

Як видно з рис. 3, ацетилен за низьких температур в початковий період реакції утворюється в незначних кількостях, що якісно узгоджується з результатами, отриманими на основі термодинамічних даних. З підвищенням температури та конверсії н-пентану вихід ацетилену зростає. За температури 1373 К і часу реакції 12 мс. вихід ацетилену становить ~50 молів на 100 молів прореагованого н-пентану, що перевищує величину, отриману на основі термодинамічних розрахунків більше ніж вдвічі.

Термодинамічно-рівноважні виходи пропілену якісно узгоджуються з експериментальними даними. Вихід пропілену в дослідженому інтервалі температур зменшується з підвищенням температури та конверсії н-пентану.

Висновки. У результаті термодинамічних та кінетичних досліджень отримані результати, які свідчать про якісне узгодження термодинамічних та кінетичних даних при піролізі вуглеводнів бензинового ряду. Однак висновок про реальні виходи бажаних продуктів реакції та оптимальні умови для досягнення цих виходів можна зробити лише на основі кінетичних даних процесу піролізу.

1. Степухович А.Д. Кинетика и механизм термического крекинга алканов – Саратов: Изд-во Саратовского университета, 1965. 2. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – 365 с. 3. Абаджев С.С., Шевчук В.У. Определение кинетических параметров реакций из экспериментов в неизотермических условиях // Журн. физ. хим. – 1965. – № 39. – С. 2055–2057.

УДК 541.128.13

І.Д. Іваськів, В.М. Жизневський, О.О. Мацьків, В.В. Івасів
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

ОКИСНЮВАЛЬНИЙ АМОНОЛІЗ *трет*-БУТИЛОВОГО СПИРТУ НА Fe–Te–Mo–O_x КАТАЛІЗАТОРІ, ПРОМОТОВАНОМУ НІТРАТОМ КАЛЬЦІЮ

© Іваськів І.Д., Жизневський В.М., Мацьків О.О., Івасів В.В., 2005

Досліджено окиснювальний амоніліз трет-бутилового спирту на Fe–Te–Mo–O_x каталізаторі, промотованому Ca(NO₃)₂. Встановлено вплив складу каталізатора та умов проведення процесу на конверсію реагентів, вихід та селективність утворення продуктів реакції. Визначено оптимальний каталізатор та оптимальні умови проведення процесу.

Oxidative ammonolysis of tret-butyl alcohol on the Fe-Te-Mo-O_x catalyst promoted by Ca(NO₃)₂ has been investigated. The effect of catalyst's composition and conditions of carrying out of the process on conversion of the reagents, yield and selectivity of formation of metylvynylketon has been determined. Optimal catalyst and optimal conditions of carrying out of the process have been found.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Виробництво метакрилатних мономерів і полімерних матеріалів на їхній основі займає одне з головних місць у хімічній промисловості будь-якої промислово розвинутої країни світу. Відомо, що полімерні метакрилатні матеріали характеризуються доброю прозорістю, механічною міцністю, здатністю пропускати УФ-випромінювання. Тому вони широко використовуються у різних галузях промисловості. До того ж є тенденція до постійного збільшення їх виробництва, яке сьогодні гальмується дефіцитом вихідної сировини. Найперспективнішим, екологічно безпечним та економічним методом синтезу метакрилатних мономерів вважається двостадійний газофазний процес окиснення ізобутилену (*трет*-бутанолу (ТБС)) спочатку до метакролеїну (МА), а потім до метакрилової кислоти (МАК).

Основним недоліком цього процесу є дефіцит ізобутилену, основна кількість якого у промислово розвинених країнах (США, Японія та ін.) використовується для одержання високооктанової домішки до бензинів – метилтретбутилового етеру. Наприклад, у США його виробляється більше 2 млн. т/рік. Іншим недоліком цього процесу є недостатня селективність другої стадії процесу на існуючих каталізаторах. Замість ізобутилену можна використовувати ТБС, який отримують при вилученні ізобутилену з газів нафтопереробки розведеною сірчаною кислотою. ТБС також є побічним продуктом промислового методу одержання оксиду пропілену окисненням останнього гідропероксидом трет-бутилу (Халкон-процес).

