

Окиснення ізобутилового спирту на Fe-Te-Mo-O-каталізаторі

В.М. Жизневський, В.В. Гуменецький, Ю.І. Павлишин

Національний університет "Львівська політехніка",
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12; факс: (380-322) 74-41-43

Досліджено окиснення ізобутилового спирту на Fe-Te-Mo-O-каталізаторі у проточній системі та у проточній системі з імпульсною подачею суміші ізобутанолу з повітрям. Визначено залежності швидкості утворення продуктів окиснення від концентрації спирту та селективність утворення продуктів від температури та об'ємної швидкості.

Відомо, що значна кількість ізобутилового спирту міститься в сивушній олії – побічному продукті одержання етанолу бродінням крохмалевмісної сировини, він є також побічним продуктом оксисинтезу. З сивушної олії його можна виділити фракційною перегонкою. На сьогодні ізобутанол не знайшов раціонального використання, хоча у процесі його окиснення можна одержати важливі продукти хімічної промисловості.

Окисненням цього спирту за температури 453-473 К (рис. 1) можна отримати ізомаляний альдегід (ІМА), а потім ізомаляну кислоту (ІМК), метилізобутират (МІБ), а окиснювальним дегідруванням останнього – метилметакрилат (ММА), який широко використовують для синтезу цінних полімерних продуктів. Нині попит на ММА не задовільняється, тому розробка раціональних методів його синтезу є важливим завданням.

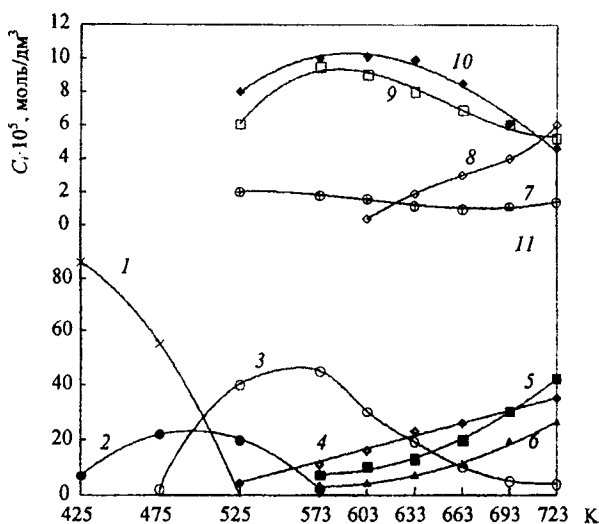
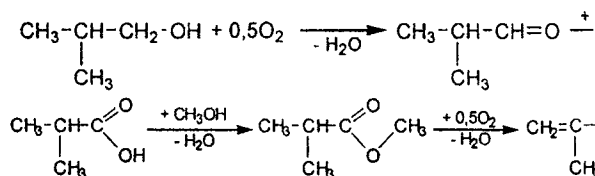
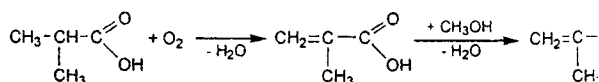


Рис. 1. Окиснення ізобутилового спирту на Fe-Te-Mo-O-каталізаторі у проточній установці з імпульсною подачею реакційної суміші. Мол. доля початкової концентрації спирту 2% у повітрі; $V_{\text{впл}} = 12,5 \text{ см}^3$; $W_n = 0,56 \text{ см}^3/\text{с}$; $W_{\text{об}} = 0,22 \text{ с}^{-1}$. Позначення: C_i – концентрації (моль/дм³): ізобутанолу (1), ІМА (2), ІМК (3), МА (4), CO₂ (5), CO (6), сума оцтового альдегіду і ацетону (7), дивінілу (8), цис-бутену-2 (9), транс-бутену-2 (10), бутену-1 (11)

Блок-схема процесу включає такі стадії:

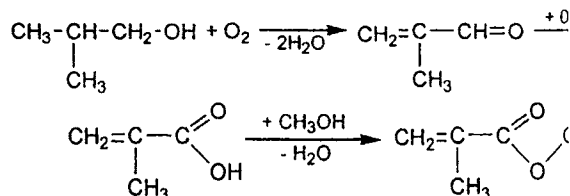


Одержання ММА можна було б здійснити й шляхом, якщо одержану ІМК піддати окиснювальному дегідруванню до метилакрилової кислоти (МА), останньої етерифікацією отримати ММА:



Нами було встановлено, що окиснювальне дегідрування МІБ здійснюється з більшою селективністю окиснювальне дегідрування ІМК до МАК.

