

6. Роде Т. В., Гольдер Г. А. // Изв. АН СССР. -1956. -№ 3. -С. 299—302.
7. Шаповалов В. В. // Укр. хим. журн. -2000. -66, № 1. - С. 24—29.
8. Вольнов И. И. Перекисные соединения щелочных металлов. -М.: Наука, 1980.

9. Фотиев А. А., Сурат Л. Л., Данилов Н. Ф. // Журн. неорган. химии. -1996. -41, № 11. -С. 1803—1805.
10. Шаповалов В. В., Гороховский А. Н. Деп. в ГНТБ Украины № 368-УК97, 1997.
11. Шаповалов В. В., Гороховский А. Н. Деп. в ГНТБ Украины № 1066-УК96, 1996.

Донецкий государственный технический университет

Поступила 28.10.98

УДК 541.128.13

В. М. Жизневський, В. В. Гуменецкий, Л. В. Бажан

ВПЛИВ СТУПЕНЯ ВІДНОВЛЕННЯ ОБ'ЄМУ Fe—Te—Mo—O КАТАЛІЗАТОРА НА ЙОГО КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Досліджено каталітичні властивості Fe—Te—Mo—O-вмісних каталізаторів з різним ступенем відновлення, а також в залежності від кислотності розчинів солей їх приготування в реакції окислювального дегідрування бутену-1 до дивінілу. Встановлено, що невідновлений каталізатор проявляє максимальну активність і селективність, а кращим контактом за виходом дивінілу є каталізатор, який приготували осадженням із розчину солей з рН 7. Визначено оптимальні за виходом дивінілу умови процесу.

З літератури [1, 2] відомо, що при взаємодії реакційної суміші з каталізатором змінюються фізико-хімічні і каталітичні властивості останнього. Ця взаємодія відіграє важливу роль в процесах окислення. При цьому відбувається зміна специфічності дії каталізатора. Дослідження цієї специфічності та її залежності від складу реакційного середовища є першочерговим завданням теорії каталізу [3]. З попередніх досліджень Fe—Te—Mo—O каталізатора стало відомо, що він відновлюється при взаємодії з реакційним середовищем [4], при цьому значно змінюються його каталітичні властивості в реакції окислення пропілену та ізобутилену. Тому було доцільно вивчити зміну каталітичних властивостей цього каталізатора при його відновленні в реакції окислювального дегідрування бутену-1 (Б-1) до дивінілу (Дв).

Приготувавши зразок цього каталізатора за відомою методикою [4] і розділивши його на шість частин, активували їх сумішшю ізобутилену з повітрям при 673 К до постійної активності. Як відновник використовували ізобутилен тому, що в нього більш високі відновлюючі властивості в порівнянні з бутеном-1.

Склад активаційної суміші, ступінь відновлення каталізаторів та їх фазовий склад наведено в табл. 1. Ступінь відновлення визначали за зміною маси каталізатора і вона наведена у відсотках від загального вмісту кисню в повністю окисленому каталізаторі згідно з його початковим складом (MoO₃, TeO₂, Fe₂O₃). Відносна похибка становить ± 5 % (відн.). Каталітичні властивості каталізаторів визначали в імпульсній установці, під'єднаній до

газової системи хроматографа “Вирухром” з двома задавачами — катарометром і ПД, що дозволяло робити повний хроматографічний аналіз продуктів реакції, використовуючи три хроматографічні колонки. Для підтримки каталізатора в стаціонарному стані відновлення між імпульсами його продували реакційною сумішшю такого складу, що й використовувалась при активації даного взірця (табл. 1.).

З наведених у табл. 1 характеристик отриманих каталізаторів видно, що фазовий склад каталізатора і його питома поверхня залежить від складу реакційної суміші (РС) — чим вища концентрація олефіну в РС, тим більше каталізатор відновлюється. Зростає також і питома поверхня контакту. При концентрації 16,6 % (об.) олефіну в повітрі ступінь відновлення об'єму каталізатора становить 49 % (мас.) від початкової кількості кисню в контакті. При цьому MoO₃ відновлюється до MoO₂, а TeO₂ — до металічного телуру. Питома поверхня каталізатора зростає від 0,2 до 10,0 м²/г.

Каталітичні властивості отриманих каталізаторів в реакції окислювального дегідрування Б-1 до Дв при подачі РС та ВС наведені в табл. 2.

