

## Окиснювальний амоніліз *трет.*бутилового спирту на залізо-телур-молібден-оксидному каталізаторі, промотованому іонами кальцію

В.М. Жизневський<sup>а</sup>, Є.В. Федевич<sup>б</sup>, Г.С. Караман<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Державний університет "Львівська політехніка",  
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12; факс: (380-322) 74-41-43;

<sup>б</sup>Львівський державний аграрний університет,  
Україна, 29040 Дубляни Львівської обл.; факс: (0322) 79-32-31

Досліджено промотуючу дію іонів  $\text{Ca}^{2+}$  на властивості Fe-Te-Mo-O-каталізатора реакції окиснювального амонілізу *трет.*бутанолу до метакрилонітрилу. Максимальний вихід цільового продукту досягається на каталізаторі, який містить промотор у кількості, відповідній атомному співвідношенню  $\text{Ca/Mo} = 0,05$ . Встановлено, що метакрилонітрил утворюється шляхом окиснювального амінування продукту неповного окиснення *трет.*бутанолу – метакролеїну. В оптимальних умовах ( $T = 633 \text{ K}$ ;  $\tau = 4,8 \text{ с}$ ) вихід метакрилонітрилу досягає 82 %.

Залізо-телур-молібден-оксидний каталізатор (Fe-Te-Mo-O-каталізатор), запропонований для реалізації процесу окиснення ізобутену в метакролеїн (МА) [1], проявляє значно ширший спектр каталітичної дії: придатний і для окиснення спиртів до альдегідів [2], окиснювального дегідровання *n*-бутенів та пентенів [3], окиснювальної дегідратації *трет.*бутанолу (ТБС) та ізобутилового спирту в МА [4], окиснювального амонілізу ізобутену та пропілену [5].

Метою даної роботи є виявлення можливості використання Fe-Te-Mo-O-каталізатора в реакції окиснювального амонілізу ТБС до метакрилонітрилу (МАН), який самостійно застосовується як мономер для виробництва пластмас, хімічних волокон, синтетичних каучуків. Він також може використовуватися як сировина для одержання метакрилової кислоти та її ефірів. Встановлено, що ефективність досліджуваного каталізатора при окисненні ізобутену [6] і ТБС [4] можна суттєво поліпшити промотуванням іонами лужних і лужноземельних елементів. Тому було доцільно вивчити можливість застосування цих промоторів і в реакції окиснювального амонілізу ТБС.

### Експериментальна частина

Fe-Te-Mo-O-каталізатор з атомним співвідношенням активних компонентів  $\text{Fe:Te:Mo} = 1:0,85:1$ , а також контакти, модифіковані іонами кальцію, виготовляли за методикою, описаною у роботі [7], і для досягнення стаціонарного стану активували в проточному реакторі за температури 633 К реакційною сумішшю (РС), % (мол.): *трет.*бутанол – 2,0;  $\text{NH}_3$  – 3,0;  $\text{O}_2$  – 5; He – 90,0.

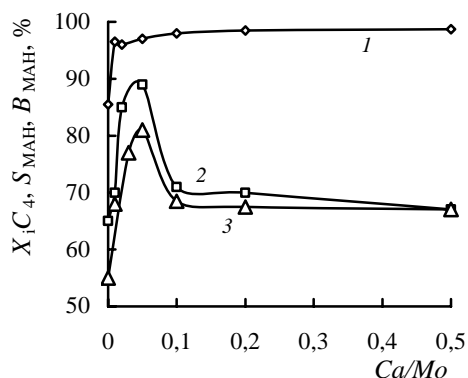
Каталітичні властивості в реакції окиснювального амонілізу досліджували імпульсним мікрометодом у диференціальному реакторі з псевдозрідженим шаром каталізатора [8]. У реактор вносили досліджуваний каталізатор (розмір зерен 1–2 мм) в кількості 0,5; 1,0; 2,0 або 3,0 г, що при швидкості потоку 2,0 л/год забез-

