

ОН⁻ груп может быть связано только с заменой ионов кальция ионами щелочного металла и лантана. Следовательно, состав твердого раствора может быть описан формулой $\text{Ca}_5 - 2x\text{M}_x\text{La}_x(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_1 - z\text{O}_z/2\text{P}_z/2$.

Таким образом, однофазные твердые растворы в системах $\text{Ca}_5 - 2x\text{Li}(\text{K})_x\text{La}_x(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ простираются до $x = 1.0$, что существенно больше, чем в ранее описанных нами системах $\text{Ca}(\text{Sr})_5 - 2x\text{Na}_x\text{La}_x(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ [15, 16], изучение которых проводилось без корректировки состава шихты по результатам РФА. Повторение исследования замещения Ca (Sr) на Na и La с незначительной корректировкой состава шихты показало, что однофазный твердый раствор простирается до $x = 1.0$ и 1.4 при замещении Ca и Sr соответственно.

РЕЗЮМЕ. Методами рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектроскопії досліджено ізоморфне заміщення кальцію лужними металами і лантаном у синтетичному гідроксиапатиті складу $\text{Ca}_5 - 2x\text{M}_x\text{La}_x(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, де $\text{M} = \text{K}, \text{Li}$, $x = 0 - 2.2$ при 1373 К. Визначено, що заміщення по схемі $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^+ + \text{La}^{3+}$ відбувається в області до $x = 1.0$ ($\text{M} = \text{калій, літій}$). При більших значеннях x зразки гетерогенні і, окрім фази зі структурою апатиту, містять у своєму складі фази зі структурою $\text{KCaLa}(\text{PO}_4)_2$, LaPO_4 та фази, що не ідентифіковано. На підставі аналізу ІЧ-спектрів висловлене припущення, що заміщення іонів по наведений вище схемі супроводжується заміщенням $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{P}$ у раніше описаних системах $\text{Ca}_5 - 2x\text{Na}_x\text{La}_x(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ та $\text{Sr}_5 - 2x\text{Na}_x\text{La}_x(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ однофазні тверді розчини виявляються до $x = 1.0$ та $x = 1.4$ відповідно.

SUMMARY. The substitution of alkaline metal and lanthanum for calcium in synthetic hydroxyapatite $\text{Ca}_5 - 2x\text{M}_x\text{La}_x(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ($\text{M} = \text{K}$ or Li) at $x = 0 - 2.2$ and sintering temperature of 1373 K has been investigated by IR spectroscopy

and X-ray powder diffraction. Substitution mechanism $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{M}^+ + \text{La}^{3+}$ was found to be realized in the range of x from 0 to 1.0 ($\text{M} = \text{K}, \text{Li}$). The subsequent increase of x value results in the formation not only calcium apatite phase but additional phases with $\text{KCaLa}(\text{PO}_4)_2$, LaPO_4 structures and unidentified phases. From IR spectra examination it was concluded that the M^+ and La^{3+} substitution for Ca^{2+} should be proceed together with the substitution of O^{2-} for OH^- by the following mechanism: $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{P}$. In the recently investigated $\text{Ca}_5 - 2x\text{Na}_x\text{La}_x(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ and $\text{Sr}_5 - 2x\text{Na}_x\text{La}_x(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ systems single phase solid solution exist in the range of $x = 0 - 1.4$ respectively.

1. *Минералогическая энциклопедия* / Под ред. К. Фрея: Пер. с англ. -Л.: Недра, 1985.
2. *Янсон Х. А., Саулгозис Ю. Ж.* // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. -1985. -30, № 4. -С. 428.
3. *Соловьев М. М., Ивасенко И. Н., Алежова Т. М. и др.* // *Стоматология*. -1992, № 3-6. -С. 8—11.
4. *Орловский В. П., Суханова Г. Е., Ежова Ж. А., Родичева Г. В.* // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. -1991. -№ 6. -С. 683—687.
5. *Крюкова А. И., Артемьева Г. Ю., Демарин В. Т., Хомякова А. О.* // *Радиохимия*. -1992. -№ 3. -С. 194—197.
6. *Борисов С. В., Клевицова Р. Д.* // Журн. структур. химии. -1963. -4, № 4. -С. 629—632.
7. *Roeder P. L., Mc Arcthur D., Ma X. P. et al.* // *Amer. Mineral.* -1987. -72. -P. 801—803.
8. *Арсенев П. А., Евдокимов А. А., Смирнов С. А. и др.* // Журн. неорган. химии. -1992. -37, № 12. -С. 2649—2653.
9. *Плюсина И. И.* *Инфракрасные спектры минералов.* -М.: МГУ, 1977.
10. *Кнубовец Г., Кисловский Л. Д.* // М.: Наука, 1975. -С. 212—217.
11. *Young R. A., Van Der Lugt W., Elliot J. C.* // *Nature*. -1969. -223. -P. 729—732.
12. *Reisner J., Klee W. E.* // *Spectrochim. Acta.* -1982. -38A, № 8. -P. 899—901.
13. *Shannon R.* // *Acta cryst.* -1976. -32, № 5. -P. 751—753.
14. *Trombe J. S.* // *Ann. Chim.* -1973. -8, Serie 14. -P. 251—254.
15. *Гетьман Е. И., Канюка Ю. В., Лобода С. Н.* // Журн. неорган. химии. -1998. -43, № 5. -С. 768—772.
16. *Мочалина Е. В., Гетьман Е. И., Лобода С. Н. и др.* // *Укр. хим. журн.* -1997. -63, № 11. -С. 13—16.

