

## Влияние ионов стронция и бария на каталитические свойства Fe-Te-Mo-O-катализатора в реакции окислительного аммонолиза изобутилена

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

*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 изучено влияние ионов стронция и бария на каталитические свойства Fe-Te-Mo-O-катализатора окислительного аммонолиза изобутилена. Определен оптимальный по выходу метакрилонитрила состав катализатора и оптимальные условия процесса.

Нитрилы акриловой и метакриловой кислот являются ценными мономерами химической промышленности. На их основе получают полимерные волокна и смолы, морозостойкие нитрильные каучуки, присадки к маслам, акриловую или метакриловую кислоты и другие продукты [1]. Наиболее рациональным методом их получения является окислительный аммонолиз пропилена или изобутилена в присутствии соответствующих оксидных катализаторов [1, 2].

Известно, что многие катализаторы, активные в реакции парциального окисления олефинов, проявляют высокую активность и в реакциях окислительного аммонолиза [2]. Fe:Te:Mo (1:0,85:1)-оксидный катализатор имеет высокие активность и селективность в реакциях окисления изобутилена в метакролеин и окислительного дегидрирования бутенов в дивинил. Поэтому мы опробовали его в реакции окислительного аммонолиза изобутилена. Установлено, что при температуре 643 К, концентрации изобутилена мол. долей 2 % и двукратном к олефину избытке аммиака и кислорода степень превращения изобутилена при времени контакта 3,6 с составляет 95 %, селективность по метакрилонитрилу – 50 %, по метакролеину – 30 %. Такая эффективность недостаточна, так как в литературе описаны [2] более активные и селективные контакты. Основным недостатком катализатора является наличие в продуктах реакции значительного количества непрореагировавшего метакролеина, а также высокий выход продуктов полного окисления (до 20 %). Известно [3–5], что в реакциях окисления органических веществ основного характера (олефины, альдегиды и др.) важную роль играют кислотные центры поверхности катализатора, на которой хемосорбируются и активируются субстраты основной природы. При этом в зависимости от силы кислотных центров может осуществляться как необратимая (прочная), так и обратимая формы хемосорбции. Как показано в работах [1, 6, 7], из необратимой формы образуются продукты деструктивного и полного окисления. Парциальное окисление идет,

как правило, на центрах средней силы. Для блокировки сильных кислотных центров и увеличения селективности катализаторов окисления в их состав вводят небольшие добавки щелочных и щелочноземельных элементов. Изучено [8] влияние щелочных и щелочноземельных катионов на каталитические свойства Fe-Te-Mo-O-катализатора окисления изобутилена в метакролеин. Установлено, что эти промотирующие добавки повышают не только селективность, но и активность исходного катализатора. Увеличение активности связано с тем, что промотеры значительно повышают подвижность кислорода поверхности. Лучшие результаты получены в случае применения щелочноземельных катионов, так как щелочные добавки существенно блокируют и активные центры парциального окисления.

В связи с этим, по нашему мнению, целесообразно исследовать влияние щелочноземельных промотеров на каталитические свойства Fe-Te-Mo-O-катализатора в реакции окислительного аммонолиза изобутилена. В представленной работе изучено влияние катионов стронция и бария.

Катализаторы готовили по методике [9]. К раствору основных компонентов добавляли рассчитанное количество раствора (мас. доля 2 %) нитрата Sr или Ba. Удельную поверхность катализаторов до их активации и после работы определяли хроматографическим методом по тепловой десорбции аргона [10]. Катализаторы исследовали в проточной импульсной установке в интервале температур 583–643 К и объемных скоростей ( $V_{п}/V_{кат}$ ) 0,28–3,36 с<sup>-1</sup> (при времени контакта в пределах 3,6–0,3 с), под которым мы понимаем условное время контакта  $\tau_{к} = 1/V_{об}$  или  $V_{кат}/V_{п}$ . Так как скорость потока ( $V_{п}$ ) в импульсной хроматографической установке характеризуется скоростью потока газаносителя, которая была постоянной (0,56 см<sup>3</sup>/с), то изменение объемной скорости ( $V_{об}$ ) или времени контакта ( $\tau_{к}$ ) осуществляли путем изменения объема катализатора. Применяли методику хроматографического анализа исходных реагентов и продуктов реакции с исполь-

