утворення акролеїну гальмується, а нітрилу прискорюється NH_3 . Всі реакції утворення продуктів мають перший порядок за пропіленом, а реакція утворення CO_2 залежить також від концентрації продуктів парціального окиснення і від кисню. Розраховані константи рівнянь і енергії активації реакцій.

РЕЗЮМЕ. Исследована реакция окислительного аммонолиза пропилена на Fe:Te:Mo (1:0.85:1) оксидном катализаторе, промотированном оксидами Na и K, и ее кинетические закономерности на натрийсодержащем контакте (Na:Mo=0.1). Установлено влияние температуры и времени контакта на конверсию олефина и селективность по акролеину и акрилонитрилу, а также влияние концентрации исходных веществ на скорость образования продуктов. Предложены кинетические уравнения, которые удовлетворительно описывают зависимость скорости реакции от концентрации, рассчитаны константы уравнений и определены энергии активации реакций образования продуктов.

SUMMARY. The reaction of propylene oxidative ammonolysis over the Fe:Te:Mo (1:0.85:1) oxide catalyst promoted with Na and K oxides has been studied. The kinetic regularities of such reaction have been examined

over sodium-containing contact (Na:Mo=0.1). The effect of temperature and contact time on the olefin conversion and selectivity by acrolein and acrylonitrile together with effect of concentration of initial substances on the rate of formed products have been established. Kinetic equations describing the dependence of reaction rate on the concentration have been proposed. Reaction constants have been calculated. Activation energies of the reactions have been determined.

1. Лебедев Н.А. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. -М.: Химия, 1988.
2. Birington J.D., Kartisek C.T., Grasselli R.K. // J. Catalysts. -1984. -**87**, № 2. -P. 263—280.
3. Гельштейн А.И., Строева С.С., Кулькова Н.В. и др. // Нефтехимия. -1964. -**4**, № 6. -С. 906—915.
4. Жизневский В.М. Автореф. ... дис. докт. хим. наук. -М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1982.
5. Жизневский В.М., Роксана М.И., Кожарский В.А., Кучер Р.В. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1991.-№ 3. -С. 118—131.
6. Ичукин В.П., Веньяминов С.А. // Кинетика и катализ. -1971. -**12**. -С. 533—535.
7. Жизневский В.М., Гуменецкий В.В., Бажан Л.В., Майкова С.В. // Журн. физ. химии. -2001. -**75**, № 10. -С. 1782—1786.
8. Корнейчук Г.П. // Катализ и катализаторы. -1968. -№ 4. -С. 151—153.
9. Садовский А.Г., Гельштейн А.И. // Проблемы кинетики и катализа. -1985. -№ 19. -С. 119—131.
10. Бремер Г., Вендландт К.-П. Введение в гетерогенный катализ. -М.: Мир, 1981.
11. Bart J.C.J., Giordano N. // J. Catalysts. -1980. -**64**. -№ 2. -P. 356—370.

Національний університет "Львівська політехніка"

Надійшла 15.12.2004