МАК та ММА можна отримати також окисненням ізобутанолу за підвищених температур (673–723 К). Тоді на Fe-Te-Mo-O-каталізаторі одержаний ізомаляний альдегід (ІМА) піддається окиснювальному дегідруванню до метилакрилової кислоти (МА), окисненням якої можна отримати МАК, а етерифікацією останньої метилакрилат (ММА):



Процеси окиснення ізобутанолу на твердих каталізаторах до МА вивчено недостатньо. Дослідження реакції окиснення третбутанолу (ТБС) на Fe-Te-Mo-O-каталізаторах показало, що основним продуктом реакції є МА, який утворюється з проміжного продукту дегідратації ТБС – ізобутилену. Оскільки процесі дегідратації ізобутанолу також утворюється ізобутилен, то слід очікувати, що внаслідок окиснення ізобутанолу має виникати МА. З'ясуванню цього питання присвячено цю роботу.

Дослідження виконано у проточній системі зі стаціонарним шаром каталізатора за умови постійної подачі реакційної суміші, а також у проточній системі з імпульсною подачею суміші та повним хроматографічним аналізом продуктів реакції. Методи приготування каталізатора та проведення аналізів описано в роботі [1].

Результати досліджень, отримані у проточній установці з імпульсною подачею реакційної суміші, наведено на рис. 1. Видно, що ІМА починає утворюватись за температури ≈ 410 К. Максимальна його концентрація на виході з реактора спостерігалася за 473–523 К. Отже, якщо реакцію окиснення вести з метою одержання цього продукту, то температура процесу має знаходитись у вказаному інтервалі. Ізобутилен з'являється за вищої температури – приблизно 470 К. Якщо він є небажаним компонентом, то, очевидно, процес потрібно вести за нижчих температур. Повне перетворення ізобутилену за досліджених умов відбувається за температури ≈ 523 К. За температури >523 К утворюються продукти більш глибоких перетворень: МА, СО, СО₂, бутени-2, ацетальдегід, ацетон, дивініл. Останній з'являється в реакційній суміші за 603 К. За вказаної температури концентрація бутенів-2 починає поступово знижуватись. Таким чином, можна зробити висновок, що дивініл утворюється внаслідок окиснювального дегідрування бутенів-2. Відомо, що бутени-2 піддаються окиснювальному дегідруванню на Fe-Te-Mo-O-каталізаторі з меншою швидкістю, ніж бутен-1 [2], тому концентрація бутену-1 на виході є незначною.

Досліджено також можливість одержання МА окисненням ізобутанолу за 563–673 К у проточному реакторі. Отримані результати наведено у табл. 1. За вказаних температур незалежно від часу контакту конверсія ізобутанолу була повною. За цих умов утворюються оцтова й ІКМ, МА, ізобутилен, бутени-2, сліди дивінілу, СО і СО₂.

