

и, с другой — влияние факторов, обуславливающих адсорбционную активность твердой поверхности (состав адсорбента и природа химических групп на его поверхности). Как показывают данные табл. 2, 3, на энергию активации и энтропию активации адсорбции КЗА органомеземными адсорбентами большее влияние оказывают изменение рН и полярный растворитель, чем состав и природа органических групп на поверхности адсорбента.

Полученные нами кинетические данные и тот факт, что с увеличением содержания гидрофобной органосилильной компоненты в составе адсорбента увеличивается максимальная адсорбция КЗА [2], свидетельствуют о сложном механизме адсорбции, которая является суммарным эффектом адсорбционного взаимодействия различных групп на поверхности адсорбента. Так, наряду с дисперсионным взаимодействием имеют место специфические (образование водородных связей, донорно-акцепторное взаимодействие, взаимодействие  $\equiv\text{SiOH}_2^+$ -групп с анионным красителем). Сравнивая кинетические данные для СГ-ПМС 50 : 50 и СГ-ПВС 50 : 50 (табл. 1, 2), видно, что скорость адсорбции КЗА из водных и водно-спиртовых растворов больше в случае адсорбента, содержащего на поверхности винильные группы. Аналогичное увеличение мы наблюдали и для величины максимальной адсорбции КЗА при замене в составе адсорбента метильных групп на винильные [2].

Таким образом, наличие на поверхности гидрофобной винильной группы с  $\pi$ -связями способствует избирательной адсорбции и увеличению скорости суммарного процесса. Такое симбатное изменение кинетических и равновесных характеристик адсорбции свидетельствует о специфическом взаимодействии красителя с поверхностными винильными группами.

1. Исследование кинетики взаимодействия металлохромного индикатора с поверхностью силико-полиорганосилоксанов / Т. И. Денисова, И. А. Шека, Л. И. Бударин и др. — Журн. физ. химии, 1981, 55, № 10, с. 2632—2635.
2. Адсорбция кислотного зеленого антрахинонового органомеземными сорбентами из водных и водно-спиртовых растворов / Т. И. Денисова, С. И. Мелешевич, И. А. Шека, В. Н. Мищенко. — Там же, 1983, 57, № 1, с. 191—193.
3. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. — М.: Химия, 1977. — 189 с.
4. Айлер Р. Химия кремнезема. — М.: Мир, 1982. — Т. 2. 1127 с.
5. Ahrland W., Grenthe I., Noren B. The ion exchange properties of silica gel. — Acta chem. scand., 1960, 14, N 5, p. 1059—1076.
6. Stumm W., Hohl H., Dalang F. Interaction of metal ions with hydross oxide surfaces. — Croat. Chem. acta, 1976, 48, p. 491—504.
7. Климентова Ю. П., Кириченко Л. Ф., Высоцкий З. З. Синергизм и изoeлектрическая точка кислых гидрогелей поликремневой кислоты. — Укр. хим. журн., 1971, 36, № 1, с. 56—58.
8. Нечаев Е. А., Смирнова Л. М. Адсорбция метиленового синего на окислах из водных растворов. — Коллоид журн., 1977, 39, № 1, с. 186—189.
9. Денисова Т. И., Шека И. А., Бударин Л. И. Спектрофотометрическое исследование взаимодействия арсеназо III с органомеземными адсорбентами. — Журн. физ. химии, 1979, 53, № 11, с. 2882—2884.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР, Киев

Поступила 25.11.82

УДК 541.128.13

## ОКИСЛЕНИЕ ВТОРИЧНОГО БУТИЛОВОГО СПИРТА НА Fe—Te—Mo—O КАТАЛИЗАТОРЕ

В. А. Кожарский, В. М. Жизневский, Е. Н. Мокрый

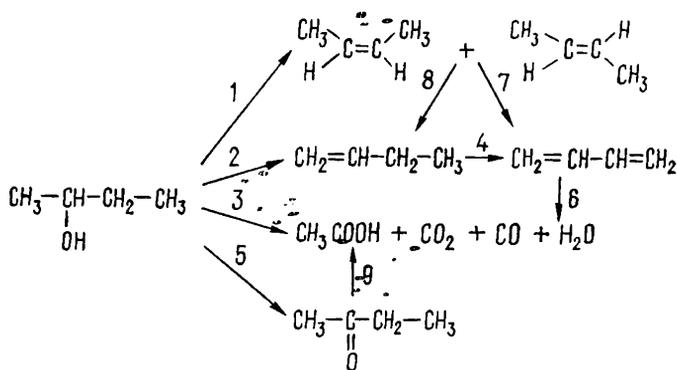
При возрастающем использовании в процессах крекинга высших фракций углеводородов все заметнее становится избыток бутан-бутиленовой фракции. В процессах переработки данной фракции образуются побоч-

