

Окиснення ізобутилового спирту в метакролеїн

В.А. Кожарський, В.М. Жизневський, Р.Д. Цибух, З.Є. Мокра, А.П. Михайлів

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

Досліджено процес парціального окиснення ізобутилового спирту в метакролеїн на гетерогенних катализаторах. Встановлено, що максимальна селективність утворення метакролеїну спостерігається при найменшій концентрації ізобутилового спирту. Подано дані щодо впливу часу контакту та температури на процес.

Ізобутиловий спирт (ІБС) – побічний продукт багатьох хімічних виробництв, який не знаходив і не знаходить належного використання [1]. Крім того, ІБС є одним з основних компонентів сивушної олії (відходу спиртового виробництва) [2].

Як показали наші попередні дослідження, Fe-Te-Mo-O-катализатор є досить ефективним у процесі окиснення трет.-бутилового спирту в метакролеїн [3]. Останній – вихідний напівпродукт для одержання органічного скла. Процес окиснення трет.-бутанолу в метакролеїн (МА) відбувається при попередній його дегідратації до ізобутилену, який далі окиснюється в МА. При дегідратації ІБС також утворюється ізобутилен. Дані щодо окиснення ІБС у МА в літературі майже відсутні. Таким чином, дослідження цього процесу має як наукове, так і прикладне значення.

Методика експериментів

Приготування катализаторів. Вихідний Fe-Te-Mo-O-катализатор та промотований Са готували за розробленою нами методикою [4]. У 50 см³ нагрітої дистильованої води розчиняють 14,8 г (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4 H₂O (ч.д.а.), потім туди ж додають 16,4 г H₂TeO₄ · 2 H₂O (ч.д.а.) при 333 К та при рН = 1 поступово додають розчин 33,6 г Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O (ч. д. а.) у 50 см³. Розчин випаровують на водяній бані, висушують при 393 К, потім температуру підвищують за 4 год до 473 К, далі катализатор поміщають у муфельну піч та прожарюють 5 год при 723 К. Одержують катализатор з атомним співвідношенням Fe:Te:Mo = 1:0,85:1. У разі введення промотуючих домішок розраховану кількість солі промотору вводили після введення солі заліза. Далі катализатор подрібнюють, відбирають для досліджень фракцію з розміром 1–3 мм, на якій внутрішньодифузійне гальмування відсутнє.

Дослідження катализаторів

Аналіз фазового складу Fe-Te-Mo-O-катализатора та промотованого катализатора проводили рентгенофазовим методом на дифрактометрі ДРОН-2. Питому поверхню катализаторів визначали хроматографічним методом за тепловою десорбцією азоту [6].

Хімічний склад катализаторів установлювали ваго-

вим методом за методикою [7, 8]. Наважку катализатора розчиняли у соляній кислоті. Вміст телуру визначали осадженням телуру, що міститься у зразку сполуки телуру у вигляді елементарного телуру. Як відновник використовували сірчаний ангідрид. У фільтраті, що залишився, вміст молібдену визначали осадженням його 8-оксихіноліном у вигляді Mo₂(C₉H₆ON)₂, вміст заліза – осадженням 6 N розчином гідрату аміаку оксиду заліза та розкладом останнього до оксиду. Склад катализаторів, установлений розрахунковим та аналітичним шляхом, є ідентичним.

Каталітичні властивості катализаторів вивчали проточним методом. Спеціальними дослідженнями встановлено, що на Fe-Te-Mo-O-катализаторі [9] під час окиснення у безградієнтному реакторі при розмірі зерен катализатора 1–3 мм реакція відбувається у внутрішньодифузійній області. Вихідні речовини та продукти реакції аналізували хімічним і газохроматографічним методами.

Результати та їх обговорення

Як видно з табл. 1, крім МА при окисненні ІБС утворюються СО, СО₂ та оцтова кислота (ОК), максимальний вихід якої спостерігався при концентрації ІБС 5,0 % (об.) (досліди при τ_к = 2,5 с). Максимальна селективність утворення МА спостерігалася при найменшій концентрації ІБС. Слід зазначити, що близькою до даної селективності за своїм значенням є селективність утворення МА при найвищій (13,7 % (об.)) з досліджених нами концентрацій ІБС. Але в даному разі максимальну селективність утворення МА одержано при температурі на 60 К вищій, ніж у попередньому, крім того, конверсія ІБС при цьому не є 100%-ю.

