

## Газофазне окиснення ізобутилового спирту на Fe–Te–Mo-оксидному каталізаторі

*В.М. Жизневський, В.В. Гуменецький, О.О. Мацьків, В.В. Івасів*

*Національний університет "Львівська політехніка",  
Україна, 79013 Львів, вул. Степана Бандери, 12; факс: (0322) 74-43-00*

Досліджено вплив промотуючих домішок нітратів  $Mg^{2+}$  і  $Ba^{2+}$ , а також  $BaCl_2$  на каталітичні властивості Fe–Te–Mo– $O_x$ -каталізатора окиснення ізобутилового спирту до метакролеїну. Встановлено, що кращим промотором за виходом метакролеїну є  $BaCl_2$ . Доведено, що активність і селективність промотованого каталізатора корелюють з електронегативністю та радіусом іона промотору  $Me^{2+}$ : чим вища електронегативність та менший радіус іона, тим активніший і менш селективний промотований каталізатор. Найбільш активним й селективним є каталізатор, промотований  $BaCl_2$ . Передбачається, що у цьому випадку аніони хлору, введені до складу каталізатора, беруть участь у стадії відщеплення протона від ізобутилену з утворенням  $\pi$ -алільного радикала – першої стадії процесу окиснення ізобутилену до метакролеїну.

Метакрилова кислота (МАК) та її похідні є цінними мономерами хімічної промисловості. Полімери та сополімери на їх основі мають високі експлуатаційні властивості, характеризуються прозорістю, механічною міцністю і стійкістю до старіння, тому широко застосовуються у виробництві органічного скла, світлооптичної техніки, лакофарбових матеріалів, клеїв й інших цінних продуктів, які знаходять застосування в різноманітних галузях промисловості: текстильній, шкіряній, лакофарбовій, машинобудівній, літакобудівній тощо.

Найперспективнішим методом отримання МАК є каталітичне окиснення ізобутилену або третбутилового спирту (ТБС) у дві стадії – спочатку до метакролеїну (МА), а потім до МАК. Широкий розвиток цього процесу стримується недостатньою кількістю вихідної сировини. Відомо, що значні кількості ізобутилену витрачаються на отримання високооктанової домішки до бензинів – метилтретбутилового етеру [1], світове виробництво якого зростає з кожним роком. Наприклад, у 1985 р. в усьому світі виробили 2,5 млн т, в 1991 р. – 21 млн т. Зростання виробництва у США становить 25 % за рік. Тому пошук нових джерел сировини для виробництва метакрилатів є актуальною проблемою.

Одним із джерел одержання МАК може бути ізобутиловий спирт (ІБС) – відпадок спиртового виробництва та деяких інших процесів. Під час його окиснення повітрям на Fe–Te–Mo– $O_x$ -каталізаторі утворюються ізомасляний альдегід (ІМА), ізобутилен, МА й інші продукти.

Максимальний вихід ІМА спостерігали при 490–500 К, за вищих температур відбувалося його окиснювальне дегідрування до МА. Селективність за останнім у разі оптимальних умов 643 К і тривалості контакту ( $\tau_k$ ) 3,6 с досягло 68,5 % (таблиця). Промотування Fe–Te–Mo– $O_x$  (1:0,85) каталізатора невеликими кількостями лужноземельних елементів поліпшило його каталітичні властивості в реакції окиснення ізобутилену до МА [2].

Мета роботи – вивчити вплив домішок магнію та барію на каталітичні властивості цього каталізатора в реакції окиснення ІБС.

Методика приготування каталізаторів наведена у праці [3], а хроматографічного аналізу продуктів реакції – [4].

### Експериментальна частина

Каталітичні властивості каталізаторів досліджували у проточній системі з імпульсною подачею реагентів. Вивчено вплив температури і часу контакту на вихідному каталізаторі і каталізаторах, промотованих катіонами  $Mg^{2+}$  та  $Ba^{2+}$ , з оптимальною для окиснення ізобутилену до МА концентрацією промотору [2]. Отримані результати досліджень наведені в таблиці.