зованием двух детекторов – катарометра и ПИД [11]. В импульсной системе исследовали образцы катализаторов после их обработки в обычном проточном реакторе с постоянной подачей реакционной смеси того же состава, который использовался и при определении каталитических свойств в импульсном реакторе (мол. доля, %): изобутилен – 2,  $\text{NH}_3$  – 3,  $\text{O}_2$  – 5 в гелии. Активацию катализатора проводили 4–6 ч до достижения постоянной активности. Для предотвращения изменения свойств катализаторов между импульсами они обрабатывались реакционной смесью вышеуказанного состава с постоянной подачей последней.

Таблица 1. Состав, удельная поверхность катализаторов и их каталитические свойства при температуре 643 К и времени контакта 2,4 с (другие условия см. на рис. 1)

Номер катализатора	Состав катализатора Me/Mo	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$		$\alpha_{iC_4H_8}$ , %	Селективность, %		Выход МАН, %
		до работы	после работы		МА	МАН	
Sr/Mo							
1	0,01	5,5	1,7	98,0	35	58	57
2	0,02	5,4	1,5	99,0	22	68	67
3	0,05	4,8	1,6	99,0	25	67	66
4	0,1	7,2	1,4	99,0	3	87	86
5	0,5	6,9	1,4	99,0	5	82	81
Ba/Mo							
6	0,01	3,0	0,5	94,0	39	58	55
7	0,02	9,0	0,5	98,0	7,0	85	83
8	0,05	4,0	1,6	99,2	5,0	89	88
9	0,1	6,6	1,3	99,7	6,0	90	90
10	0,5	5,9	1,4	98,0	4,0	90	88

Примечание.  $\alpha_{iC_4H_8}$  – конверсия изобутилена. Здесь и в табл. 2: МА – метакролеин, МАН – метакрилонитрил.

Состав катализаторов, их удельная поверхность и каталитические свойства при температуре 643 К и времени контакта 2,4 с приведены в табл. 1. Из нее видно, что добавление стронция мало влияет на удельную поверхность катализатора, однако с повышением концентрации промотора наблюдается некоторая тенденция ее увеличения при использовании свежих катализаторов и ее снижения при отработанных. Добавление бария более существенно влияет на удельную поверхность, хотя в этом случае с увеличением его концентрации наблюдается обратная зависимость: у не разработанных катализаторов удельная поверхность снижается, а у разработанных повышается. Анализ каталитических свойств катализаторов, приведенных в табл. 1, показывает, что оптимальными по выходу метакрилонитрила являются контакты с соотношением Me/Mo = 0,1. Более высокий его выход (90 %) получен на катализаторе, промотированном барием. На стронций-промотированном катализаторе выход целевого продукта составляет 86 %. Видно, что в условиях приведенных в табл.1, степень превращения изобутилена

очень высокая, на оптимальном катализаторе, промотированном барием, она приближается к 100 %. С увеличением концентрации промотора до оптимального состояния селективность по метакролеину снижается, а по метакрилонитрилу – растет. Следовательно, можно предположить, что метакролеин является промежуточным продуктом образования метакрилонитрила.

Влияние концентрации промотора на каталитические свойства катализаторов в более “мягких” условиях (613 К, время контакта – 0,6 с), когда конверсия олефина не очень высокая, приведено на рис. 1. В этих условиях тоже наблюдается максимальная конверсия при соотношении Me/Mo = 0,1, причем более активным является катализатор с добавкой стронция. При дальнейшем увеличении концентрации промотора (Me/Mo = 0,5) конверсия значительно снижается (на промотированном Ba-катализаторе – с 72 до 60 %). В этих условиях (рис. 1) так же, как и в более “жестких” (табл. 1), селективность по нитрилу увеличивается, а по альдегиду снижается с увеличением концентрации промотора. Причем более высокая селективность по нитрилу наблюдается на катализаторах, промотированных барием.

