

8. Mory Y., Minoura V., Imoto M. // *Macromol. Chem.* -1957. -№ 1. -Р. 205—214.
9. *Signa G.* // *J. Appl. Polym. Sci.* -1970. -14, № 7. -Р. 1781—1793.
10. Мельниченко В. И., Бовкуненко О. П., Енальев В. Д. и др. // *Укр. хім. журн.* -1985. -51, № 11. -С. 1215—1219.

11. Hui W., Hamilec A. E. // *J. Appl. Polym. Sci.* -1972. -16, № 3. -Р. 749—769.
12. Мельниченко В. И., Бовкуненко О. П., Шелест А. И., Горяйнова Е. П. // *Укр. хім. журн.* -1991. -57, № 1. -С. 96—99.

Донецкий государственный университет

Поступила 17.12.98

УДК 541.129.13

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

СУМІСНЕ ОКИСЛЮВАЛЬНЕ ДЕГІДРУВАННЯ, ОКИСЛЕННЯ ТА ОКИСЛЮВАЛЬНИЙ АМОНОЛІЗ БУТЕНУ-1 ТА ІЗОБУТИЛЕНУ

Досліджено процес сумісного окислення, окислювального амонілізу ізобутилену та окислювального дегідрування бутену-1 на оксидному $\text{Mo}_{12}\text{SbTeO}_x$ каталізаторі, промотованому домішками берилію. Встановлено оптимальний за виходом продуктів (метакролеїн, метакрилонітрил, бутадієн-1,3), склад каталізатора та умови процесу.

Відомо [1], що в процесах піролізу та каталітичного крекінгу вуглеводневої сировини утворюється суміш вуглеводнів C_4 , основну частину якої становлять олефіни та бутадієн-1,3 (БД). Вказані олефіни мають близькі температури кипіння і тому їх важко розділити на окремі компоненти. На нашу думку, доцільніше було б вилучити з цієї фракції бутадієн хемосорбцією аміачним розчином міді, а залишені олефіни окислити на відповідному каталізаторі. При цьому можна одержати додаткову кількість важливого мономера синтезу каучуків і метакролеїн (МА) — проміжний продукт одержання метакрилової кислоти, похідні якого широко використовуються в полімерній хімії. З іншого боку, якщо в реакційну суміш ввести NH_3 , то ізобутилен, що міститься в фракції C_4 , можна перетворити в метакрилонітрил (МАН), з якого можна одержати як метакрилової кислоти, так і її похідні. NH_3 , який подається в реакційну суміш, може гальмувати реакції окислення, блокуючи активні кислотні центри поверхні контакту. Таке блокування може бути як позитивним, так і негативним. У першому випадку NH_3 може блокувати сильні кислотні центри, на яких відбувається міцна хемосорбція олефіну з утворенням продуктів деструктивного та глибокого окислення, що веде до підвищення селективності процесу. В другому випадку NH_3 може блокувати і активні центри парціального окислення, що буде впливати на активність каталізатора.

Наші дослідження каталітичної системи Mo-Sb-Te-O показали, що каталізатор складу $\text{Mo}_{12}\text{SbTeO}_x$ має середні каталітичні властивості

в реакції сумісного окислення ізобутилену в МА і окислювального дегідрування бутену-1 в БД. Так, при температурі 693 К і часі контакту 3.6 с сумарний ступінь перетворення олефінів становить 72 %, а сумарна селективність за МА та БД — 74 %. Встановлено, що з підвищенням температури від 633 до 693 К селективність за БД зростає, а за МА знижується.

На нашу думку, доцільно було вивчити каталітичні властивості $\text{Mo}_{12}\text{SbTeO}_x$ каталізатора також і в реакції сумісного окислювального дегідрування бутену-1 в БД і окислювального амонілізу ізобутилену в МАН. Дослідженню цього процесу на вищезазначеній каталітичній системі, промотованій домішками Ве, присвячена наша робота.