### Обговорення результатів експериментів

З таблиці видно, що на усіх досліджених каталізаторах утворювалися ізобутилен, ІМА, МА, СО і  $CO_2$ . Практично повна конверсія ІБС отримана при 543 К, а за нижчих температур основними продуктами реакції є ізобутилен і ІМА. Концентрація останнього зі збільшенням температури (> 523 К) поступово знижувалася внаслідок його окиснювального дегідрування до МА, який з'являвся у продуктах реакції при  $\geq 553$  К і його концентрація поступово зростала. Селективність за ізобутиленом досягала максимуму при 583 К. Очевидно, за цієї температури починаються реакції окиснення ізобутилену та окиснювального дегідрування ІМА в МА. Концентрація продуктів повного окиснення збільшувалася з підвищенням температури. Вказані закономірності характерні для усіх досліджених каталізаторів.

Якщо порівняти результати, отримані на вихідному Fe–Te–Mo– $O_x$ -каталізаторі ( $K_{T1}$ ), і на каталізаторі, промотованому  $Mg(NO_3)_2$ , у співвідношенні (атомне)  $Mg/Mo = 0,1$ , який є оптимальним для окиснення ізобутилену до МА [2], можна дійти висновку, що додавання до каталізатора нітрату магнію дещо гальмує

Окиснення ізобутилового спирту на вихідному катализаторі Fe-Te-Mo-O<sub>x</sub> (КТ<sub>1</sub>) і катализаторах, промотованих солями Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (КТ<sub>2</sub>); Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (КТ<sub>3</sub>); BaCl<sub>2</sub> (КТ<sub>4</sub>); V<sub>n</sub> = 0,56 см<sup>3</sup>/с, V<sub>imp</sub> = 12,5 см<sup>3</sup>, мольна частка ІБС у повітрі 5 %

Номер КТ Me/Mo(ат.)	Т К	τ <sub>к</sub> с.	X <sub>ІБС</sub> %	Селективність, %				
				CO+CO <sub>2</sub>	CO+CO <sub>2</sub>	CO+CO <sub>2</sub>	CO+CO <sub>2</sub>	
КТ <sub>1</sub> Fe-Te-Mo = = 1:0,85:1	463	1,2	69,50	0,7	31,2	63,4	0	
		2,4	77,70	1,2	32,2	66,6	0	
		3,6	82,30	1,4	33,6	65,1	0	
	493	1,2	85,00	2,5	25,5	67,5	0	
		2,4	91,90	2,8	25,6	68,6	0	
		3,6	94,30	3,0	28,5	62,9	0	
	523	1,2	96,40	3,5	31,5	65,6	0	
		2,4	97,50	3,4	31,2	65,3	0	
		3,6	98,40	3,9	34,3	61,7	0	
	553	1,2	100	5,4	38,5	52,0	4,1	
		2,4	100	5,6	36,3	53,0	5,1	
		3,6	100	5,7	41,5	45,2	7,6	
	583	1,2	100	6,9	39,4	34,2	19,5	
		2,4	100	7,8	38,5	35,2	18,5	
		3,6	100	7,9	42,2	27,7	22,2	
	613	1,2	100	8,0	27,8	17,8	45,4	
		2,4	100	9,6	28,2	18,8	44,4	
		3,6	100	9,7	31,7	10,7	47,9	
	643	1,2	100	9,7	15,0	10,0	65,4	
		2,4	100	9,8	15,7	8,2	66,3	
		3,6	100	10,9	18,6	3,0	68,5	
	673	1,2	100	12,5	14,0	9,9	63,4	
		2,4	100	13,0	18,6	6,0	62,4	
		3,6	100	13,2	17,0	3,5	66,3	
КТ <sub>2</sub> Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Mo = = 0,1	463	1,2	49,9	1,8	42,7	55,4	–	
		2,4	62,8	1,9	43,7	55,3	–	
		3,6	72,9	2,5	38,1	50,5	–	
	493	1,2	78,6	2,8	43,4	53,7	–	
		2,4	86,5	3,0	42,8	53,1	–	
		3,6	91,4	3,3	42,2	52,7	–	
	523	1,2	92,9	3,6	42,5	51,3	2,7	
		2,4	96,4	3,6	42,0	48,7	5,7	
		3,6	99,6	3,7	37,4	53,0	5,8	
	553	1,2	100	5,5	37,0	45,0	12,5	
		2,4	100	5,6	33,4	44,0	18,0	
		3,6	100	5,7	32,1	37,0	24,0	
	583	1,2	100	6,7	21,7	29,8	42,8	
		2,4	100	6,9	21,7	24,8	44,6	
		3,6	100	7,0	20,6	23,7	47,7	
	613	1,2	100	8,2	8,7	18,3	64,8	
		2,4	100	8,4	4,8	17,3	69,5	
		3,6	100	9,1	5,4	17,3	68,2	
	КТ <sub>3</sub> Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Mo = = 0,1	463	1,2	38,0	1,6	37,0	61,4	–
			2,4	58,0	1,7	46,5	51,8	–
			3,6	70,0	1,9	46,4	51,6	–
		493	1,2	72,3	3,6	38,0	58,4	–
			2,4	83,4	3,8	39,1	57,1	–
			3,6	90,9	4,0	41,8	54,2	–
523		1,2	92,3	4,3	41,5	52,3	1,9	
		2,4	95,0	4,5	42,7	50,8	2,0	
		3,6	98,7	4,7	40,7	47,3	2,0	
553		1,2	98,6	5,9	36,0	40,4	17,7	
		2,4	99,4	6,1	36,8	39,1	18,2	
		3,6	99,8	6,5	37,0	38,0	18,5	