Донецкий государственный университет

Поступила 27.11.98

УДК 541.28.13

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

КАТАЛИТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Fe—Te—Mo—O КАТАЛИЗАТОРА, ПРОМОТОВАНОГО БАРИЄМ, У РЕАКЦІЇ ОКИСЛЕННЯ І ОКИСЛЮВАЛЬНОГО АМОНОЛІЗУ СУМІШІ ОЛЕФІНІВ C₄

В імпульсній хроматографічній установці досліджено процес сумісного окислення ізобутилену в метакролеїн, його окислювального амонілізу в метакрилонітрил та окислювального дегідрування бутену-1 в дивініл у присутності Fe—Te—Mo—O каталізатора, промотованого добавками барію. Визначено оптимальну за виходом метакрилонітрилу, дивінілу та метакролеїну концентрацію Ba в каталізаторі та оптимальні умови проведення процесу.

У процесах піролізу вуглеводневої сировини в етилен та каталітичного крекінгу побічним продуктом є фракція C₄ вуглеводнів, яка на заводах України поки що не переробляється.

Розділення цієї фракції на окремі вуглеводні є складним та енергоємним процесом. На нашу думку, більш раціонально переробляти її методом окислення без розділення на окремі компоненти

© В. М. Жизневський, В. В. Гуменецкий, Л. В. Бажан, С. В. Майкова, 2000

на відповідному катализаторі. Після виділення дивінілу з цієї фракції методом хемосорбції (промисловий процес) основними продуктами, які залишаються, є бутен-1 та ізобутен (2-метилпропен). При окисленні такої суміші утворюються метакролеїн (МА) та дивініл (ДВ). Одержаний МА можна на відповідному катализаторі окислити до метакрилової кислоти, яка є важливим мономером органічного синтезу. З іншого боку, якщо у вихідну реакційну суміш, яка містить ізобутен і кисень, додати NH_3 , то можна отримати метакрилонітрил (МАН), який також є важливим мономером органічного синтезу. З цього мономера можна гідролізом отримати метакрилоамід, метакрилову кислоту та похідні останньої. Для здійснення такого процесу необхідно підібрати відповідний катализатор, на якому б поданий в реакційну зону NH_3 не блокував каталітичні центри парціального окислення, а катализатор мав високу реакційну здатність у реакціях окислювального дегідрування і амонілізу.

Відомо, що Fe—Te—Mo—O катализатор, промотований лужноземельними елементами, має високі каталітичні властивості в реакціях окислювального дегідрування бутенів в дивініл [1], окислювального амонілізу ізобутилену в МАН [2] і окислення ізобутилену до МА [3], якщо здійснювати ці реакції окремо в відповідних для кожного процесу умовах реакції.

На нашу думку, доцільно було вивчити можливість його використання в реакції сумісного окислювального дегідрування бутену-1 (Б-1) і окислювального амонілізу ізобутену в МАН. З попередніх досліджень [2] також відомо, що значно покращує каталітичні властивості цього контакту в названих процесах промотування його лужноземельними елементами.

Наша робота присвячена вивченню каталітичних властивостей вихідного контакту (Fe:Te:Mo = 1:0.85:1) та контактів з домішкою різних кількостей барію.

Дослідження каталітичних властивостей приготованих катализаторів проводили в проточній системі з імпульсною подачею реакційної суміші з повним хроматографічним аналізом продуктів реакції за методикою [4].

Для кожного з приготованих катализаторів вивчали залежність конверсії олефінів та селективності за продуктами реакції від часу контакту (τ) та температури. Час контакту змінювали в інтервалі 0.6—2.6 с (0.6; 1.2; 1.8; 2.6) при температурах 643, 673, 703 К.