Зміна часу контакту (досліди при концентрації ІБС 5 % (об.)) показала, що його зростання приводить до зменшення селективності утворення МА в усьому дослідженому нами температурному інтервалі. Відбувається це переважно за рахунок збільшення селективності утворення СО та СО₂.

Таким чином, проведені дослідження довели, що максимальний вихід МА у даній каталітичній системі становить 61,6 %. Причина цього явища пов'язана, як видно з табл.1, в першу чергу з досить високим вихо-

дом продуктів глибокого окиснення СО та СО₂, які в основному утворюються на центрах міцної хемосорбції з ізобутилену та МА.

Таблиця 1. Окиснення ІБС на Fe-Te-Mo-O-катализаторі

τ_k , с	T, К	[ІБС], % (об.)	Селективність, %			V _{МА} , %	X _{i-C₄} , %
			МА	СО+СО ₂	ОК		
4,5	693	1,5	61,6	26,4	12,0	61,6	100,0
	673		42,5	46,8	10,7	42,5	100,0
	643		41,0	49,8	9,2	41,0	100,0
4,5	693	13,7	56,2	39,8	4,0	48,3	86,0
	673		57,5	38,5	4,0	50,0	87,0
	643		60,0	36,8	3,2	54,0	90,0
1,6	693	5,0	50,0	41,0	9,0	50,0	100,0
	673		46,0	44,6	9,4	46,0	100,0
	643		48,0	41,4	10,6	48,0	100,0
2,5	693	5,0	43,0	42,0	15,0	43,0	100,0
	673		40,0	48,0	12,0	40,0	100,0
	643		30,0	59,0	11,0	30,0	100,0
4,5	693	5,0	43,4	51,6	5,0	43,4	100,0
	673		42,6	51,6	5,8	42,6	100,0
	643		31,4	63,6	5,0	31,4	100,0

Примітка: Тут і в табл. 2: τ_k – час контакту, [ІБС] – концентрація ІБС, V_{МА} – вихід МА, X_{i-C₄} – конверсія ізобутилену.

Одним з авторів даної роботи було встановлено, що шляхом введення промотуючих домішок лужних і лужноземельних елементів можна змінювати міцність цих центрів у гетерогенних катализаторах парціального окиснення вуглеводнів [10], тим самим зменшуючи кількість продуктів глибокого окиснення. Кращі результати у процесі окиснення трет.-бутанолу в МА дали для Fe-Te-Mo-O-катализатора промотуючі домішки Са. Виходячи з цього, доцільним було дослідити роботу Fe-Te-Mo-Ca-O-катализатора в реакції окиснення ІБС у МА. Ці дані наведено у табл. 2.

Таблиця 2. Окиснення ІБС у МА на Fe-Te-Mo-Ca-O-катализаторі

τ_k , с	T, К	Селективність, %			V _{МА} , %	X _{i-C₄} , %
		МА	СО+СО ₂	ОК		
1,6	693	80,6	12,4	7,0	68,5	85,0
	673	79,4	9,8	10,7	63,4	79,8
	643	76,3	6,9	16,3	48,3	63,3
2,5	693	84,9	11,8	3,3	80,0	94,3
	673	80,7	9,3	10,1	71,5	88,6
	643	76,0	7,1	17,6	59,1	78,1
3,3	693	82,7	12,9	5,3	78,7	95,3
	673	80,6	10,5	8,9	75,2	93,3
	643	77,9	6,7	15,5	65,3	83,8
4,8	693	75,7	15,1	9,2	74,3	98,2
	673	72,6	12,2	15,2	70,8	97,5
	643	70,1	10,8	19,1	61,9	88,3

Примітка. Концентрація спирту в повітрі – 2,3 % (об.).

Аналіз одержаних результатів на цьому катализаторі свідчить про те, що промотована Са-каталітична система є менш активною, ніж вихідна Fe-Te-Mo-O; на ньому практично не спостерігається 100%-ї конверсії ІБС. Але в порівнянні з вихідним катализатором максимальна кількість продуктів глибокого окиснення СО та СО₂, яка утворилася на даному катализаторі, є меншою майже у 3 рази. Ці факти підтверджують, що Са істотно зменшує кількість центрів глибокого окиснення, внаслідок чого збільшується селективність утворення МА, яка за оптимальних умов становить 84,9 % при конверсії ІБС 94,3 %. Це дозволяє істотно збільшити вихід МА з 61,6 % на Fe-Te-Mo-O-катализаторі до 80,0 % на Fe-Te-Mo-Ca-O-катализаторі.