Закінчення таблиці

Номер Кт Me/Mo(ат.)	Т К	$\tau_k$ с.	$X_{\text{ИБС}} \%$	Селективність, %			
				CO+CO <sub>2</sub>	CO+CO <sub>2</sub>	CO+CO <sub>2</sub>	CO+CO <sub>2</sub>
	583	1,2	100	7,5	22,0	23,0	47,5
		2,4	100	7,7	22,6	21,7	48,0
		3,6	100	8,2	19,6	22,7	49,5
	613	1,2	100	8,5	12,0	15,0	64,5
		2,4	100	8,7	12,4	13,6	65,3
		3,6	100	8,9	12,0	12,6	66,4
	643	1,2	100	10,0	7,7	11,1	70,7
		2,4	100	11,0	7,5	9,5	71,8
		3,6	100	12,0	6,5	9,0	72,7
673	1,2	100	16,9	6,7	10,6	65,8	
	2,4	100	18,1	6,1	8,0	66,8	
	3,6	100	18,7	5,6	7,5	67,2	
Кт <sub>4</sub> BaCl <sub>2</sub> /Mo = 0,1	463	1,2	51,2	1,2	43,8	55,0	–
		2,4	65,8	1,5	33,1	65,4	–
		3,6	76,9	1,6	39,7	58,7	–
	493	1,2	78,6	2,9	43,3	53,8	–
		2,4	86,5	3,1	43,2	53,7	–
		3,6	91,4	3,3	39,0	57,7	–
	523	1,2	91,9	3,6	42,1	52,0	2,3
		2,4	97,4	3,8	42,0	51,5	2,4
		3,6	98,6	4,0	43,7	50,0	2,3
	553	1,2	100	4,0	39,0	45,0	12,0
		2,4	100	6,0	35,0	45,0	14,0
		3,6	100	6,3	34,0	40	19,7
	583	1,2	100	6,4	39,7	26,8	26,9
		2,4	100	6,7	39,4	27,0	26,9
		3,6	100	7,1	17,0	23,0	52,9
	613	1,2	100	7,9	13,9	18,3	59,9
		2,4	100	8,2	14,6	16,3	60,9
		3,6	100	8,4	9,0	13,0	69,6
643	1,2	100	9,2	7,1	13,1	70,6	
	2,4	100	9,4	6,9	10,1	73,6	
	3,6	100	10,1	5,2	8,1	76,6	
673	1,2	100	14,3	8,0	10,4	69,3	
	2,4	100	18,7	5,5	8,4	67,3	
	3,6	100	23,4	4,5	6,6	66,5	

Примітка. У продуктах реакції спостерігали сліди ацетону, н. масляного і оцтового альдегідів та оцтової кислоти;  
К<sub>т</sub> – катализатор.