ные продукты, в том числе большое количество бутиловых спиртов, среди которых и вторичный бутиловый спирт [1]. Вторичный бутанол в основном используется для получения ценного растворителя метилэтилкетона (МЭК).

В настоящее время нет высокоэффективного катализатора для данного процесса, а имеющиеся отличаются или низкой селективностью при высокой конверсии, или наоборот [2]. Сложный катализатор Fe—Te—Mo—O (1:0,85:1) хорошо зарекомендовал себя в реакции окисления изобутилена [3], третичного бутанола [4] и других спиртов [5]. Поэтому целесообразно было испытать его и в реакции окисления вторичного бутанола.

Катализатор Fe—Te—Mo—O готовили по методике [4]. Процесс окисления спирта исследовали в обычной проточной системе. Анализ всех исходных и конечных продуктов вели хроматографическим методом. Исследовали влияние времени контакта, температуры и концентрации спирта в воздухе на процесс окисления.

Процесс окисления вторичного бутанола на катализаторе Fe—Te—Mo—O может протекать по приведенной ниже схеме. Из бутена и дивинила кроме указанных могут образоваться и другие кислородные соединения (например, фуран, маленивый ангидрид):



Полученные результаты исследований приведены на рис. 1—4. Влияние времени контакта на процесс окисления при концентрации спирта 8 и 5 об. % в исходной смеси на входе реактора и температуре 290 и 400° показано соответственно на рис. 2 и 3. Во всех экспериментах степень превращения спирта составляла 100 %. В результате исследований установлено, что при низких температурах (290, 320°) и высокой объемной скорости (0,22 с<sup>-1</sup>) в продуктах окисления много бутенов-2 *цис*- и *транс*-изомеров — при 290° более 70 мол. %. Максимальная избирательность (36 %) по МЭК получена при 400° и объемной скорости 0,05 с<sup>-1</sup>. Увеличение объемной скорости до 0,11 с<sup>-1</sup> при такой температуре приводит к уменьшению селективности по МЭК с параллельным увеличением избирательности по бутенам (см. рис. 3). Очевидно, это свидетельствует, что МЭК частично образуется из бутенов. При 290° селективность по МЭК составляет примерно 10 мол. %. Для реакции образования дивинила, который при 290° практически не образуется, при 400° наблюдается небольшой максимум по селективности при объемной скорости 0,11 с<sup>-1</sup>. Снижение избирательности при уменьшении объемной скорости ниже этой величины связано с доокислением дивинила, а при увеличении — со снижением степени превращения бутенов в дивинил.

С ростом объемной скорости (см. рис. 3) производительность катализатора по всем продуктам увеличивается. Влияние концентрации спирта на входе в реактор показано на рис. 4. Максимальная селективность по дивинилу и МЭК получена при концентрации спирта соответственно 6 и 12 об. %. Повышение концентрации спирта во всем исследованном интервале приводит к снижению избирательности по продуктам глубокого окисления и увеличению производительности по

всем образующимся продуктам. Вероятно, пары спирта по мере роста их концентрации блокируют активные центры катализатора, на которых происходит образование  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Выход дивинила при концентрации спирта более 12 об. % снижается главным образом вследствие того, что с ростом концентрации спирта реакция дегидратации его до