Цікаво, що в обох випадках за порівняльних умов процесу характерним є зменшення селективності утворення оцтової кислоти з ростом температури. Цей факт можна пояснити частковим розкладом оцтової кислоти до СО та СО₂, особливо при найвищій температурі реакції.

Отже, проведені дослідження показали, що ІБС – один з основних компонентів сивушних олій – можна економічно вигідно утилізувати для одержання метакрилатних мономерів.

Література

1. Качнельсон М.П., Колесов М.Л., Современное состояние и перспективы развития производства бутиловых спиртов, *Хим. пром-сть.*, 1982, (7), 16.
2. Андеркафлер Л.А., Хиккель Дж., *Бродильные производства*, Москва, Пищепромиздат, 1959, Т.1.
3. Кожарский В.А., Дис. канд. хим. наук, Львов, ЛПИ, 1985.
4. Жизневский В.М., Кожарский В.А., Толопко Д.К., А. с. 1003886 СССР, *Опубл.* 01.10.83.
5. Жизневский В.М., Дис. канд. хим. наук, Львов, ЛПИ, 1967.
6. Рубаник М.Я., Гороховатский Я.Б., *Неполное каталитическое окисление олефинов*, Киев, Техника, 1964.
7. Гиллебрант В.Ф., Лендель Г.Э., *Практическое руководство по неорганическому анализу*, Москва, Химия, 1968.
8. Бусев А.И., *Аналитическая химия молибдена*, Москва, Изд-во АН СССР, 1962.
9. Жизневский В.М., Толопко Д.К., Федевич Е.В., Исследование кинетики каталитического парофазного окисления изобутилена в метакролеин, *Катализ и катализаторы*, Киев, 1967, (3), 6.
10. Кожарский В.А., Дис. д-ра. хим. наук, Львов, ЛПИ, 1982.

Надійшла до редакції 17 липня 2000 р.

Окисление изобутилового спирта в метакролеин

В.А. Кожарский, В.М. Жизневский, Р.Д. Цыбух, З.Є. Мокрая, А.П. Михайлив

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

Исследован процесс парциального окисления изобутилового спирта в метакролеин на гетерогенных катализаторах. Установлено, что максимальная селективность образования метакролеина наблюдается при наименьшей концентрации изобутилового спирта. Представлены данные о влиянии времени контакта и температуры на процесс.

Oxidation of isobutylic alcohol to methacrolein

V.A. Kozharskii, V.M. Zhyznevskiy, R.D. Tsybukh, Z.E Mokra, A.P. Mychailiv

*State university "Lviv Polytechnic",
12, S. Bandery Str., Lviv, 79013, Ukraine, Fax: (380-322) 74-41-43*

The process of the partial oxidation of isobutylic alcohol to methacrolein on heterogeneous catalysts has been investigated. It has been established, that the maximum selectivity of methacrolein formation has been observed with the smallest isobutylic alcohol concentration. Data on the influence of contact time and temperature on the process are presented

УВАГА! ВІДОМОСТІ ІЗ ПЕРШИХ РУК: НАДІЙНИЙ "ОДЯГ" ДЛЯ МЕТАЛЕВИХ ТРУБ! Водостійке покриття для металевих труб на основі епоксипраймеру і поліетиленової композиційної плівки "Термізол".

В лабораторії "Старіння та стабілізації покриттів" ІБОНХ НАН України розроблено і впроваджено у виробництво двошарову плівку "Термізол" з високою адгезією до модифікованого еластичного епоксипраймеру ЕП-0010М.

Технологічний процес нанесення покриття на труби включає такі операції:

- нанесення епоксипраймеру (валками або розпиленням);
- намотка з натягом (за спіраллю) двошарової плівки "Термізол";
- надання часу для формування покриття.

Технічні показники:

температура експлуатації – від -60 до +90 °С;

адгезія до сталі – не менше 6,0 кгс/см;

товщина праймування – не більше 0,1мм;

товщина полімерного покриття

- в один шар – 1,1 мм;
- у два шари – 2,2 мм;

мінімальна температура формування покриття – 10°С;

час формування покриття – не менше 12 год.

Телефон: 559-70-24