З отриманих результатів видно, що при зростанні ступеня відновлення каталізатора його каталітична активність при подачі як РС, так і ВС зменшується, знижується також і селективність за Дв. Різниця поміж результатами, одержаними при подачі РС або ВС, полягає переважно в тому, що при відсутності кисню в реакційній суміші одержано вищу селективність за Дв і дещо меншу конверсію Б-1.

Т а б л и ц я 1

Характеристика досліджених зразків катализаторів різного ступеня відновлення

Катализатор	Активційна суміш, см ³ /с		$S_{л}^*$, м ² /г	Ступінь відновлення, % втрати O ₂	Фазовий склад катализаторів [5]
	C ₄ H ₈	Повітря			
K ₁	0.00	2.8	0.2	0	Fe ₂ (MoO ₄) ₃ , Fe ₂ (TeO ₃) ₃ , Fe ₂ O ₃ і MoO ₃ приблизно в рівній кількості
K ₂	0.05	2.8	0.6	9	Te—Mo—O _x [6] (невелика кількість), Fe—Te—Mo—O _x , $d/n = 3.55$ (100), 2.51 (70) та інш.; Fe ₂ O ₃ (мало)
K ₃	0.10	2.8	0.8	12	Te—Mo—O _x , більша кількість (в цьому контакті максимальна), Fe—Te—Mo—O _x , дещо менше, ніж в K ₂ , MoO ₂ і Te (мало)
K ₄	0.30	2.8	6.0	33	Te—Mo—O _x та Fe—Te—Mo—O _x менше майже в 2 рази, MoO ₂ і Te (метал.) більше
K ₅	0.60	2.8	10.0	49	Основна фаза — MoO ₂ і Te (метал.) хімічних сполук Te—Mo—O _x та Fe—Te—Mo—O _x (мало)

* Питома поверхня катализатора.

Т а б л и ц я 2

Окислювальне дегідрування бутену-1 до дивінілу в імпульсній установці на Fe—Te—Mo—O катализаторах різного ступеня відновлення ($\Sigma S = 2$ м², $V_{\text{імп}} = 12.5$ см³, $V_{\text{п}} = 1.39$ см³/с; реакційна суміш, % (мол.): бутен-1 — 1, O₂ — 2 в He; відновлююча суміш, % (мол.): бутен-1 — 1 в He)

Катализатор	$T_{\text{р}}$, К	Реакційна суміш					Відновлююча суміш				
		X_i	$S_{\text{Дв}}$	$W \cdot 10^8$, моль/м ² ·с			X_i	$S_{\text{Дв}}$	$W \cdot 10^8$, моль/м ² ·с		
		%		Дв	Карб.	CO+CO ₂	%		Дв	Карб.	CO+CO ₂
K ₁	643	84.0	85.0	13.5	1.0	1.4	81.9	89.0	13.8	0.8	0.90
	613	60.6	93.0	11.1	0.4	0.4	58.6	93.0	9.7	0.5	0.20
K ₂	643	73.0	84.0	11.9	1.2	1.0	73.0	88.0	12.4	0.8	0.90
	613	46.5	91.0	8.7	0.4	0.5	50.0	92.0	8.7	0.5	0.20
K ₃	643	70.8	79.5	11.8	1.1	1.7	70.0	81.0	10.6	1.0	1.60
	613	56.4	86.0	9.8	0.7	0.8	58.0	91.0	9.9	0.7	0.40
K ₄	643	50.4	81.5	8.0	0.8	1.0	50.0	81.0	8.0	0.6	1.30
	613	30.0	89.6	5.6	0.3	0.4	26.0	88.0	4.5	0.5	0.15
K ₅	643	30.0	67.0	4.3	0.5	1.7	25.0	79.0	3.4	0.5	0.40
	613	17.0	77.0	2.6	0.2	0.6	17.0	85.0	2.6	0.4	0.10

П р и м і т к и. ΣS — сумарна поверхня катализатора; $V_{\text{імп}}$, $V_{\text{п}}$ — відповідно об'єм імпульсу та швидкість потоку; X_i — конверсія бутену-1; $S_{\text{Дв}}$ — селективність за дивінілом; Карб. — карбонові кислоти; W — швидкість реакції.

Отже, дослідження показують, що процес окислювального дегідрування Б-1 в Дв необхідно вести на катализаторі з мінімальним ступенем його відновлення, тобто при незначній концентрації Б-1 в повітрі.