печувало час контакту 0,8; 1,6; 3,2 і 4,8 с відповідно. Краном-дозатором в реактор подавали імпульси РС об'ємом 12,5 см<sup>3</sup> вище зазначеного складу. На виході з реактора форма імпульсу була близькою до прямокутної, продукти поділялися на два рівні потоки. Один потік спрямовувався на хроматографічну колонку довжиною 2 м, заповнену хроматоном N-AW-DMCS з нанесеними Arieson-L і ПЕГ-6000 в кількості 15 і 5 % маси носія. На цій колонці проходило розділення *i*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, МА та МАН. Колонка працювала за температури 373 К із застосуванням полум'яно-іонізаційного детектора. Другий потік скеровувався спочатку на хроматографічну колонку довжиною 0,7 м, наповнену полісорбом-1, на якій CO<sub>2</sub> відділявся від повітря і СО, а потім на хроматографічну колонку (L = 2 м), заповнену молекулярними ситами NaX, де розділялись O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> та СО.

Питому поверхню каталізаторів визначали хроматографічним методом за тепловою десорбцією аргону [9]. Загальну кислотність каталітичної поверхні установлювали за хемосорбцією аміаку, а силу кислотних центрів – за його термодесорбцією згідно з методикою [10]. У роботі [5] доведено, що найефективнішим промотором для Fe-Te-Mo-O-каталізатора при окиснювальному амонілізі ізобутену є іони  $\text{Ca}^{2+}$ . Оскільки під час окиснювальної дегідратації ТБС стадія власне дегідратації є досить швидкою і спирт повністю перетворюється в ізобутен, який підлягає послідовним окиснювальним перетворенням, можна допустити, що в реакції окиснювального амонілізу *трет.*бутанолу промотуюча дія іонів  $\text{Ca}^{2+}$  збережеться.

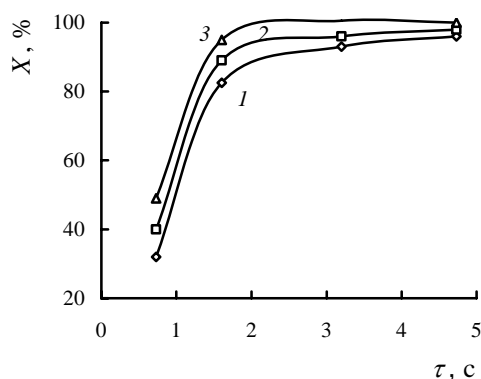
Вивчення впливу промотору на властивості Fe-Te-Mo-O-каталізатора проводили за температури 603, 633 і 663 К. На рис.1 подано результати, одержані за температури 633 К і часі контакту 3,2 с. Видно, що збільшення вмісту промотуючої добавки до співвідношення  $\text{Ca/Mo} = 0,05$  помітно підвищує активність каталізатора.

ра і селективність утворення МАН. Подальше зростання вмісту іонів кальцію до співвідношення Са/Мо = 0,1 на активність каталізатора суттєво не впливає, але селективність утворення МАН і його вихід помітно зменшуються. Таким чином, як видно з рис. 1, оптимальний вміст промотуючих іонів кальцію відповідає атомному співвідношенню Са/Мо = 0,05.



**Рис. 1.** Вплив вмісту промотуючої добавки іонів Са<sup>2+</sup> на конверсію *i*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> (1), селективність утворення (2) і вихід МАН (3) ( $T_p = 633$  К;  $\tau = 3,2$  с)

Аналогічні результати впливу промотування на каталітичні властивості досліджуваного каталізатора (при  $T_p = 633$  К і  $\tau_k = 4,8$  с) наведено у табл. 1, у якій також подано величини їх питомої поверхні та кислотні властивості. Максимальну загальну кислотність має каталізатор із співвідношенням Са/Мо = 0,05, який, як зазначалось, забезпечує максимальну селективність і найбільший вихід МАН. Аміак, що адсорбується на кислотних центрах цього каталізатора, характеризується мінімальною температурою максимуму піка термодесорбції і мінімальною енергією активації термодесорбції. Це означає, що найефективніший каталізатор має максимальну кількість центрів адсорбції аміаку, але сила його адсорбції є мінімальною.