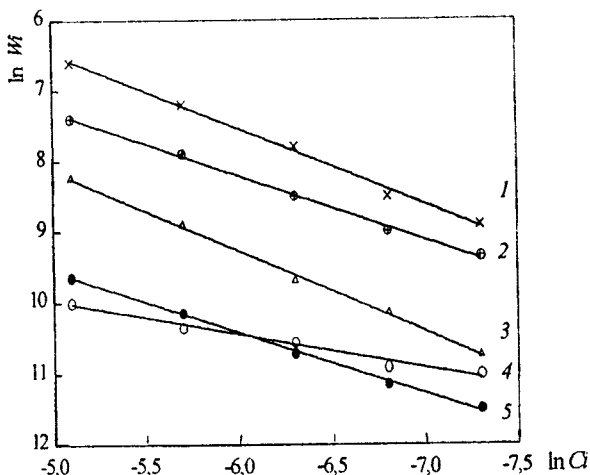


Рис. 2. Залежність $\ln W_i$ від $\ln C_i$: 1–5 відповідно швидкості перетворення ізобутанолу та утворення МА, *i*-C₄H₈, оцтової кислоти, СО і СО₂ (для СО і СО₂ порядок одинковий)

Селективність за кислотами збільшується у разі зменшення $V_{об}$ (зростанні тривалості контакту). На залежності селективності від температури спостерігається максимум за 623 К, що, очевидно, пов'язано з доокисненням кислот за вищої температури. Максимальну селективність за МА (67,3 %) отримано за температури 643 К і $V_{об} = 0,15$ с⁻¹. За вищої температури МА доокиснюється. Вихід бутенів-2 зменшується зі зростанням температури і $V_{об}$, а виходи СО і СО₂ збільшуються зі зростанням температури і часу контакту.

Вивчено вплив концентрації спирту C_i на швидкість утворення продуктів реакції (табл. 2). Із залежності $\ln W_i$ від $\ln C_i$ (рис. 2) визначено порядки реакцій (n) утворення продуктів окиснення за ізобутанолом:

- бруто реакції перетворення спирту, $n = 1$;
- утворення МА, $n = 0,9$;
- утворення ізобутилену, $n = 1,1$;
- утворення оцтової кислоти, $n = 0,45$;
- СО і СО₂, $n = 0,84$

Таблиця 1. Вплив температури і об'ємної швидкості на процес окиснення ізобутанолу на Fe-Te-Mo-O-каталізаторі. Конверсія ізобутанолу в усіх дослідках 100 %; концентрація спирту $2,23 \cdot 10^3$ моль/дм³ у повітрі

№ п/п	$V_{об}$ с ⁻¹	T_p , К	Селективність, %					
			ОК	МА	<i>i</i> -C ₄ H ₈	ΣБ	СО ₂	СО
1	0,07	563	10,0	57,3	22,0	4,7	2,0	4,0
2		593	10,6	53,9	21,0	4,5	4,0	6,0
3		623	10,7	60,1	7,5	3,5	8,2	10,0
4		643	8,0	61,4	4,0	2,6	10,7	13,3
5		673	5,3	56,0	1,4	2,1	20,8	19,7
6	0,15	563	7,0	61,2	23,0	4,0	1,8	3,0
7		593	8,7	58,8	22,0	3,5	2,0	5,0
8		623	10,5	60,6	13,7	3,2	5,0	7,0
9		643	10,2	67,3	7,0	2,5	5,0	8,0
10		673	9,1	56,6	2,0	2,0	15,8	15,5
11	0,22	563	6,0	61,5	25,0	3,0	1,7	2,8
12		593	7,5	61,0	23,0	2,5	2,0	4,0
13		623	9,5	59,3	19,0	2,2	4,0	6,0
14		643	8,0	61,0	15,0	2,0	6,5	7,5
15		673	7,5	55,0	10,0	2,0	12,5	13,0
16	0,42	563	5,5	59,5	28,0	3,0	1,5	2,5
17		593	7,0	59,6	25,0	2,7	1,8	3,9
18		623	8,5	58,3	21,0	2,5	3,9	5,8
19		643	8,1	58,7	18,0	2,2	6,0	7,0
20		673	7,5	55,5	12,0	2,0	11,0	12,0
21	0,82	563	5,0	59,1	30,0	2,5	1,4	2,0
22		593	6,5	58,3	27,5	2,2	1,7	3,8
23		623	8,0	58,8	22,5	2,2	3,5	5,0
24		643	7,5	60,0	19,0	2,0	5,0	6,5
25		673	6,4	57,7	12,0	1,9	10,5	11,5

Примітка. ОК – сума кислот в розрахунку на оцтову, МА – метакролеїн, ΣБ – бутен-1 + бутени-2.