Каталізатори готували розчиненням у воді телурової кислоти (H_2TeO_4), гексамолібдату амонію $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot x\text{H}_2\text{O})$ при температурі 333 К та додаванням до цього розчину оксиду сурми (Sb_2O_3). Одержану суспензію перемішували протягом 1 год при вказаній температурі. Потім випаровували на водяній бані, сушили при 423 К протягом 4 год і прожарювали 5 год при 723 К. Одержану масу добре подрібнювали і таблетували. Таблетки розміром 2—3 мм засипали в реактор проточного типу і активували реакційною сумішшю (2 % (мол.) ізобутилену + 2 % (мол.) бутену-1 + 2 % (мол.) NH_3 + 6 % (мол.) O_2 в He) до сталої активності. Каталітичну активність приготованих каталізаторів визначали в імпульсній проточній установці з повним аналізом продуктів реакції методом ГРХ.

Каталітичні властивості вихідного каталіза-

Каталітичні властивості $\text{Mo}_{12}\text{SbTeO}_x$ каталізаторів, промотованих добавками берилію в реакції сумісного окислення, окислювального дегідрування і окислювального амонілізу бутену-1 і ізобутену (імпульсна проточна система $V_{\text{імп}} = V_{\text{п}} = 0.56 \text{ см}^3/\text{с}$; склад суміші % (мол.): бутен-1 — 2; ізобутен — 2; O_2 — 6; NH_3 — 2)

Склад каталізатора і його $S_{\text{п}}$	$\tau_{\text{к}}$, с	$T_{\text{р}}$, К	X, %	Селективність			ΣS , %	ΣB , %
				БД	МА	МАН		
$\text{Mo}_{12}\text{SbTeO}_x$ $S_{\text{п}} = 0.2 \text{ м}^2/\text{г}$	1.2	673	27.6	7.2	55.0	33.5	95.7	26.4
	1.2	653	23.4	2.2	58.4	36.6	97.2	22.7
	1.2	633	20.5	—	56.8	41.2	98.0	20.1
	2.4	673	31.8	5.3	70.2	20.2	95.7	30.4
	2.4	653	28.8	5.5	57.2	34.5	97.2	28.0
	2.4	633	22.7	—	51.6	46.7	98.3	22.3
	3.6	693	70.0	9.2	64.1	9.7	83.0	58.1
	3.6	673	60.9	6.0	68.2	21.3	95.5	58.1
	3.6	653	54.4	8.0	67.4	20.9	96.3	52.3
	3.6	633	50.0	3.5	66.6	27.4	97.5	48.7
$\text{Mo}_{12}\text{SbTeBe}_{0.05}\text{O}_x$ $S_{\text{п}} = 0.4 \text{ м}^2/\text{г}$	1.2	703	47.5	5.1	83.4	2.9	91.4	43.4
	1.2	673	42.6	—	79.1	15.7	94.8	40.4
	1.2	643	35.6	—	63.3	34.7	98.0	34.9
	2.4	703	62.4	7.2	73.2	10.9	91.3	57.0
	2.4	673	49.5	3.5	74.3	17.9	95.7	47.4
	2.4	643	40.0	—	71.8	25.1	96.9	38.8
	3.6	703	66.0	10.6	74.3	1.9	86.8	57.3
	3.6	673	50.7	7.3	74.5	8.6	90.4	45.8
	3.6	643	42.6	2.9	74.7	17.5	95.1	40.5
	$\text{Mo}_{12}\text{SbTeBe}_{0.1}\text{O}_x$ $S_{\text{п}} = 0.42 \text{ м}^2/\text{г}$	1.2	703	40.7	19.9	54.7	6.9	81.5
1.2		673	31.3	14.0	63.5	10.4	87.9	27.5
1.2		643	24.9	7.8	61.9	22.6	92.3	23.0
2.4		703	62.8	24.7	52.0	1.3	78.0	49.0
2.4		673	45.5	23.7	51.8	9.1	84.6	38.5
2.4		643	37.0	13.0	62.0	15.8	90.8	33.6
3.6		703	69.8	29.8	42.4	2.5	74.7	52.1
3.6		673	58.9	23.3	54.7	6.9	84.9	50.0
3.6		643	48.3	16.5	60.4	12.8	89.7	43.3
$\text{Mo}_{12}\text{SbTeBe}_{0.2}\text{O}_x$ $S_{\text{п}} = 0.6 \text{ м}^2/\text{г}$		1.2	703	34.8	15.0	59.2	6.3	80.5
	1.2	673	22.2	10.5	67.6	8.6	86.7	19.2
	1.2	643	18.1	7.7	60.8	25.0	93.5	16.9
	2.4	703	60.2	13.9	68.1	2.6	84.6	50.9
	2.4	673	40.9	12.2	67.5	8.0	87.7	35.9
	2.4	643	35.8	9.2	66.5	17.7	93.4	33.4
	3.6	703	70.7	20.1	60.6	1.8	82.5	58.3
	3.6	673	54.4	11.3	70.6	7.0	88.9	51.0
	3.6	643	48.9	6.4	70.9	16.1	93.4	45.7
	$\text{Mo}_{12}\text{SbTeBe}_{0.5}\text{O}_x$ $S_{\text{п}} = 0.6 \text{ м}^2/\text{г}$	1.2	703	54.8	8.9	75.0	8.3	92.2
1.2		673	50.8	5.5	74.2	17.2	96.9	49.2
1.2		643	45.1	—	70.1	28.3	98.4	44.4
2.4		703	65.4	15.2	66.9	4.9	87.0	56.9
2.4		673	56.0	8.8	71.4	12.2	92.4	51.7
2.4		643	48.0	6.4	71.1	18.4	95.9	46.0
3.6		703	73.5	17.2	64.7	3.3	85.2	62.6
3.6		673	62.8	14.2	68.9	8.3	91.4	57.4
3.6		643	57.2	7.6	70.5	15.5	93.6	53.5