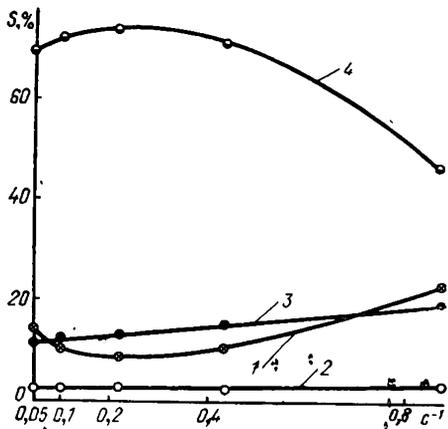
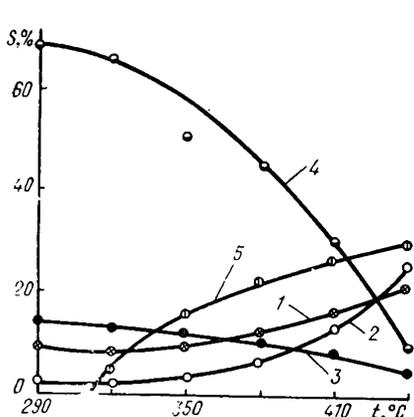


Рис. 1. Влияние температуры на селективность процесса окисления вторичного бутилового спирта на окисном катализаторе  $\text{Fe}-\text{Te}-\text{Mo}-\text{O}$  (1:0,85:1): 1 — МЭК; 2 —  $\text{CO}+\text{CO}_2$ ; 3 — бутен-1; 4 — бутены-2 (цис- и транс-изомеры); 5 — дивинил. Концентрация спирта на входе в реактор  $C_{\text{сп}}=9$  об. %,  $V_{\text{об}}=0,11 \text{ c}^{-1}$ .

Рис. 2. Влияние объемной скорости на процесс окисления при  $290^\circ$ ,  $C_{\text{сп}}=8$  об. %. Обозначения те же, что и на рис. 1.

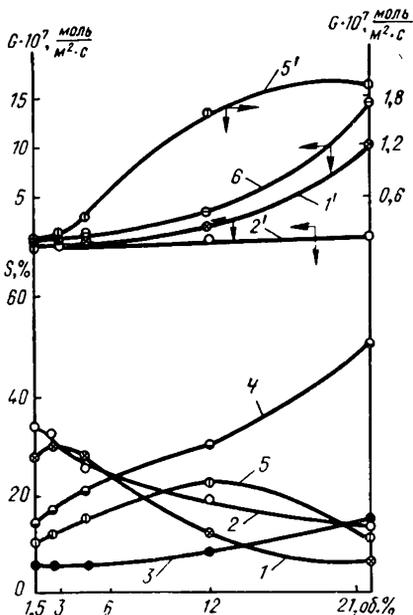
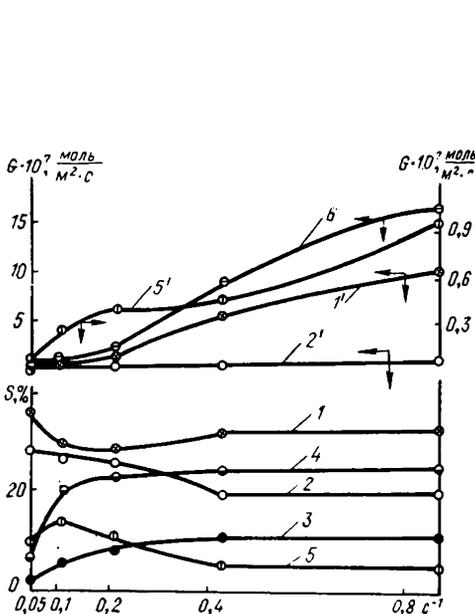


Рис. 3. Влияние объемной скорости процесса окисления при  $400^\circ$ ,  $C_{\text{сп}}=5$  об. %: 1,1' — селективность и производительность по МЭК; 2,2' — то же для  $\text{CO}+\text{CO}_2$ ; 5,5' — то же для дивинила; 6 — расходование вторичного бутанола.

Рис. 4. Влияние концентрации спирта на входе в реактор при  $400^\circ$ ,  $V_{\text{об}}=0,11 \text{ c}^{-1}$ . Обозначения те же, что и на рис. 3.

бутенов стает доминирующей, а это приводит к уменьшению доли реакции дегидрирования бутенов до дивинила (см. рис. 4).

С ростом температуры реакции снижается выход бутенов-2 при параллельном увеличении выхода МЭК и дивинила, но увеличивается выход продуктов глубокого окисления  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  (см. рис. 1).