Таблиця 2. Вплив концентрації спирту C_1 у повітрі на швидкість утворення продуктів реакції окиснення ізобутанолу за $T = 643$ К, $W_{об} = 0,22$ с⁻¹, $V_{кат} = 6,36$ см³, $W_n = 1,4$ см³/с, $X_{спирту} = 100$ %

C_1 в.ОН·10 ³ , моль/дм ³	Швидкість утворення продуктів $W \cdot 10^4$, моль/(дм ³ ·с)					
	ОК	МА	iC ₄ H ₈	CO ₂	CO	i-BuOH
0,68	0,17	0,88	0,23	0,10	0,1	1,47
1,10	0,18	1,23	0,39	0,15	0,14	2,13
1,84	0,24	2,0	0,62	0,24	0,25	3,96
3,34	0,31	3,7	1,36	0,35	0,34	7,46
6,2	0,46	6,48	2,58	0,69	0,64	13,40

Примітка. W_n , $W_{об}$, $V_{кат}$ – відповідно швидкість потоку, об'ємна швидкість, питомий об'єм каталізатора; X – конверсія, ОК – оцтова кислота, МА – метакролеїн, i-BuOH – ізобутанолу; швидкість утворення продуктів наведена як швидкість перетворення спирту в цей продукт.

З метою дослідження шляхів утворення продуктів окиснення ізобутанолу імпульсним методом у порівняльних умовах вивчено окиснення спирту (рис. 1), а також окиснення на цьому ж каталізаторі ізобутилену (рис. 3), бутену-1 (рис. 4), ІМА (рис. 5) та МА (рис. 6). Під час окиснення ізобутилену (рис. 3) основним продуктом є МА, утворюються також оцтовий альдегід, ацетон і продукти повного окиснення – CO і CO₂. Бутен-1 і бутени-2, які утворюються у процесі окиснення ізобутанолу (рис. 1), в продуктах окиснення ізобутилену не виявлено.

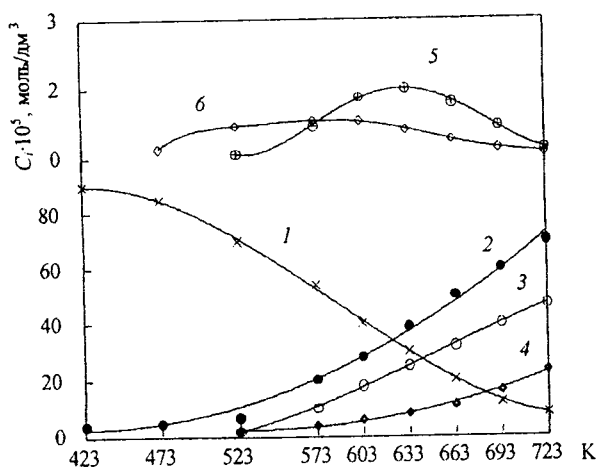


Рис. 3. Окиснення ізобутилену на Fe-Te-Mo-O-каталізаторі у проточній установці з імпульсною подачею реакційної суміші (умови див. на рис. 1): 1–6 концентрації (C_1 , моль/дм³) відповідно ізобутилену, МА, CO₂, CO, оцтового альдегіду й ацетону

Під час окиснення бутену-1 (рис. 4) основним продуктом реакції є дивініл. Відбувається також ізомеризація бутену-1 до бутенів-2.

З карбонільних продуктів у невеликій кількості знайдено оцтовий альдегід і ацетон. Утворюється зна-

чна кількість продуктів глибокого окиснення. За максимальної температури досліджень (723 К) співвідношення у перетворенні бутену-1 до дивінілу і до суми CO і CO₂ становить 4:1.