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Виконані нами дослідження [1, 2] показують, що окиснювальний амоніліз ізобутилену в МАН відбувається з більшою селективністю, ніж сумарна селективність за МАК у наведеному вище двостадійному процесі її синтезу.

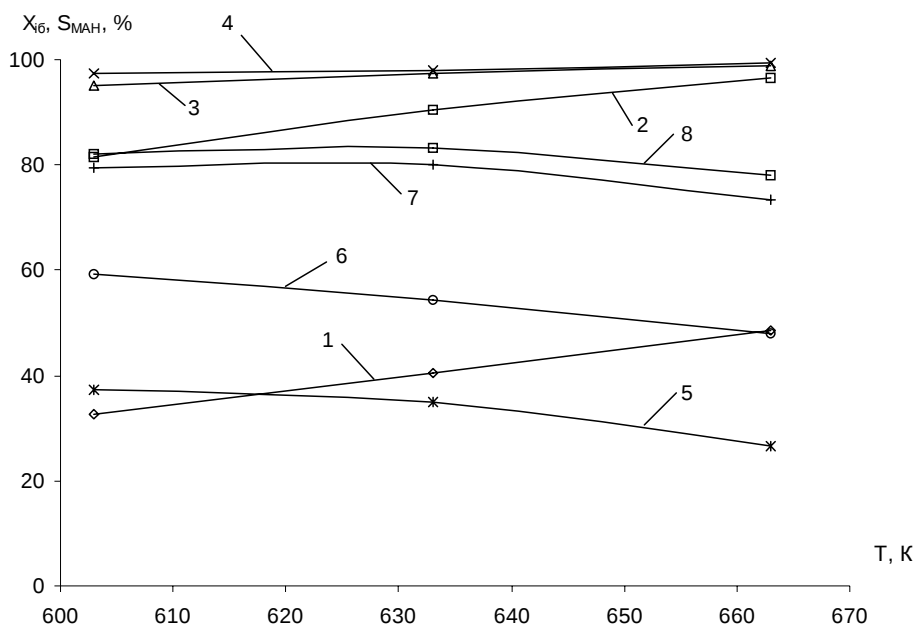
МАК та її похідні, наприклад метилметакрилат, можна отримати взаємодією МАН з металом, що використовується в ацетонціангідриновому методі.

Постановка задачі. Сьогодні окиснювальний амоніліз ТБС досліджений мало. Тому на нашу думку доцільно дослідити цей процес у присутності розробленого нами Fe–Te–Mo–O_x каталізатора, який є ефективним при використанні під час окиснювального амонілізу ізобутилену [2], та дослідити вплив промотуючої домішки Ca(NO₃)₂ на його каталітичні властивості.

Отже, метою роботи є дослідження процесу окиснювального амонілізу ТБС в присутності Fe–Te–Mo–O_x каталізатора, промотованого Ca(NO₃)₂.

Активність каталізаторів досліджували у проточній установці з імпульсною подачею реакційної суміші. Отриману суміш піддавали повному хроматографічному аналізу з використанням катарометра та полум'яно-іонізаційного детектора. Методику приготування каталізаторів та аналізу продуктів наведено в роботі [3].

Дослідження проводили при температурах в межах від 583 К до 663 К і часі контакту від 0,6 до 4,8 с. Концентрація ТБС на вході в реактор становила 2 об. %. У всіх дослідженнях ступінь перетворення ТБС становив 100 %. Було досліджено каталітичну активність вихідного каталізатора та каталізаторів із співвідношенням Ca/Mo 0,01 і 0,05. Каталітичні властивості досліджених каталізаторів наведено у таблиці і на рисунку.



Вплив температури і часу контакту на конверсію ізобутилену і селективність за МАН в реакції окиснювального амонілізу ТБС на каталізаторі із співвідношенням Ca/Mo = 0,05:

1, 2, 3, 4 – конверсія ізобутилену; 5, 6, 7, 8 – селективність за МАН.