реакції глибокого окиснення, підвищує його активність в реакції окиснення ізобутилену. Наприклад, при 613 К селективність за олефіном на вихідному катализаторі при  $\tau_k = 3,6$  с становила 31,7 %, а на Кт<sub>2</sub> за відповідних умов – 5,4 % (таблиця). Отже, на останньому катализаторі більша кількість ізобутилену перетворилася в МА, селективність за МА зросла з 47,9 до 68,2 %.

Максимальна селективність за МА на вихідному катализаторі становила 68,5 % ( $T = 643$  К,  $\tau_k = 3,6$  с), а на промотованому Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – 69,5 % ( $T = 613$  К,  $\tau_k = 2,4$  с). З подальшим підвищенням температури селективність за МА знижувалася.

Заміна нітрату магнію на нітрат барію (Кт<sub>3</sub>) збільшувала селективність за МА (таблиця). Максимальна селективність на катализаторі, промотованому

Va(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 72,7 % отримана при 643 К і  $\tau_k = 3,6$  с (таблиця). Ще кращі результати показав катализатор, промотований хлоридом барію (Кт<sub>4</sub>), на якому максимальна селективність за МА дорівнювала 76,6 % при  $T = 643$  К і  $\tau_k = 3,6$  с (таблиця). Позитивний вплив термостабільних солей барію (BaSO<sub>4</sub> і BaCl<sub>2</sub>) як промоторів катализаторів парціального окиснення бутенів відмічено також у праці [5]. Встановлено, що за ефективністю (вплив на конверсію та селективність) їх можна розташувати у такий ряд: BaCl<sub>2</sub> > BaSO<sub>4</sub> > Va(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, який збігається з рядом, отриманим у нашій роботі: BaCl<sub>2</sub> > Va(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Таким чином, дослідження показали, що в реакції окиснення ізобутилену кращим за виходом МА серед досліджених катализаторів є контакт, промотований

$\text{BaCl}_2$ , з відношенням  $\text{Ba}/\text{Mo} = 0,1$ , за оптимальних умов процесу  $T = 643 \text{ K}$  і  $\tau_k = 3,6 \text{ с}$ . За цих умов конверсія ізобутилену становить 100 %, а вихід на поданий спирт – МА – 76,6 % ізобутилену, ІМА – 8,1, ізобутен – 5,2,  $\text{CO} + \text{CO}_2$  – 10,1 %. Підвищення температури до 673 K знижувало селективність за МА внаслідок утворення значної кількості продуктів глибокого окиснення. Позитивний вплив лужноземельних іонів на каталітичні властивості  $\text{Fe}-\text{Te}-\text{Mo}-\text{O}_x$ -катализатора, очевидно, пов'язаний з утворенням на поверхні додаткових активних центрів активації кисню, що прискорює стадію реокиснення поверхневих активних центрів, яка, як показано у праці [6], є лімітуючою на вихідному катализаторі. Швидкість реакції за концентрації ізобутилену  $>P_{\min}$  залежить лише від концентрації кисню, а реакція перебігає за стадійним окисно-відновним механізмом. У праці Е. Двончової [2] детально досліджено механізм впливу іонів  $\text{Mg}^{2+}$  на каталітичні властивості  $\text{Fe}-\text{Te}-\text{Mo}-\text{O}_x$ -катализатора окиснення ізобутилену до МА. Показано, що промотор блокує сильні кислотні центри поверхні незворотної хемосорбції олефіну і продуктів парціального окиснення та підвищує рухливість як поверхневого, так і ґраткового кисню, створює додаткові основні центри його активації, що підвищує селективність за МА та швидкість реакції.

Досліджено [7] вплив лужних елементів на каталітичні властивості  $\text{Mo}-\text{Bi}-\text{FeO}_x$ -катализатора окиснення ізобутилену до МА. Встановлено, що селективність процесу залежить як від радіуса іона (чим він більший, тим вища селективність), так і від концентрації промотору, атомна частка оптимальної кількості якої становить 0,1–0,15 %. Зі зростанням радіуса іону від літія до цезія збільшувалась селективність, що, на думку авторів, пов'язано зі зміною дисперсності утворених фаз: чим вища дисперсність, тим активніший катализатор.