**Рис. 2.** Вплив часу контакту на конверсію *i*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> за температури 603 (1), 633 (2) і 663 К (3)

Таблиця 1. Фізико-хімічні властивості Fe-Te-Mo-O-каталізаторів, промотованих іонами Са<sup>2+</sup> (атомне співвідношення Fe:Te:Mo = 1:0,85:1). Хемосорбція NH<sub>3</sub>: 343 К,  $V_{imm} = 0,1$  см<sup>3</sup>, термодесорбція 16 К/хв

Са/Мо	$S_{пит}$ , м <sup>2</sup> /г		Кислотність поверхні*				$N_s \cdot 10^{18}$ , центрів/м <sup>2</sup>	Каталітичні властивості**		
	до роботи	після роботи	$V_a \cdot 10^3$ , ммоль/м <sup>2</sup>	$V_d \cdot 10^3$ , ммоль/м <sup>2</sup>	$T_m$ , К	$E_p$ , кДж/моль		Xi-C <sub>4</sub> , %	S <sub>MAN</sub> , %	V <sub>MAN</sub> , %
0	10,7	0,8	3,2	2,7	403	80	1,9	91,0	60,0	54,6
0,01	8,7	1,2	3,8	2,9	408	75	2,2	97,3	64,6	62,9
0,02	8,2	1,1	4,0	2,9	398	72	2,4	97,7	79,3	77,4
0,05	5,2	0,6	4,7	2,7	391	68	2,8	98,0	83,2	81,5
0,10	5,0	0,7	4,2	2,5	403	76	2,6	99,1	61,1	60,5
0,20	7,5	1,2	3,5	2,4	393	75	2,2	99,5	58,2	57,9
0,50	8,2	1,9	3,3	2,6	393	78	2,0	100,0	53,0	53,0

\*  $V_a$  – кількість адсорбованого аміаку на поверхні за температури 343 К;  $V_d$  – кількість десорбованого з поверхні аміаку;  $T_m$  – температура максимуму термодесорбційного піка при програмі 16 °/хв;  $E_d$  – енергія активації термодесорбції аміаку.

\*\* Каталітичні властивості, визначені за температури 633 К і  $\tau_k = 4,8$ ; Xi-C<sub>4</sub>, S<sub>MAN</sub>, V<sub>MAN</sub> – конверсія *i*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, селективність та вихід МАН відповідно.

Разом з тим, як видно з поданих у табл. 2 результатів дослідження адсорбції та термодесорбції ТБС, на одиниці поверхні каталізатора з атомним співвідношенням Са/Мо = 0,05 адсорбується максимальний об'єм ТБС так, що ступінь покриття поверхні каталізатора близька до одиниці. Одержані результати свідчать, що на досліджуваних каталізаторах є два види центрів адсорбції ТБС. Перший – центри слабкої адсорбції у температурному інтервалі 375–395 К, з яких термодесорбція аміаку проходить за низької (22–40 кДж/моль) теплоти активації термодесорбції і з виділенням ТБС і *i*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> у продуктах десорбції. Очевидно, це центри зворотної адсорбції, які не причетні до перебігу каталітичного процесу. На адсорбційних центрах другого виду термодесорбція ТБС відбувається за значно вищої температури (620–690 К) з більшою теплотою активації термодесорбції (50–80 кДж/моль) і виділенням у продуктах десорбції *i*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, МА, СО<sub>2</sub> і СО, тобто продуктів окиснення ізобутену. Можна допустити, що саме на цих центрах ТБС перетворюється в *i*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, який окиснюється до МА. За наявності в РС аміаку він адсорбується на кислотних центрах, частково окиснюючись з виділенням води і утворенням адсорбованого іміну (>NH), який, взаємодіючи з адсорбованим МА, утворює МАН. На каталізаторі з атомним співвідношенням Са/Мо = 0,05 є максимальна і приблизно однакова кількість центрів адсорбції аміаку та реакційних центрів, на яких ТБС перетворюється в МА (табл. 1, 2).