У таблиці наведені результати, що були одержані на оптимальному за сумарним виходом продуктів неповного окислення катализаторі (K_2),

Вплив Ва на каталітичні властивості Fe—Te—Mo—O катализатора в реакціях сумарного окислювального дегідрування бутену-1 та окислення і окислювального амонілізу ізобутену ($V_{\text{імп}} = 6.2 \text{ см}^3$; $V_{\text{п}} = 0.56 \text{ см}^3/\text{с}$; склад реакційної суміші: $i\text{-C}_4 - 2$; Б-1 — 2; $\text{NH}_3 - 3$; $\text{O}_2 - 6\%$ (мол.) в Не)

Катализатор	Склад катализатора ($S_{\text{п}}$, м ² /г)	Час контакту	$T_{\text{р}}$, К	X_{C_4} , %	Селективність, %			ΣS	ΣB		
					ДВ	МА	МАН				
K_0	Fe:Te:Mo = 1:0.85:1 (0.6)	0.6	643	10.0	17.0	66.0	—	83.0	8.3		
		1.2	643	18.0	19.0	61.0	—	80.0	14.4		
		1.8	643	30.0	20.0	65.0	—	85.0	25.5		
		2.6	703	65.0	38.0	38.0	—	76.0	49.4		
		2.6	643	45.0	28.0	55.0	—	83.0	37.3		
		K_1	Fe:Te:Mo:Ba = 1:0.85:1:0.01 (0.5)	0.6	643	9.1	18.3	66.7	—	85.0	7.8
				1.2	643	16.8	19.5	61.4	—	80.8	13.6
				1.8	643	29.0	20.7	66.0	—	86.6	25.1
		K_2	Fe:Te:Mo:Ba = 1:0.85:1:0.05 (1.6)	0.6	703	64.6	39.0	40.3	—	79.3	51.2
2.6	643			44.3	29.1	56.5	—	85.6	37.9		
0.6	673			39.9	27.5	45.7	4.0	77.2	30.8		
0.6	643			27.6	25.9	59.0	7.0	91.9	25.3		
1.2	703			82.5	36.7	23.1	4.6	64.4	53.1		
1.2	673			66.9	37.8	32.0	7.5	77.3	51.7		
1.2	643			64.3	34.8	41.5	8.8	85.1	54.7		
1.8	703			85.8	27.6	27.2	5.8	61.6	52.8		
1.8	673			78.2	38.1	23.6	11.2	72.9	57.0		
1.8	643			68.3	36.7	32.2	13.8	82.7	56.5		
2.6	703			89.3	35.3	17.5	7.4	60.2	53.8		
2.6	673			80.1	41.3	18.5	7.8	67.6	54.1		
K_3	Fe:Te:Mo:Ba = 1:0.85:1:0.1 (1.3)	0.6	643	74.0	35.7	37.1	7.9	80.7	59.7		
		0.6	643	17.6	20.6	54.9	10.7	86.2	15.2		
		1.2	643	35.2	25.1	47.4	11.0	83.5	29.4		
		1.8	643	49.4	24.8	52.4	10.4	87.6	43.3		
K_4	Fe:Te:Mo:Ba = 1:0.85:1:0.5 (1.1)	2.6	643	53.1	28.6	44.6	11.8	85.0	45.1		
		0.6	643	6.3	16.4	61.8	7.3	85.5	5.4		
		1.2	643	25.4	10.9	46.1	20.7	77.7	19.7		
		1.8	643	38.8	16.6	41.7	14.5	72.8	28.2		
		2.6	643	49.5	20.9	30.9	22.2	74.0	36.6		

Примітки. $V_{\text{імп}}$, $V_{\text{п}}$ — відповідно об'єм імпульсу та швидкість потоку; ДВ, МА, МАН, Б-1, $i\text{-C}_4$ — дивініл, метакролеїн, метакрилонітрил, бутен-1, ізобутен; ΣS , ΣB — сумарна селективність і вихід за продуктами неповного окислення; у графі селективність решта до 100 % — сума CO + CO₂.

при всіх досліджених температурах і різному часі контакту та для усіх інших катализаторів при температурі 643 К і максимальному із досліджених часі контакту (2.6 с), а також умови, за яких отримано максимальний вихід продуктів парціального окислення.

З одержаних результатів видно, що на вихідному каталізаторі (K_0) і каталізаторі з мінімальною кількістю промотора (K_1) МАН в умовах досліджень не утворюється, що можна пояснити значною кількістю сильних кислотних центрів на поверхні каталізатора, на яких відбуваються процеси глибокого окислення олефінів і де в першу чергу хемосорбується NH_3 реакційної суміші. Збільшення концентрації промотора блокує вказані центри і тоді NH_3 хемосорбується на кислотних центрах, які відповідають за парціальне окислення олефінів [1].