Лужні елементи впливають на каталітичні властивості солей фосфорно-молібденових гетерополикислот (ГПК) в реакції окиснення МА до МАК [8]. Конверсія МА знижувалась у такій послідовності:  $\text{K} > \text{Li} > \text{Cs} >> \text{Na}$ , а селективність за МАК у такій:  $\text{Cs} > \text{K} = \text{Li} > \text{Na}$ .

Авторами встановлено, що у солях цезію і калію зв'язок  $\text{Mo}=\text{O}$  є нуклеофільнішим, ніж у натрієвій солі. Згідно з одержаними результатами, натрієві солі координують іони лише зі зв'язком  $\text{Mo}=\text{O}$ , а калій і цезій можуть взаємодіяти також і з містковим киснем. У цьому полягає різниця їх каталітичної активності.

Є. Хабер і Є. Молчарська у праці [9] пов'язують зміну адсорбційних і відповідно каталітичних властивостей з потенціалом іонізації катіона молібдену: чим він менший, тим більше кисню адсорбується на поверхні катализатора.

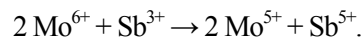
Таким чином, зміну властивостей досліджених нами катализаторів можна пов'язати з електронегативністю, потенціалом іонізації та розміром катіона промотору  $\text{Mg}^{2+}$  та  $\text{Ba}^{2+}$ .

Відомо [10], що електронегативність і потенціал

іонізації для лужноземельних катіонів знижуються від  $\text{Mg}^{2+}$  до  $\text{Ba}^{2+}$ , а радіус іона, навпаки, зростає. Аналізуючи отримані нами результати на катализаторах, промотованих  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  ( $\text{K}_{\text{T}_2}$ ) та  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $\text{K}_{\text{T}_3}$ ), можна дійти висновку, що активність катализатора (за конверсією) зростає від  $\text{Ba}^{2+}$  до  $\text{Mg}^{2+}$ , тобто зі збільшенням електронегативності чи потенціалу іонізації та зменшенням радіуса іона, а селективність в однакових умовах ( $T = 643 \text{ K}$  і  $\tau_k = 3,6 \text{ с}$ ), навпаки, зменшується від 72,7 ( $\text{K}_{\text{T}_3}$ ) до 64,1 % ( $\text{K}_{\text{T}_2}$ ). Конверсія спирту при 553 K на катализаторі, промотованому  $\text{Mg}^{2+}$ , при всіх досліджених  $\tau_k$  становила 100 %, а на промотованому  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , залежно від  $\tau_k$  змінювалася від 98,6 до 99,8 %.

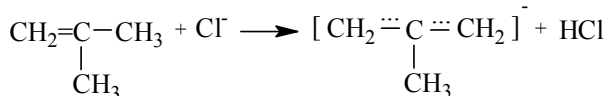
Отже, чим більша електронегативність лужноземельного елемента, тим більша активність промотованого катализатора і тим менша його селективність за МА. Таким чином, остання зростає зі збільшенням радіуса іона  $\text{Me}^{2+}$  лужноземельного елемента. Ці висновки збігаються з результатами, отриманими в попередніх працях [7, 8] для лужних промоторів [7] або лужних солей ГПК [8]. Якщо порівняти отримані нами результати з працею [9], в якій показано, що чим менший потенціал іонізації катіона молібдату, тим більше адсорбується кисню на поверхні катализатора, можна вважати, що зі збільшенням концентрації кисню на поверхні селективність процесу за продуктами неповного окиснення має зменшуватись, що ми й спостерігаємо у наших дослідженнях.