Таблиця 2. Адсорбція і термодесорбція ТБС на поверхні Fe-Te-Mo-O-катализаторів, промотованих іонами Ca<sup>2+</sup> (Тадс – 343 К; термодесорбцію проводили при програмованій температурі 16 °/хв)

Ca/Mo	Об'єм адсорбованого ТБС, V·10 <sup>3</sup> , ммоль/м <sup>2</sup>	N <sub>ц</sub> ·10 <sup>18</sup> , адсорбції ТБС, центр/м <sup>2</sup>	Ступінь покриття поверхні катализатора ТБС, % моношару	Термодесорбція			
				Перший пік		Другий пік	
				T <sub>п</sub> , К	E <sub>д</sub> , кДж/моль	T <sub>п</sub> , К	E <sub>д</sub> , кДж/моль
0	3,8	2,3	0,72	375	22	660	75
0,01	4,0	2,4	0,76	373	20	663	76
0,02	4,3	2,6	0,82	370	39	683	74
0,05	5,5	3,3	1,05	368	40	693	83
0,10	3,4	2,0	0,65	368	29	623	57
0,20	3,0	1,8	0,57	386	27	640	55
0,50	2,8	1,7	0,54	395	26	657	50

На даному катализаторі дослідили вплив часу контактування за температури 603, 633 і 663 К на окиснювальний амоніліз суміші, % (мол.): ТБС – 2, NH<sub>3</sub> – 3, O<sub>2</sub> – 5, He – 90. Вплив часу контакту на конверсію i-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> представлено на рис. 2. Час контакту, необхідний для досягнення практично повної конверсії ізобутену, з ростом температури реакції закономірно зменшується.

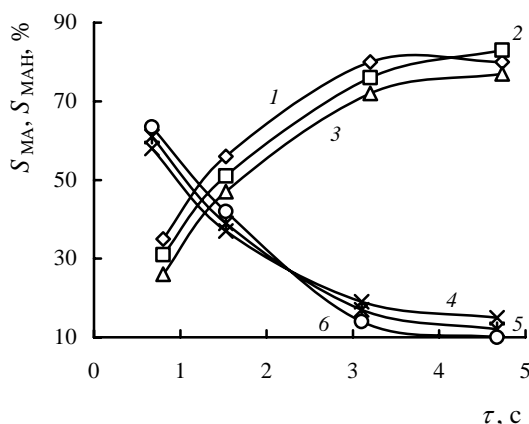


Рис. 3. Вплив часу контакту на селективність утворення МАН (1–3) та МА (4–6) при 603 К (1, 4), 633 К (2, 5) і 663 К (3, 6)

Селективність утворення МА в дослідженому інтервалі температур є майже незмінною і зі зростанням часу контакту зменшується. Разом з тим селективність утворення МАН зменшується на 8–10 % із зростанням температури реакції від 603 до 663 К і збільшується із зростанням часу контакту в інтервалі 0,8–4,8 с від 25–35 до 75–85 % (рис. 3). Це означає, що основним шляхом утворення МАН є взаємодія адсорбованого на поверхні катализатора МА з адсорбованим на кислотних центрах аміаком. Максимальний вихід МАН – 82 % – досягнуто за температури 633 К і часі контакту 4,8 с (рис. 4).

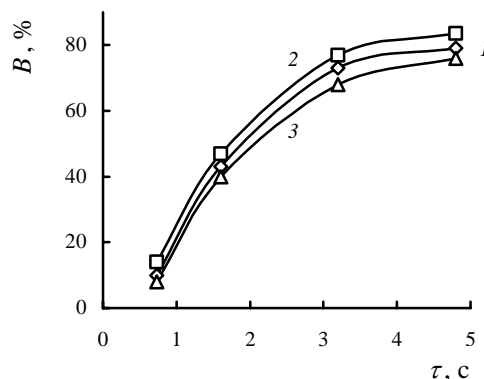


Рис. 4. Вплив часу контакту на вихід МАН за температури 603 (1), 633 (2) і 663 К (3)

Таблиця 3. Відновлення FeTe<sub>0,85</sub>MoCa<sub>0,05</sub>O<sub>x</sub>-катализатора імпульсами ВС (5 % (об.) ТБС в гелії) (T = 663 К, V<sub>ім</sub> = 5,5 см<sup>3</sup>, V<sub>n</sub> = 0,55 см<sup>3</sup>/с, S<sub>кат</sub> = 2,6 м<sup>2</sup>)