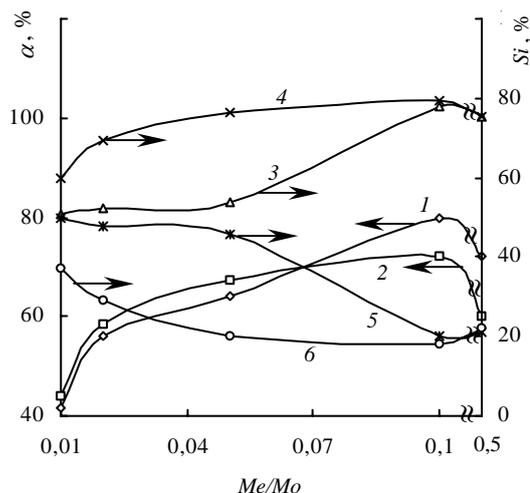
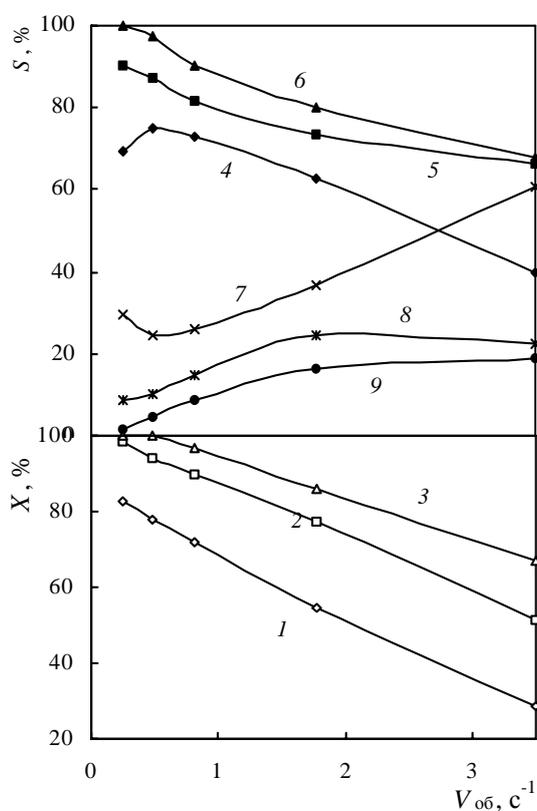


Рис. 1. Влияние соотношения Me/Mo на каталитические свойства Fe-Te-Mo-O-катализатора в реакции окислительного аммонолиза изобутилена. Условия – температура 613 К, время контакта 0,6 с: 1,2 – конверсия ( $\alpha$ ); 3,4 – селективность по метакрилонитрилу; 5,6 – селективность по метакролеину; 1,3,5 – влияние стронция; 2,4,6 – влияние бария. Здесь и на рис. 2–4: состав реакционной смеси (мол. доли, %): изобутилена – 2,  $\text{NH}_3$  – 3,  $\text{O}_2$  – 5 в гелии; импульсная установка, объем импульса  $6,2 \text{ см}^3$ , скорость потока  $0,56 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$

Таким образом, можно сделать вывод, что чем больший размер катиона и выше основность промотора, тем более селективен катализатор по нитрилу. В то же время, чем выше электроотрицательность или потенциал ионизации катиона, тем активнее промотиро-