З патентних джерел відомо, що в деяких процесах окиснення промоторами використовують хлориди або сульфати лужних чи лужноземельних елементів, які дають кращі результати порівняно з оксидами. Наприклад, у праці [11] показано, що під час окиснення МА до МАК на  $\text{K}_{0,5}\text{P}_{1,2}\text{Mo}_{12}\text{Sb}_1\text{O}_x$ -катализаторі, при виготовленні якого використовували замість оксидів  $\text{Sb}$  ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$  або  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) розчин  $\text{SbCl}_3$  в  $\text{HCl}$ , що значно збільшуються активності і селективності одержаного катализатора. Автор вважає, що роль  $\text{SbCl}_3$  полягає в тому, що він частково відновлює  $\text{Mo}^{6+}$  до  $\text{Mo}^{5+}$  в кислому середовищі:



Радіус  $\text{Sb}^{5+}$  однаковий з радіусом  $\text{Mo}^{6+}$  (62 нм) [10], тому він може ізоморфно замінити  $\text{Mo}^{6+}$  в комірниці Кеггіна ГПК, при цьому утворюється дефектна структура, яка впливає на активність катализатора. У нашому випадку таку ж роль може виконувати телур. По-перше, він може бути центральним атомом ГПК і, крім того, іон  $\text{Te}^{6+}$  має радіус, близький до радіуса  $\text{Mo}^{6+}$  і дорівнює 0,56 нм, тому може замінити  $\text{Mo}^{6+}$  з радіусом 0,62 нм.

Роль аніону  $\text{Cl}^-$ , що вводиться в катализатор, на нашу думку, полягає в тому, що він сприяє стадії відщеплення водню від молекули ізобутилену з утворенням  $\pi$ -алільного радикала (перша стадія утворення МА):



Якщо порівняти каталітичні властивості каталізаторів, промотованих  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $\text{Kt}_3$ ), який переходить в умовах реакції у  $\text{BaO}$ , та  $\text{BaCl}_2$  ( $\text{Kt}_4$ ), що є термічностабільним за цих умов, видно (таблиця), що  $\text{BaCl}_2$  як промотор дає кращі результати. Він є активнішим при 553 К, ступінь перетворення спирту на ньому становить 100 %, а на промотованому  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  залежно від тривалості контакту змінюється від 98,6 до 99,8 %. Катализатор, промотований  $\text{BaCl}_2$ , є і селективнішим за МА. В оптимальних умовах ( $T = 643 \text{ K}$  і  $\tau_k = 3,6 \text{ c}$ ) селективність за МА на ньому становить 76,6 % порівняно з 72,7 % на ( $\text{Kt}_3$ ) (таблиця).

**Висновки.** Встановлено, що промотуючі добавки до  $\text{Fe}-\text{Te}-\text{Mo}-\text{O}_x$ -катализатора лужноземельних катіонів  $\text{Mg}^{2+}$  або  $\text{Ba}^{2+}$  поліпшують його каталітичні властивості в реакції окиснення ізобутилену до МА.

Активність і селективність промотованого катализатора корелюють з електронегативністю, потенціалом іонізації та радіусом іона  $\text{Me}^{2+}$ : чим вища електронегативність та менший радіус іона, тим більш активним і менш селективним є промотований катализатор.

Заміна нітрату промотору на його хлорид у випадку катализатора з добавкою  $\text{Ba}^{2+}$  підвищує його активність і селективність. Передбачається, що аніон  $\text{Cl}^-$  бере участь у стадії відщеплення протону від ізобутилену з утворенням  $\pi$ -алільного радикала.

1. Лебедев Н.Н., Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, Москва, Химия, 1988.

2. Двонцова Э., Модифицирование катализаторов окисления изобутилена, Автореф. дис... канд. хим. наук, Львів, ЛПП, 1988.

3. Жизневский В.М., Гуменецкий В.В., Бажан Л.В., Майкова С.В., Журн. физ. химии, 2001, 75 (10), 1782–1786.

4. Жизневский В.М., Гуменецкий В.В., Бажан Л.В., Там же, 1999, 73 (10), 1366–1370.

5. Жизневский В.М., Гуменецкий В.В., Бажан Л.В., Майкова С.В., Праці наук. тов-ва ім. Шевченка, Хемія і біохемія, 2002, (9), 31–37.

6. Жизневский В.М., Каталитическое окисление низкомолекулярных олефинов, Автореф. дис... докт. хим. наук, Москва, МХТИ им. Менделеева, 1982.