Примітка. $V_{\text{імп}}$, $V_{\text{п}}$ — відповідно об'єм імпульсу та швидкість потоку, ΣB — сумарний вихід продуктів, ΣS — сумарна селективність (решта до 100 % — $\text{CO} + \text{CO}_2$); $S_{\text{п}}$ — питома поверхня каталізаторів.

тора і каталізаторів, промотованих незначною кількістю домішки берилію наведено в таблиці. Грунтуючись на експериментальних даних робіт [2, 3], берилій вибрано нами як промотор. У вказаних вище роботах зазначалось, що добавки лужноземельних елементів до Fe—Te—Mo—O значно покращують його каталітичні властивості в реакціях окислювального дегідрування бутенів в БД [2] і окислювального амонілізу ізобутилену в МАН [3].

З отриманих результатів видно, що на всіх каталізаторах в умовах досліджень утворюються БД (на вихідному при підвищених температурах), МА і МАН. На вихідному каталізаторі більшу половину сумарної селективності становить МА. Селективність за МАН зростає зі зниженням температури.

При мінімальній температурі досліджень (633 К, $\tau_k = 2.4$ с) спостерігається максимальна селективність за МАН. Очевидно таку залежність селективності від температури і часу контакту можна пояснити більш високою швидкістю доокислення МАН у порівнянні зі швидкістю його утворення з МА. Селективність за МА при високому часі контакту (2.4; 3.6 с) зростає з підвищенням температури. Селективність за БД також зростає з підвищенням температури реакції, але вона є невисокою в порівнянні з іншими продуктами окислення. Порівнюючи каталітичні властивості вихідного $Mo_{12}SbTeO_x$ каталізатора в реакціях сумісного окислення ізобутену і окислювального дегідрування бутену-1 та окислення і окислювального амонілізу ізобутену і окислювального дегідрування бутену-1, можна зробити висновок, що NH_3 , введений у реакційну суміш, значно підвищує сумарну селективність за продуктами неповного окислення і практично мало впливає на конверсію олефінів.