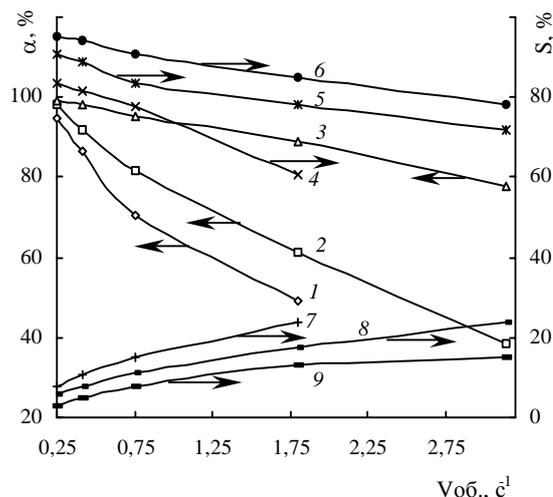
ванный катализатор, что согласуется с результатами, полученными в работе [12].

Влияние температуры и объемной скорости на конверсию изобутилена и селективность по продуктам парциального окисления в присутствии оптимального катализатора, промотированного стронцием ( $Sr/Mo = 0,1$ ), представлено на рис. 2. Видно, что конверсия (до 90 %) линейно возрастает с уменьшением объемной скорости, селективность по метакрилонитрилу при этом увеличивается, а по метакролеину – снижается, что также подтверждает высказанное выше предположение о последовательном образовании нитрила из альдегида. Об этом свидетельствует также увеличение селективности по метакрилонитрилу с повышением температуры реакции.



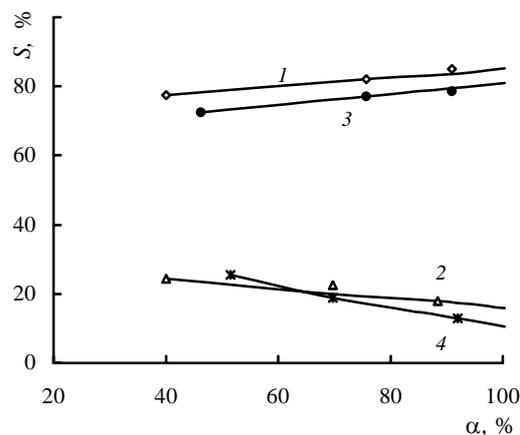
**Рис. 2.** Влияние температуры и объемной скорости на конверсию изобутилена (1–3), селективность по метакрилонитрилу (4–6) и по метакролеину (7–9) на оптимальном катализаторе, промотированном стронцием ( $Sr/Mo = 0,1$ ): 1, 4, 7 – 583 К; 2, 5, 8 – 613 К; 3, 6, 9 – 643 К

На рис. 3 приведена зависимость, аналогичная таковой, полученной на оптимальном катализаторе, промотированном Ва ( $Va/Mo = 0,1$ ) (рис. 2). В этом случае до 95 % конверсии также наблюдается линейная зависимость степени превращения от объемной скорости. При температуре 583 К и объемной скорости выше  $2,5 \text{ с}^{-1}$  реакция не протекает. Зависимость селективности по альдегиду и нитрилу от температуры и объемной скорости аналогична зависимости для катализатора, промотированного стронцием.



**Рис. 3.** Влияние температуры и объемной скорости на конверсию изобутилена (1–3), селективность по метакрилонитрилу (4–6) и по метакролеину (7–9) на катализаторе, промотированном барием ( $Va/Mo = 0,1$ ): 1, 4, 7 – 583 К; 2, 5, 8 – 613 К; 3, 6, 9 – 643 К

Зависимость селективности по продуктам парциального окисления от степени превращения олефина при 613 К на оптимальных по составу катализаторах представлена на рис. 4. Видно, что на вышеуказанных катализаторах селективность по нитрилу возрастает, а по альдегиду снижается с увеличением конверсии. Значительного снижения селективности при конверсии, близкой к 100 %, не наблюдается. Вследствие этого можно предположить, что  $NH_3$  в реакционной смеси предотвращает доокисление нитрила и альдегида. Очевидно, что это связано с блокировкой сильных кислотных центров необратимой хемосорбцией этих продуктов на поверхности катализаторов.