Фазовий аналіз катализаторів показує, що в системі Fe—Te—Mo—O утворюються різні хімічні сполуки, в невідновленому катализаторі — молибдат та телурат заліза, а в слабковідновленому — хімічні сполуки Te—Mo—O_x та трьохкомпонентна хімічна сполука Fe—Te—Mo—O_x. Як показано в роботі [7], остання хімічна сполука є найбільш активною і селективною в реакції окислення ізобутилену в

метакролеїн. Це — сіль заліза гетеромолібденової кислоти, в якій центральним аніоном є Te⁺⁴. З літератури відомо, що гетеромолібденові кислоти (ГТМК) утворюються в кислому середовищі [8]. Причому в сильнокислому середовищі (pH < 2) переважно утворюються 12ГТМК (кислоти 12-го ряду — MMo₁₂), а при pH 4—6 утворюються 9 і 6 ГТМК [9]. В останній роботі показано, що Со—Mo—Bi—Fe—O катализатор, приготовлений в кислому середовищі (pH < 2) є більш ефективним в реакції утворення акрилової кислоти прямим окисленням пропілену. Зростання pH > 8 дезактивує катализатор.

Очевидно, якщо в системі Fe—Te—Mo—O утворюються ГТМК, то на її каталітичні властивості повинен впливати рН розчину приготування каталізатора. Тому доцільно було дослідити вплив рН на каталітичні властивості цього каталізатора в реакції окислювального дегідрування Б-1 до Дв.

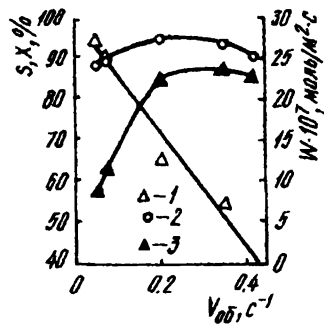


Рис. 1. Зміна концентрації бутену-1 та продуктів його перетворення від температури: а — каталізатор K_1 , рН 7; б — каталізатор K_2 , рН 7; в — каталізатор K_3 , рН 10. 1—4 — відповідно зміна концентрацій Б-1, Дв, Σ Б-2, $\text{CO} + \text{CO}_2$. Тут і на рис. 2, 3 імпульсна установка, $V_{\text{imp}} = 6.2 \text{ см}^3$, $V_{\text{об}} = 0.085 \text{ с}^{-1}$, реакційна суміш, % (мол.): бутен-1 — 2, O_2 — 2 в Не.

Каталізатори готували за методикою [4]. Повністю випаровували воду з розчину солей при постійному рН, який підтримували додаванням азотної кислоти або гідроксиду амонію. Каталітичні властивості одержаних каталізаторів в реакції окислювального дегідрування Б-1 до Дв визначали в імпульсній установці. Отримані результати наведені на рис. 1—3. Видно, що повна конверсія Б-1 на каталізаторах, приготованих з розчинів рН 1 та рН 7, спостерігається при температурі 693 К (рис. 1 а, б). Активнішим за конверсією Б-1 є каталізатор, приготований із лужного середовища (рН 10), та він найменш селективний в порівнянні з іншими контактами (рис. 1, в). У присутності даного каталізатора утворюється значна кількість продуктів глибокого окислення (CO і CO_2). Найбільша концентрація Дв спостерігається на каталізаторі K_1 (рН 7) з максимумом при температурі 663 К. Концентрація бутенів-2 на всіх трьох каталізаторах спочатку збільшується при переході від 573 до 603 К, а потім знижується, очевидно, внаслідок перетворення в продукти реакції. Порівняння швидкості перетворення Б-1 та селективності утворення Дв (рис. 2) показує, що максимальну активність при температурах вищих, ніж 603 К, має каталізатор K_1 , а мінімальну — каталізатор, приготований з лужного середовища K_3 (рН 10). За селективністю процесу за Дв (рис. 2) досліджені контакти відрізняються незначно, але селективність падає при зростанні температури.

На рис. 3 наведено вплив об'ємної швидкості ($V_{\text{об}}$) на конверсію Б-1, селективність за Дв та

швидкість його утворення при температурі 673 К на кращому K_1 (рН 7) каталізаторі. Спостерігається пряmlinійна залежність конверсії від часу контакту. Максимальна конверсія Б-1 (94 %) отримана при $V_{\text{об}} = 0.05 \text{ с}^{-1}$. Селективність за Дв у цих умовах становить 89 %, а вихід Дв — 83.7 %. Максимум швидкості утворення Дв спостерігається в інтервалі об'ємних швидкостей 0.2—0.4 с^{-1} і в цьому інтервалі вона є практично постійною.