1, 5 – τ_к = 0,8 с, 2, 6 – τ_к = 1,6 с, 3, 7 – τ_к = 3,2 с, 4, 8 – τ_к = 4,8 с. Умови дивись у таблиці

Каталітичні властивості Fe–Te–Mo–O каталізаторів, промотованих Ca(NO₃)₂ в реакції окиснювального амонілізу *трет*-бутилового спирту. Проточна установка з імпульсною подачею реакційної суміші складу (мол. %): ТБС – 2 %; NH₃ – 3 %, O₂ – 5 % у He

Каталізатор	T _p , К	τ _к , с	X _{іс4Н8} , %	Селективність, %		
				МА	МАН	CO+CO ₂
K ₀ , без промотора Fe-Te-Mo-O _x = 1:0,85:1	583	0,6	26,1	48,9	48,1	3,0
		1,2	37,3	48,9	48,5	2,6
		3,6	58,7	52,7	45,3	2,0
	613	0,6	47,0	57,8	37,1	5,1
		1,2	58,0	44,6	50,5	4,9
		3,6	93,6	37,4	58,0	4,6
	643	0,6	64,3	32,5	32,5	8,7
		1,2	80,9	42,9	42,9	7,4
		3,6	97,0	59,3	59,3	6,5
K ₁ , Ca/Mo = 0,01	603	0,8	26,5	65,0	26,4	8,6
		1,6	83,8	43,0	44,7	12,3
		3,2	95,5	23,8	58,7	17,5
		4,8	96,5	20,1	61,1	18,8
	633	0,8	32,6	67,4	22,6	10,0
		1,6	95,2	43,9	39,5	16,6
		3,2	97,3	15,3	60,7	24,0
		4,8	97,3	9,3	64,6	26,1
	663	0,8	43,7	68,1	18,2	13,7
		1,6	97,7	44,9	34,0	21,1
		3,2	98,2	12,2	56,6	31,3
		4,8	98,5	8,8	58,4	32,9

З результатів досліджень видно, що на промотованих каталізаторах, порівняно з вихідним, ступінь перетворення є вищий. Так, на Fe–Te–Mo–O контактi за температури 613 К і часу контакту 3,6 с конверсія ізобутилену становить 93,6 %, а на промотованому каталізаторі із співвідношенням Ca/Mo = 0,01 за дещо нижчої температури (T = 603 К) і меншого часу контакту (τ_к = 3,2 с) вона дорівнює 95,5 %. Порівняння каталітичних властивостей вивчених каталізаторів показує, що у разі підвищення концентрації промотора та зі зростанням часу контакту селективність за метакролеїном зменшується суттєвіше. Так, на каталізаторі із співвідношенням Ca/Mo = 0,01 при часі контакту 3,2 с та температурі 603 К селективність за МА становить 23,8 %. За аналогічних умов на каталізаторі із співвідношенням Ca/Mo = 0,05 селективність за МА дорівнює 16,4 %. Відносно селективності за МАН спостерігається протилежна ситуація – вона росте зі збільшенням концентрації промотуючої домішки та зі зростанням часу контакту. Результати досліджень на каталізаторі із найвищим вмістом промотора (Ca/Mo = 0,05) (див. рисунок) показали, що селективність за МАН на цьому контактi є найвищою (83,2 %), конверсія ізобутилену при цьому становить 98,0 %. Максимальний вихід МАН (81,5 %) досягнуто за тих самих умов і на тому ж каталізаторі.

Висновок. Отже, виконані експерименти доводять, що промотування Fe–Te–Mo–O_x каталізатора промотуючою домішкою Ca(NO₃)₂ підвищує його ефективність в реакції окиснювального амонілізу ТБС. Оптимальним співвідношенням Ca/Mo у каталізаторі є 0,05. Оптимальні умови за виходом МАН є такі: температура – 633 К, час контакту – 4,8 с. За цих умов ступінь перетворення ізобутилену становить 98,0 %, а вихід МАН – 81,5 %.

1. Жизневский В. М., Двонцова Э., Кожарский В. А. Окисление изобутилена на Fe-Te-Mo-O катализаторе // ЖПХ. – 1987. – № 8. – С. 1810–1813. 2. Окислювальний амоніліз ізобутилену в присутності Fe-Te-Mo-O каталізатора, промотованого іонами Ca⁺² // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – № 1. – С. 64–66. 3. Жизневський В.М., Гуменецький В.В., Майкова С.В., Бажан Л.В. Порівняння ефективності Fe-Te-Mo-O каталізатора окиснення олефінів, промотованого солями барію // Пр. Наук. товариства ім. Шевченка. – Львів, 2003. – Т. X. – С. 104–110.