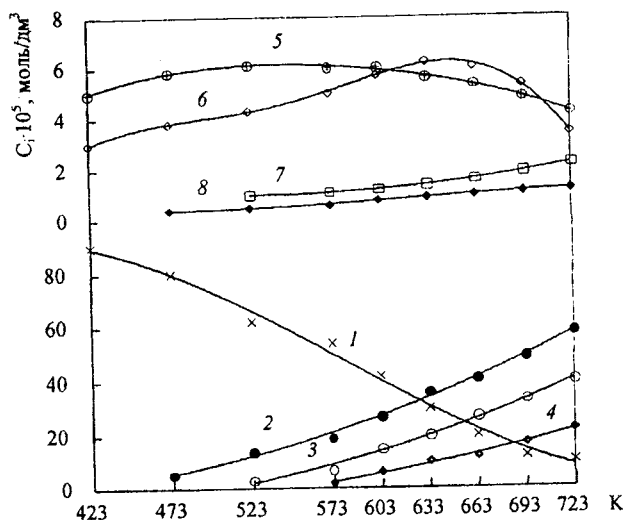


Рис. 4. Окиснення бутену-1 на Fe-Te-Mo-O-каталізаторі у проточній установці з імпульсною подачею реакційної суміші (умови див. на рис. 1): 1–8 концентрації (C_1 , моль/дм³) відповідно бутену-1, ДВ, CO₂, CO, транс-бутену-2, цис-бутену-2, оцтового альдегіду, метилвінілкетону

Окиснення ІМА (рис. 5) показує, що бутен-1 і бутени-2 не утворюються. Утворення цих продуктів у процесі окиснення ізобутанолу можна пояснити ізомеризацією останнього до *n*-бутанолу, з якого виникає бутен-1, який може ізомеризуватись на кислотних центрах каталізатора до бутенів-2 і в результаті окиснювального дегідрування дає дивініл.

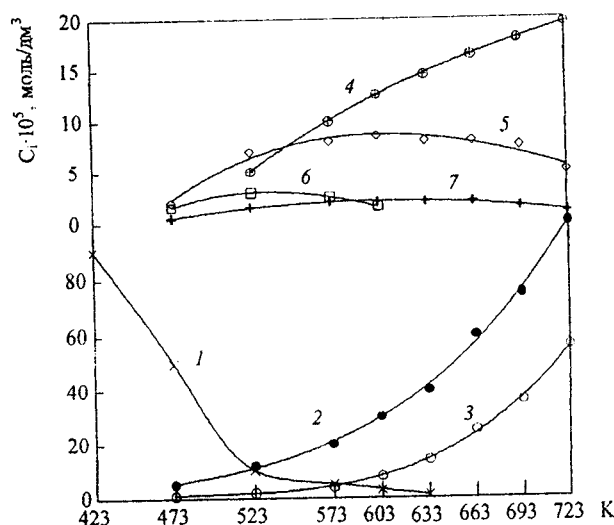


Рис. 5. Окиснення ізомаляного альдегіду на Fe-Te-Mo-O-каталізаторі у проточній установці з імпульсною подачею реакційної суміші (умови див. на рис. 1): 1–7 концентрації (C_1 , моль/дм³) відповідно ІМА, CO₂, CO, МА, оцтова + ІМК, НМА, оцтового альдегіду + ацетону