7. Кутырев М.Ю., Марголис Л.Я., Пробл. кинетики и катализа, 1985, (19), 58–72.

8. Староверова И.Н., Кутырев М.Ю., Кинетика и катализ, 1986, 27, (3), 691–697.

9. Хабер Е., Мелчарска Э., Журн. физ. химии, 1979, 53, (вып. 11), 2909–2914.

10. Горонковский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф., Краткий справочник химика, Киев, Наук. думка, 1987.

11. Рыбкин А.Э., Гетерогенно-каталитическое окисление метакролеина в метакриловую кислоту, Автореф. дис... канд. техн. наук, 1992.

Надійшла до редакції 06.01.2005 р.

## Газофазное окисление изобутилового спирта на Fe–Te–Mo-оксидном катализаторе

В.М. Жизневский, В.В. Гуменецкий, О.О. Мацькив, В.В. Ивасив

Национальный университет "Львовська политехника",  
Украина, 79013 Львов, ул. Степана Бандеры, 12; факс: (0322) 74-43-00

Исследовано влияние промотирующих добавок нитратов  $\text{Mg}^{2+}$  та  $\text{Ba}^{2+}$ , а также  $\text{BaCl}_2$  на каталитические свойства  $\text{Fe}-\text{Te}-\text{Mo}-\text{O}_x$ -катализатора окисления изобутилового спирта в метакролеин. Установлено, что лучшим промотором по выходу метакролеина есть  $\text{BaCl}_2$ . Доказано, что активность и селективность промотированного катализатора коррелирует с электроотрицательностью и радиусом иона промотора  $\text{Me}^{2+}$ : чем выше электроотрицательность и меньше радиус иона, тем активнее и менее селективный промотированный катализатор. Самым активным и селективным является катализатор, промотированный  $\text{BaCl}_2$ . Предполагается, что в этом случае анионы хлора, введенные в состав катализатора, принимают участие в стадии отщепления протона от изобутилена с образованием  $\pi$ -алільного радикала – первой стадии процесса окисления изобутилена в метакролеин.

## Gas-phase oxidation of isobutylic alcohol over Fe–Te–Mo–oxide catalyst

*V.M. Gyznevskiy, V.V. Humenetskiy, O.O. Macjkiv, V.V. Ivasiv*

*The National University "Lvivska Polytechnica",  
S. Bandery, 12, Lviv 79013, Ukraine; Fax: (0322) 74-43-00*

An effect of promoting additives of  $Mg^{2+}$  and  $Ba^{2+}$  nitrates just as  $BaCl_2$  on catalytic properties of Fe–Te–Mo– $O_x$ -catalyst used for isobutylic alcohol oxidation into methacrolein was examined. It was established that  $BaCl_2$  is the best promoter in terms of methacrolein output. The promoted catalyst activity and selectivity are proved to correlate with electronegativity and  $Me^{2+}$  ion radius: the higher electronegativity and the shorter ion radius has  $Me^{2+}$ , the more active and less selective is the catalyst. The most active and selective catalyst is the one promoted with  $BaCl_2$ . It is envisaged that in this case chlorine anions introduced into the catalyst participate in the stage of proton separation from isobutylene with  $\pi$ -allylic radical formation which is the first stage of isobutylene oxidation into methacrolein.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України  
**ВИПРОБУВАЛЬНА ЛАБОРАТОРІЯ НАФТОПРОДУКТІВ**  
акредитована національним агентством з акредитації України  
за технічною комплектацією та незалежністю

1. Сертифікація нафтопродуктів.
2. Випробування паливно-мастильних матеріалів:
  - автомобільних бензинів;
  - дизельних палив;
  - мазутів;
  - олив моторних (дизельних, універсальних, індустріальних тощо);
  - мастильно-охолоджуючих технологічних рідин з наданням паспорта якості (термін виконання до 3 діб).
3. Кваліфікований відбір проб нафтопродуктів.
4. Визначення кількості нафтопродуктів у залізних цистернах і резервуарах.

Наша адреса: 02660 Київ, Харківське шосе, 50  
Тел./факс 559-71-30