Так, при температурі 693 К і $\tau_k = 3.6$ с в першому з наведених процесів сумарна конверсія (X) олефінів становить 72 %, а сумарна селективність (ΣS) — 74 %, в другому (при наявності NH_3) $X = 70$ %, $\Sigma S = 83$ %.

Із каталізаторів, промотованих домішками берилію, кращим за виходом продуктів (МА + МАН + БД) є контакт зі співвідношенням $Be/Mo = 0.5/12$, на якому при 703 К і $\tau_k = 3.6$ с сумарний вихід становить 62.6 % ($X = 73.5$ %, $\Sigma S = 85.2$ %). Такий склад каталітичної системи слід вважати оптимальним.

На всіх промотованих каталізаторах сумарна селективність значно знижується зі збільшенням

температури процесу. Так, на оптимальному контакті вона знижується від 93.6 до 85.2 % при часі контакту 3.6 с при збільшенні температури від 643 до 703 К. Зі зростанням часу контакту сумарна селективність також зменшується. Наприклад, при температурі 703 К вона зменшується від 92.2 до 85.4 % при збільшенні часу контакту від 1.2 до 3.6 с.

На всіх досліджених каталізаторах селективність за БД зростає з підвищенням температури і часу контакту. Найбільша селективність за БД (29.8 %) спостерігається на каталізаторі зі співвідношенням $Be/Mo = 0.1/12$ при температурі 703 К і $\tau_k = 3.6$ с.

Селективність за МА на оптимальному каталізаторі при тривалому часі контакту (3.6 с) понижується зі зростанням температури, а при низькому ($\tau_k = 1.2$ с), навпаки, збільшується. Вказана закономірність, очевидно, пов'язана з тим, що МА є проміжним продуктом утворення МАН, селективність за яким на цьому каталізаторі знижується зі збільшенням температури і часу контакту, що очевидно, пов'язано з малою стабільністю цього продукту при підвищених температурах і значному часі перебування в реакційній зоні. Максимальна селективність за МАН (34.7 %) отримана на каталізаторі з мінімальною концентрацією промотора ($Be/Mo = 0.05/12$) при температурі 643 К і часі контакту 1.2 с, але за цих умов ступінь перетворення олефінів становить лише 35.6 %. Якщо порівняти вихід цього продукту ($X \cdot S_{MAN}$), то він дещо більший на оптимальному контакті (12.8 в порівнянні з 12.3 %). На вихідному каталізаторі в умовах максимальної селективності за МАН (46.7 %) вихід становить 10.6 % — через малу активність каталізатора.

Отже, оптимальним за виходом цільових продуктів парціального окислення є каталізатор з атомним співвідношенням $Be/Mo = 0.5/12$. Збільшити вихід МАН на цьому контакті можна підвищенням концентрації NH_3 в реакційній суміші або заміною промотора.

РЕЗЮМЕ. Исследован процесс совместного окисления, окислительного амоніліза ізобутилена и окислительного дегідрірованія бутена-1 на оксидом $Mo_{12}SbTeO_x$ каталізаторе, промотированном добавками бериллія. Установлен оптимальный по выходу продуктов (метакроленн, метакрилонитрил, бутадіен-1,3) состав каталізатора и условия процесса.

SUMMARY. The process of joint oxidation, oxidizing amonolysis of isobutylene and oxidizing dehydrogenation of butene-1

on oxide $\text{Mo}_{12}\text{SbTeO}_x$ catalyst promoted by the components of a beryllium has been investigated. The optimum on a yield composition (methacrolein, methacrylonitril, butadiene-1,3) of catalyst and also process conditions have been established.

1. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. - М.: Химия, 1988.
2. Бурагохайн Дебен. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Львов: ЛПИ, 1989.
3. Роксана М. И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Львов: ЛПИ, 1991.