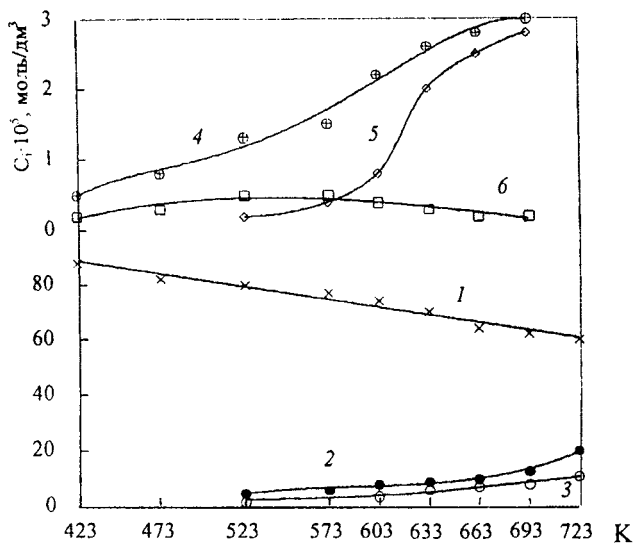


Рис. 6. Окиснення метакролеїну на Fe-Te-Mo-O-каталізаторі у проточній установці з імпульсною подачею реакційної суміші (умови див. на рис. 1): 1–6 концентрації (C_i , моль/дм³) відповідно МА, CO₂, CO, оцтова кислота, МАК, оцтового альдегіду + ацетону

Продуктами окиснення ІМА (рис. 5) є МА, н-масляний альдегід (НМА), оцтова кислота, оцтовий альдегід і ацетон. Отже, ІМА в умовах реакції за температур вище 523 К частково ізомеризується до НМА. В продуктах окиснення ізобутанолу НМА відсутній. З рис. 5 видно, що його утворення незначне і він швидко доокиснюється. ІМА теж швидко окиснюється до CO і CO₂, особливо за високих температурах (рис. 5). В результаті окиснювального дегідрування ІМА за 523 К

починає з'являється МА і його концентрація збільшується зі зростанням температури. З кислот у реакційній суміші виявлено оцтову кислоту та ІМК приблизно в однакових концентраціях.

З досліджених продуктів з найменшою швидкістю на Fe-Te-Mo-O-каталізаторі окиснюється МА (рис. 6): за максимальної температури досліджень (723 К) його конверсія становить 30%. В результаті утворюється оцтова кислота, невелика кількість оцтового альдегіду й ацетону. За температур вище 523 К в продуктах реакції виявлено МАК, концентрація якої зростає зі збільшенням температури.

Отже, МА є найстабільнішим щодо окиснення серед усіх досліджених продуктів. За максимальної із вивчених температур (723 К) концентрація суми CO і CO₂ становить $3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (рис. 5). У разі окиснення ІМА – $6,0 \cdot 10^{-4}$, бутену-1 – $6,0 \cdot 10^{-4}$, ізобутилену – $6,3 \cdot 10^{-4}$, ізобутанолу – $7,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (рис. 5, 4, 3, 1 відповідно).

Таким чином, встановлено, що окиснення ізобутанолу можна здійснити або до ІМА за знижених температур (473–523 К), або до МА за температури ≈ 643 К і $V_{об} = 0,15$ с⁻¹. В цих умовах селективність за МА дорівнює 67,3%.

1. Жизневський В.М., Гуменецький В.В., Бажан Л.В., *Журн. физ. химии*, 1999, 73 (8), 1366–1370.

2. Жизневський В.М., *Каталитическое окисление низкомолекулярных олефинов*, Дис... д-ра хим. наук, М., 1982.

Надійшла до редакції 21.04.2003 р.

Окисление изобутилового спирта на Fe-Te-Mo-O-катализаторе

В.М. Жизневский, В.В. Гуменецкий, Ю.И. Павлишин

Национальный университет "Львовская политехника",
Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12, факс: (380-322) 74-41-43

Исследовано окисление изобутилового спирта на Fe-Te-Mo-O-катализаторе в проточной системе и в проточной системе с импульсной подачей смеси изобутанола с воздухом. Определены зависимость скорости образования продуктов окисления от концентрации спирта и селективность образования продуктов от температуры и объемной скорости.

Oxidation of isobutyl alcohol on Fe-Te-Mo-O-catalyst

V.M. Gyznevskii, V.V. Humenetskii, Yu.I. Pavlishyn

National University "Lvivska Polytechnika",
12, Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine, Fax: (380-322) 74-41-43

The oxidation of isobutanol on Fe-Te-Mo-O-catalyst in flowing system and that with impulse feed of isobutanol-air mixture have been investigated. The dependences of oxidation products formation rate on alcohol concentration and products formation selectivity on temperature and volumetric rate have been determined.