**Рис. 4.** Зависимость селективности по метакрилонитрилу (1, 3) и метакролеину (2, 4) от степени превращения изобутилена: 1, 2 – катализатор промотирован стронцием ( $Sr/Mo = 0,1$ ); 3, 4 – барием

Для подтверждения предположения об образовании нитрила из альдегида исследован окислительный ам-

монолиз изобутилена и метакролеина, а также окисление изобутилена в метакролеин на оптимальном катализаторе, промотированном стронцием (табл. 2). Видно, что при наличии  $\text{NH}_3$  и  $\text{O}_2$  метакролеин образует метакрилонитрил, причем брутто-скорость этого процесса и скорость образования нитрила значительно выше, чем при окислительном аммонолизе изобутилена. Сравнение брутто-скоростей окисления изобутилена и его окислительного аммонолиза показывает, что  $\text{NH}_3$  существенно тормозит реакцию окисления и повышает суммарную селективность по продуктам парциального окисления. Это подтверждается также и опытами, выполненными нами при значительном избытке кислорода. Так, при окислении изобутилена (мол. доли 5 %) в воздухе при температуре 613 К и времени контакта 2,4 с степень превращения олефина составила 95 %, а при подаче в эту смесь в этих же условиях мол. долей 5 %  $\text{NH}_3$  – 76,7 %. При более низкой температуре 583 К торможение было еще существеннее – конверсия равна 88,7 и 40,4 % соответственно.

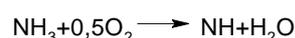
Таблица 2. Окисление изобутилена и окислительный аммонолиз изобутилена и метакролеина на Fe-Te-Mo-O-катализаторе, промотированном стронцием (Sr/Mo = 0,1). Импульсная установка, объем импульса 6,2 см<sup>3</sup>, объемная скорость 0,8 с<sup>-1</sup>, 613 К, состав смеси (мол. доля, %): изобутилен или метакролеин – 2;  $\text{NH}_3$  – 3,  $\text{O}_2$  – 5 в He

Реагент	$\alpha$ , %	Селективность, %		$W \cdot 10^3$ , моль/(дм <sup>3</sup> ·с)		
		МА	МАН	МА	МАН	$\text{C}_4\text{H}_8$
МА+	75,0	–	96,0	1,5	1,4	–
$\text{NH}_3+\text{O}_2$						
$i\text{C}_4\text{H}_8+$	61,0	5,0	85,0	0,06	1,0	1,2
$\text{NH}_3+\text{O}_2$						
$i\text{C}_4\text{H}_8+\text{O}_2$	71,0	85,0	–	1,2	–	1,4

Примечание: Для смеси МА+  $\text{NH}_3+\text{O}_2$ ,  $W_{\text{МА}}$  – скорость расходования метакролеина.

Исследования показали, что небольшие промотирующие добавки щелочноземельных катионов повышают селективность и активность Fe-Te-Mo-O-катализатора в реакции окислительного аммонолиза изобутилена в метакрилонитрил. Повышение активности, вероятно, можно объяснить тем, что, как предполагается в работе [13], добавление к катализатору электронодонорных промоторов вызывает стабилизацию поверхностного комплекса и способствует активации молекулы углеводорода. Кроме того, небольшие добавки щелочноземельных катионов к Fe-Te-Mo-O-катализатору окисления изобутилена в метакролеин повышают подвижность поверхностного кислорода катализатора [8], а так как лимитирующей стадией этого процесса является стадия реокисления катализатора [3], то увеличивается и скорость реакции. Повышение селективности процесса связано с блокировкой сильных кислотных центров поверхности катализатора, на которых происходит прочная деструктивная хемо-