Таким образом, максимальный выход по МЭК в реакции окисления вторичного бутанола достигается при  $400^\circ$ , концентрации спирта 5 об. %,

объемной скорости  $0,05 \text{ с}^{-1}$  и составляет 36 %, а по дивинилу — при этой же температуре, концентрации спирта 12 об. % и объемной скорости  $0,11 \text{ с}^{-1}$ .

В работе [6] изучено окисление вторичного бутилового спирта на катализаторах  $\text{Sn—Mo—O}$  и  $\text{Co—Mo—O}$ . На  $\text{Sn—Mo—O}$ -катализаторе окисление исследовано в интервале температур  $100\text{—}155^\circ$ , а на  $\text{Co—Mo—O}$  — при  $200\text{—}265^\circ$ . Как установлено, селективность процесса по МЭК на этих катализаторах снижается с ростом температуры процесса. При низких температурах, когда избирательность по МЭК сравнительно высокая, степень превращения исходного спирта очень мала. На катализаторе  $\text{Sn—Mo—O}$  при  $100^\circ$  — всего 5,6 %. На этом контакте при температуре выше  $130^\circ$  основным продуктом реакции являются бутены. На  $\text{Co—Mo—O}$ -катализаторе при температуре выше  $200^\circ$  кроме бутенов образуется большое количество уксусной кислоты.

Образование  $\text{CH}_3\text{COOH}$  наблюдалось и в наших экспериментах, ее выход тоже увеличивался с ростом температуры процесса. Вероятно, уксусная кислота на исследованном нами катализаторе образуется в основном путем доокисления МЭК и дивинила.

Сравнение каталитических свойств контактов, изученных в работе [6], с исследованным нами показывает, что на катализаторе  $\text{Sn—Mo—O}$  при максимальной степени превращения спирта (75 %) основным продуктом реакции являются бутены (78,8 %), на  $\text{Co—Mo—O}$ -контакте при максимально полученной степени превращения (67,5 %) образуется 40,1 % бутенов, 25 уксусной кислоты и 34,9  $\text{CO}_2$ . На  $\text{Fe—Te—Mo—O}$ -контакте при температуре  $290^\circ$  и выше достигается полное превращение спирта и в оптимальных условиях  $410^\circ$ , объемная скорость равна  $0,11 \text{ с}^{-1}$ , исходная концентрация спирта в воздухе составляет 9 мол. %, образуется 28 % дивинила, 17 МЭК, 13  $\text{CO} + \text{CO}_2$ , остальное бутены. Варьированием условий процесса можно добиться увеличения выхода или МЭК (в изученных условиях до 32 %) или дивинила (до 29 % в условиях исследований).

1. Краткая химическая энциклопедия.— М.: Сов. энциклопедия, 1961.—383 с.
2. Голодец Г. И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ.— Киев: Наук. думка, 1978.—375 с.
3. Жизневский В. М., Федевич Е. В., Толопко Д. К. Окисление изобутилена в метакролени на железо-теллур-молибденовом и железо-сурьмяно-молибденовом катализаторах.— Журн. прикл. химии, 1971, 44, № 4, с. 846—852.
4. Жизневский В. М., Кожарский В. А., Толопко Д. К. Способ приготовления катализатора для получения метакроленина.— Положительное решение от 23.03.1982 по заявке на А. с. 3249377/23—04 (СССР).
5. Федевич Е. В., Жизневский В. М., Мокрый Е. Н. Окисление некоторых спиртов на железо-теллур-молибденовых катализаторах.— Хим. технология. Харьков, 1969, вып. 15, с. 70—75.
6. Tan S., Moro-oka J., Ozaki A. Oxidation of olefin to keton over  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{—MoO}_3$  and  $\text{SnO}_2\text{—MoO}_3$  catalysts.— J. Catalysis, 1970, 17, N 2, p. 132—143.

Львовский  
политехнический институт

Поступила 19.01.83

УДК 541.14

## ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО, АДСОРБИРОВАННОГО НА КРЕМНЕЗЕМЕ И ЦЕОЛИТЕ

А. М. Еременко, Н. П. Смирнова, Т. Н. Косицкая, А. А. Чуйко, Б. В. Еременко

Исследования фотохимической стабильности метиленового голубого (МГ) в адсорбированном состоянии представляют значительный интерес в связи с получением новых фотохромных материалов на основе дисперсных окислов с развитой поверхностью. Данный краситель спо-