Номер імпульсу	X <sub>г</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , %	S <sub>МА</sub> , %	S <sub>CO</sub> , %	S <sub>CO<sub>2</sub></sub> , %	W <sub>г</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ·10 <sup>6</sup> , моль/(м <sup>2</sup> ·с)	Ступінь відновлення катализатора, % моношару
1	97,2	50,5	40,8	8,6	1,29	70
2	88,7	67,5	23,6	8,9	1,20	150
3	88,7	76,5	16,5	7,1	1,18	214
4	87,2	88,2	5,80	6,0	1,21	289
5	87,6	91,7	2,00	6,3	1,19	362
-----						
15	74,3	91,0	2,4	6,6	0,87	619
-----						
25	33,9	85,4	4,3	10,3	0,52	745
-----						
45	9,0	85,0	5,2	8,8	0,15	925

Оскільки в досліджуваній процес як головна входить стадія окиснення ізобутену, яка реалізується за участю поверхневого кисню кристалічної ґратки катализатора [3], доцільно було вивчити вплив вилучення поверхневого кисню на швидкість топохімічного відновлення поверхні ізобутеном і селективність утворення МА. На катализатор з оптимальним вмістом промотору послідовно подавали імпульси відновлюючої суміші (ВС) – 5 % (мол.) ТБС у гелії, за температури 663 К. Наведені у табл. 3 результати дозволяють зробити певні висновки:

– при вилученні в першому імпульсі ВС 70 % моношару кисню конверсія в наступному імпульсі зменшується на 10 %, а селективність утворення МА зростає на 17 %;

– у подальших чотирьох послідовних імпульсах ВС з поверхні катализатора вилучається близько трьох моношарів кисню. Конверсія ізобутену при цьому залишається практично незмінною, а селективність утворення МА зростає від 67 до 92 %;

– під час подальшої подачі 40 імпульсів ВС ступінь відновлення катализатора зростає до дев'яти моношарів, при цьому його активність різко падає, а селективність утворення МА суттєво не змінюється.

Це означає, що адсорбований на поверхні катализатора кисень спричинює деструктивне і повне окиснення ізобутену. Коли в перших імпульсах ВС цей слабкозв'язаний кисень використовується, то в подальшому топохімічне відновлення здійснюється за рахунок кисню поверхневих шарів кристалічної ґратки з різким збільшенням селективності утворення МА. З віддаленням кисню з поверхневих шарів кристалічної ґратки його поверхнева концентрація поступово зменшується, що й спричинює зниження швидкості топохімічного відновлення поверхні ізобутеном. Таким чином, часткове відновлення поверхні досліджуваного катализатора реакційною сумішшю, не зменшуючи суттєво його активності, підвищує селективність неповного окиснення ТБС.

Процес окиснювального амонілізу ТБС поєднує стадії окисно-відновного і кислотного-основного гетерогенного каталізу, і промотування Fe-Te-Mo-O-катализатора іонами Ca<sup>2+</sup> дозволяє оптимізувати як кислотно-основні, так і окисно-відновні властивості каталітичної поверхні, що забезпечує досягнення більш ніж 80 % виходу МАН.

## Література

1. Федевич Е.В., Крылова В.В., Жизневский В.М. и др., *Хим. пром-сть*, 1980, (6), 335.
2. Кожарский В.А., *Автореф. дис. ... канд. хим. наук*, Львов, 1985.
3. Жизневский В.М., Федевич Е.В., *Каталитические процессы получения акрилатных мономеров*, Львов, Свит, 1991.
4. Кхан Мд. Рахман, *Автореф. дис. ... канд. хим. наук*, Львов, 1977.
5. Роксана М.Н., *Автореф. дис. ... канд. хим. наук*, Львов, 1991.
6. Двончова Э., *Автореф. дис. ... канд. хим. наук*, Львов, 1988.
7. Жизневский В.М., *Автореф. дис. ... д-ра хим. наук*, Москва, 1982.
8. Шукин В.П., Веньяминов С.А., *Кинетика и катализ*, 1971, **29** (3), 53.
9. Рубаник М.Я., Гороховатский Я.Б., *Неполное каталитическое окисление олефинов*, Киев, Техника, 1964.
10. Харламов В.В., Богомолов В.М., Мирзабаев Н.В. и др., *Журн. физ. химии*, 1976, **50** (2), 343.

Надійшла до редакції 26 квітня 2001 р.