На K_0 основними продуктами є ДВ, МА, СО, CO_2 . Максимальна селективність за (МА + ДВ) одержана в умовах досліджень (85 %), досягнута при температурі 643 К і $\tau_k = 1.8$ с, а максимальний вихід цих продуктів (49.4 %) одержано при температурі 703 К і $\tau_k = 2.6$ с. За цих умов ступінь перетворення олефінів становить 65 %, селективність за МА — 38 % і ДВ — 38 %. Останнє значення є максимальним за умов досліджень для ДВ. Селективність за ДВ на K_0 підвищується зі зростанням температури і часу контакту, а селективність за МА навпаки знижується.

На каталізаторі K_1 спостерігаються ті самі закономірності у виході продуктів, що і для K_0 , K_1 є більш селективним за сумою (ДВ + МА) порівняно з K_0 і він є менш активним за ступенем перетворення олефінів. Максимальний вихід (МА + ДВ) на K_1 — 51.2 % спостерігається при температурі 703 К і часі контакту 2.6 с, тобто за тих самих умов, що і на K_0 . Конверсія олефінів за цих умов становить 64.2 %, а сумарна селективність за (ДВ + МА) — 79.3 %.

На каталізаторі K_2 вже спостерігається утворення МАН в усіх дослідях. Максимальна селективність за цим продуктом (13.8 %) одержана при температурі 643 К і $\tau_k = 2.6$ с. При подальшому підвищенні часу контакту вона знижується. Зменшення селективності за МАН спостерігається також при підвищенні температури реакції від 643 до 703 К. Максимальний вихід продуктів неповного окислення (59.7 %) спостерігається при 643 К і часі контакту 2.6 с. За цих умов конверсія олефінів становить 74 %, а сумарна селективність за (ДВ + МА + МАН) — 80.7 %.

З подальшим збільшенням концентрації Ва в каталізаторі K_3 селективність за МАН дещо знижується — максимальна (11.8 %) одержана при

температурі 643 К і $\tau_k = 3.6$ с. Дещо меншим є і сумарний вихід (ДВ + МА + МАН) — 57.7 %, порівняно з одержаним на K_2 — 59.7 %. За умов максимального виходу МАН на цих каталізаторах (K_2 — 13.8 %, K_3 — 11.8 %) сумарний вихід (ДВ + МА + МАН) становить відповідно 56.5 та 45.1 %.

На каталізаторі K_4 , який містить більшу концентрацією Ва, вихід МАН є вищим, ніж на попередніх каталізаторах. Максимальний вихід (22.2 %) одержаний при температурі 643 К і $\tau_k = 2.6$ с. За цих умов ступінь перетворення олефінів становить 49.5 %, сумарна селективність за (ДВ + МА + МАН) — 74.0 %, сумарний вихід цих продуктів — 36.6 %, що є значно менше, ніж на K_2 (56.5 %) та K_3 (45.1 %).

Отже, кращі результати за виходом МАН та сумою продуктів неповного окислення одержані на каталізаторі K_2 при $T_p = 643$ К, $\tau_k = 2.6$ с, сумарна селективність становить 82.7 %, ДВ — 36.7, МА — 32.2, МАН — 13.8 %. Сумарний вихід (ДВ + МА + МАН) — 56.5 %. Вказані умови можна вважати оптимальними для Fe—Te—Mo—O каталізатора, промотованого барієм.

РЕЗЮМЕ. Исследовано промотирующее влияние бария на каталитические свойства Fe—Te—Mo—O катализатора в реакции совместного окисления изобутилена в метакролеин, его окислительного аммонолиза в метакрилонитрил и окислительного дегидрирования бутена-1 в дивинил. Определена оптимальная концентрация промотора и оптимальные по выходу метакрилонитрила и других продуктов неполного окисления условия процесса. В оптимальных условиях суммарная селективность по продуктам неполного окисления составляет 82.7 % (дивинил — 36.7; метакролеин — 32.2; метакрилонитрил — 13.8 %).

SUMMARY. Promoting influence of barium on catalytic properties of Fe—Te—Mo—O catalyst in the reaction of mutual oxidation of isobutylene into methacrolein, and its oxidative ammonolysis into methacrylonitril and oxidative dehydrogenation of butene-1 into divinyl was investigated. Optimal concentration of promoter and optimal conditions of the process regarding the yield of methacrylonitril and other products of partial oxidation were determined. Under optimal conditions the total selectivity regarding the products partial oxidation is 82.7 % (divinyl — 36.7; methacrolein — 32.2; methacrylonitril — 13.8 %).

1. Жижневський В. М. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1982.
2. Жижневський В. М., Роксаян М. И., Кожарский В. А., Кучер Р. В. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1991. -№ 3. -С. 118—121.
3. Двонцова Э. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Львов: ЛПИ, 1988.
4. Гуменецкий В. В. // Укр. хим. журн. -1998. -64, № 7. -С. 94—96.