Державний університет "Львівська політехніка"

Надійшла 18.03.99

УДК 541.64

О. В. Шийчук, Г. В. Король

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ПЕРЕВІРКА МЕТОДУ ОБРОБКИ ДАНИХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ АНАЛІЗУ В ЛОГАРИФМІЧНИХ КООРДИНАТАХ

За допомогою експериментальних даних з фотохімічного зшивання поліолефінів перевірено нову методику обробки даних золь-гель аналізу. Лінійна апроксимація результатів може бути легко здійснена в середовищі електронних таблиць. Значення гел-точки вираховується з максимально можливою точністю за методом найменших квадратів. Кількісно оцінити точність отриманих результатів можна за допомогою коефіцієнтів достовірності лінійної апроксимації.

Процеси зшивання макромолекул мають важливе значення у промисловій модифікації полімерів [1, 2]. Для оптимізації технології зшивання необхідно знати концентрацію зшивок у полімерній речовині. Найбільш простим і доступним методом дослідження кількості зшивок у полімерах є золь-гель аналіз, обробку експериментальних даних якого можна виконувати різними методами. Найбільшу популярність серед дослідників знайшло рівняння Чарлзбі-Піннера [2, 3]:

$$S + \sqrt{S} = \frac{G_s}{2G_c} + \frac{A}{G_c \cdot M_w \cdot D}, \quad (1)$$

де S — вміст золь-фракції; D — доза опромінення; G_c — вихід зшивок на 100 еВ поглинутої енергії; $G_s/2G_c$ — відношення ймовірності деструкції до ймовірності зшивання полімерних ланцюгів в ініційованих радикальних процесах; M_w — середньомолекулярна маса; A — коефіцієнт.

Це рівняння використовується для обробки даних з радіаційного зшивання. Для фотохімічного зшивання замість дози опромінення використовують час опромінення [4—6].

Разом з тим рівняння Чарлзбі-Піннера (1) є справедливим тільки для полімерів з початковим найбільш ймовірним розподілом макромолекул за молекулярною масою. Для багатьох промислових марок полімерів молекулярно-масовий розподіл значною мірою відрізняється від найбільш ймовірного і тому використання цього рівняння приводить до суттєвих похибок, оскільки експериментальні дані не підпорядко-

вуються лінійній залежності в координатах Чарлзбі-Піннера [7]. З метою врахування ММР зразка запропоновано удосконалену емпіричну формулу [8]:

$$S + \sqrt{S} = \frac{G_s}{2G_c} + \frac{A}{G_c \cdot M_w} \cdot \left(\frac{1}{D}\right)^w$$

де коефіцієнт w визначається з рівняння:

$$M_w/M_N = 15.9 \cdot (1.25 - w)^{1.613}.$$

Ще одну версію удосконаленого рівняння Чарлзбі-Піннера запропоновано в роботі [9]. У цьому випадку в рівнянні фігурує певна "віртуальна" доза опромінення, величина якої підбирається для досягнення якомога більш прямолінійної апроксимації експериментальних даних. Вказані рівняння можуть бути використані в багатьох випадках, однак обидва вони потребують додаткових математичних обчислень.

З іншого боку, існує давно відомий метод обробки даних золь-гель аналізу в логарифмічних координатах [2, 3]. Цей метод не знайшов широкого застосування, оскільки коефіцієнти нахилу ліній апроксимації залежать від форми початкового розподілу. Разом з тим вплив форми молекулярно-масового розподілу на коефіцієнти нахилу логарифмічно-логіфімічних залежностей кількісно досліджено в роботі [10]. Встановлено, що для полімерів з початковим молекулярно-масовим розподілом типу Шульца-Цімма взаємозв'язок між масовою часткою золю S і коефіцієнтом зшивання δ дійсно опи-

© О. В. Шийчук, Г. В. Король, 2000