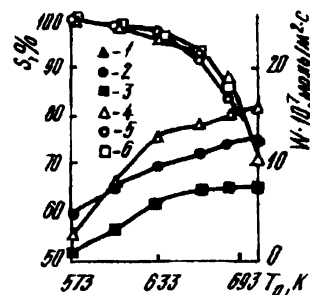


Рис. 2. Вплив температури процесу на швидкість перетворення Б-1 і селективність за Дв на каталізаторах, приготовлених із розчинів з різним рН: 1, 4 — відповідно швидкість перетворення Б-1 та селективність за Дв на каталізаторі K_1 ; 2, 5 — на каталізаторі K_2 ; 3, 6 — на каталізаторі K_3 .

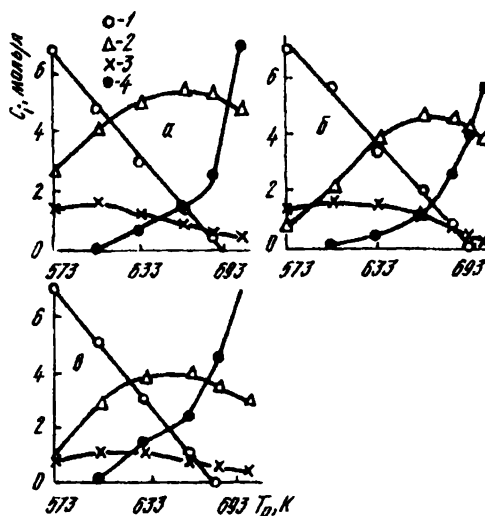


Рис. 3. Вплив об'ємної швидкості на конверсію Б-1, селективність за Дв та швидкість утворення останнього на каталізаторі K_1 при температурі 673 К: 1 — конверсія Б-1; 2 — селективність за Дв; 3 — швидкість утворення Дв.

Отже, кращим Fe—Te—Mo—O каталізатором окислювального дегідрування Б-1 до Дв є контакт, приготовлений із нейтрального розчину (рН 7), а оптимальними за виходом Дв є такі умови: $T_p = 673 \text{ К}$, $V_{\text{об}} = 0.05 \text{ с}^{-1}$, концентрація бутену в повітрі 2 % (мол.).

РЕЗЮМЕ. Исследованы каталитические свойства Fe—Te—Mo—O-содержащих катализаторов с разной степенью восстанов-

ления, а также в зависимости от кислотности растворов солей их приготовления в реакции окислительного дегидрирования бутена-1 в дивинил. Установлено, что невосстановленный катализатор имеет максимальную активность и селективность, а лучшим по выходу дивинила является катализатор, который приготовили из раствора солей с pH 7. Для максимального выхода дивинила определены оптимальные условия ведения процесса.

SUMMARY. Catalytic properties of Fe—Te—Mo—O-contained catalysts with different degree of reduction and also dependence upon acidity of salts solution of their preparation have been investigated in reaction of oxidizing dehydrogenation of butene-1 to divinil. It has been determined, that the unreduced catalyst reveals the maximum activity and selectivity. Moreover, catalyst prepared with preparation from salts solution with pH 7 is the best as a contact. Optimal conditions of process for divinil yield have been determined as follows.

1. Боресков Г. К. // Журн. физич. химии. -1958. -32. -С. 2739—2746.
2. Боресков Г. К. // Там же. -1959. -33. -С. 1969—1975.
3. Боресков Г. К. // Кинетика и катализ. -1973. -№ 1. -С. 7—20.
4. Жизневский В. М., Иванык Л. И., Толопко Д. К. // Сб. Катализ и катализаторы. -К.: Наук. думка, 1978. -Вып. 16. -С. 64—68.
5. ASTM X-ray diffraction date. -Philadelphia, Зра., 1967.
6. Жизневский В. М., Федевич Е. В., Пикулык О. М. и др. // Кинетика и катализ. -1972. -Вып. 6. -С. 1488—1495.
7. Жизневский В. М. / Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1982.
8. Янсон З. Ю. Комплексные соединения. -М.: Высш. шк., 1968.
9. Исаев О. В., Кушнеров М. Я., Луйксаар Л. С. // Тез. докл. конф. по окислительному гетерогенному катализу. -Баку, 1981. -Т. 2. -С. 74—77.

Державний університет "Львівська політехніка"

Надійшла 15.03.99