сорбция как органических молекул, так и подаваемого  $\text{NH}_3$ . Разложение  $\text{NH}_3$  на поверхности катализатора подтверждается тем, что при подаче на свежеприготовленный катализатор реакционной смеси в первых импульсах образуется значительное количество азота [13], а селективность по нитрилу очень низкая, она возрастает с увеличением количества импульсов. Реакция образования нитрила в основном протекает по последовательному механизму с промежуточным образованием метакролеина, возможно образование нитрила и по параллельному пути – взаимодействием  $\pi$ -аллильного радикала с группой  $> \text{NH}$ , которая образуется при частичном окислении  $\text{NH}_3$  [14]:



Таким образом, исследования показали, что небольшие промотирующие добавки щелочноземельных катионов повышают селективность и активность Fe-Te-Mo-O-катализатора в реакции окислительного аммонолиза изобутилена в метакрилонитрил. Повышение активности можно пояснить тем, что добавление к катализатору электронодонорных промоторов вызывает стабилизацию поверхностного комплекса и способствует активации молекулы углеводорода. Кроме того, небольшие добавки щелочноземельных катионов к Fe-Te-Mo-O-катализатору окисления изобутилена в метакролеин повышают подвижность поверхностного кислорода катализатора. Реакция образования нитрила в основном протекает по параллельному механизму с промежуточным образованием метакролеина.

## Литература

1. Лебедев Н.Н., *Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза*, Москва, Химия, 1988.
2. Seeboth H., Freiberg J., Lücke B., *Chem. Techn. (DDR)*, 1978, **30** (9), 465.
3. Жизневский В.М., Дис... д-ра хим. наук, Москва, 1982.
4. Борсков Г.К., *Кинетика и катализ*, 1970, **11** (1), 5.
5. Ai M., Секубай, *Shokubai Catalys.*, 1976, **18** (2), 17.
6. Ростеванов Е.Г., Анненкова И.Б., Лемберанский Р.А., Алхазов Т.Г., *Журн. физ. химии*, 1979, **52** (11), 2878.
7. Михальченко В.Г., Соколовский В.Д., Филиппова А.А., *Кинетика и катализ*, 1973, **14** (5), 1253.
8. Двонцова Э., Дис... канд. хим. наук., Львов, 1988.
9. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Голопко Д.К., *Журн. прикл. химии*, 1971, **44** (4), 846.
10. *Проблемы теории и практики исследований в области катализа*, Киев, Наук. думка., 1973.
11. Жизневский В.М., Гуменецкий В.В., Бажан Л.В., *Журн. физ. химии*, 1999, **73**, 1366.

12. Хабер Е., *Кинетика и катализ*, 1980, **21** (1), 123.  
13. Роксана М.И., Дис...канд. хим. наук, Львов, 1991.

14. Ghenasia E., Germain J.-E., *Bull. Soc.Chim. France*, 1975, **3** (4), 731.

*Поступила в редакцию 11 сентября 2001 г.*

## **Вплив іонів стронцію і барію на каталітичні властивості Fe-Te-Mo-O-катализатора в реакції окиснювального амонолізу ізобутилену**

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

*Державний університет "Львівська політехніка",  
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 1; факс: (380-322) 74-41-43*

У проточній системі з імпульсною подачею реакційної суміші вивчений вплив іонів стронцію та барію на каталітичні властивості Fe-Te-Mo-O-катализатора окиснювального амонолізу ізобутилену. Визначено оптимальний за виходом метакрилонітрилу склад катализатора і оптимальні умови проведення процесу.

## **Influence of strontium and barium ions on catalytic properties of Fe-Te-Mo-O catalyst in reaction of isobutene oxidizing ammonolysis**

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

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

In a flowing system with impulsive feeding of a reaction mixture strontium and barium ions influence on catalytic properties of Fe-Te-Mo-O catalyst at isobutene oxidizing ammonolysis have been studied. Optimal composition of the catalysts with respect to methylacrylonitrile and optimal conditions of process conducting have been determined.