## Окислительный амонілиз трет.бутилового спирта на железо-теллур-молибден-оксидном катализаторе, промотированном ионами кальция

В.М. Жизневский<sup>а</sup>, Е.В. Федевич<sup>б</sup>, Г.С. Караман<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Государственный университет "Львівська політехніка",  
Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12; факс : (380-322) 74-41-43;

<sup>б</sup>Львовский государственный аграрный университет,  
Украина, 29040 Дубляны Львовской обл.; факс: (0322) 79-32-31

Исследовано промотирующее действие ионов Ca<sup>2+</sup> на свойства Fe-Te-Mo-O-катализатора окислительного амонілиза трет.бутанола в метакрилонитрил. Максимальный выход целевого продукта достигается на катализаторе, содержащем промотор в количестве, соответствующем атомному соотношению Ca/Mo = 0,05. Установлено, что метакрилонитрил образуется путем окислительного аминирования продукта неполного окисления трет.бутанола – метакролеина. В оптимальных условиях ( $T = 633$  К,  $\tau = 4,8$  с) выход метакрилонитрила достигает 82 %.

## Oxidative ammonolysis of tertiary butyl alcohol on Fe-Te-Mo-O-catalyst promoted by $\text{Ca}^{2+}$ ions

V.M. Zhyznevskii<sup>a</sup>, E.V. Fedevych<sup>b</sup>, G.S. Karaman<sup>a</sup>

<sup>a</sup>State university "Lviv Polytechnic", 12, S. Bandery Str.,  
Lviv, 79013, Ukraine, Fax: (380-322) 74-41-43;

<sup>b</sup>Lviv State Agricultural University,  
Lviv-Dubljany, 29040, Ukraine, Fax: (0322) 79-32-31

Catalytic properties of Fe-Te-Mo-O-catalyst promoted by ions of  $\text{Ca}^{2+}$  in the reaction of oxidation ammonoliz tertiary butyl alcohol have been investigated. Maximum output of metacrylonitrile has been achieved when using catalyst with atomic correlation  $\text{Ca/Mo} = 0,05$ . In optimal conditions ( $T = 633 \text{ K}$ ,  $\tau = 4,8 \text{ s}$ ) the yield of metacrylonitrile is about 82 %.

### НАЙСУЧАСНІШІ СЕРТИФІКАЦІЙНІ ПОСЛУГИ – ГАРАНТ УСПІШНОГО БІЗНЕСУ!

**Орган з сертифікації "СЕПРОНАФТОТЕРМ" ІБОНХ НАН України  
Атестат акредитації в Системі УкрСЕПРО № UA4.001.109 від 02.08.99 р.**

"СЕПРОНАФТОТЕРМ" працює на ринку сертифікаційних послуг протягом 5 років.  
Орган проводить сертифікацію:

- ◆ нафтопродуктів (моторних олив, автомобільних бензинів, дизельного палива, пластичних мастил, бітумів);
- ◆ хімічної продукції технічного призначення (автохімії);
- ◆ лакофарбових матеріалів і розчинників до них;
- ◆ миючих засобів (рідких, порошкоподібних, піномиючих і т. д.);
- ◆ шампунів, мил, відбілювачів;
- ◆ засобів для укладання волосся, барвників;
- ◆ парфюмерно-косметичної продукції і т. д.

"СЕПРОНАФТОТЕРМ" у своєму розпорядженні має власні лабораторії на базі Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України. В органі з сертифікації працюють провідні спеціалісти в галузі нафтопереробки та біоорганічної хімії. Все це дозволяє керівництву "СЕПРОНАФТОТЕРМ" проводити гнучку цінову політику під час роботи з замовниками. У разі заявки на сертифікацію широкого асортименту продукції ціни обговорюються додатково.

На сертифікацію можуть бути заявлені як окремі партії продукції, так і продукція, що випускається серійно. Оптимальна схема сертифікації вибирається, виходячи з інтересів замовника з урахуванням останніх змін в Системі УкрСЕПРО.

Орган з сертифікації "СЕПРОНАФТОТЕРМ" запрошує підприємства, організації, фірми, що займаються виробництвом та імпортом продукції, до взаємовигідного співробітництва.

Сучасне лабораторне устаткування, кваліфікований персонал, неупередженість у виконанні робіт і їх об'єктивність роблять "СЕПРОНАФТОТЕРМ" Вашим надійним партнером!

Телефон: 552 -70 -59