

Зауважимо, що при співвідношеннях (IV) 7:1 та 3:1 (табл. 2) вихід та фізико-хімічні характеристики смоли (II) практично однакові. При співвідношенні (IV) 1:1 спостерігається погіршення виходу та фізико-хімічних характеристик синтезованої смоли (II), ніж при співвідношенні (IV) 3:1 та 7:1. Отже, чим більше співвідношення (IV), тим більш активна участь ініціатора (I) під час олігомеризації фракції C_9 (табл. 2).

Таблиця 2

Вплив співвідношення (IV) на вихід та фізико-хімічні характеристики смоли (II) при щогодинному дозуванні ініціатора (I)

Характеристики смоли (II)	Співвідношення (IV)					
	1:1	2:1	3:1	5:1	7:1	10:1
Густина олігомеризату, кг/м^3	994	996	1000	999	999	997
Бромне число оліг., $\text{гBr}_2/100\text{г}$	65,1	75,0	75,2	74,2	72,3	74,9
Вихід НПС, мас. %	52,3	53,9	54,2	54,1	54,1	53,6
Бромне число НПС, $\text{гBr}_2/100\text{г}$	55,2	57,3	59,7	59,5	59,3	58,4
Молекулярна маса	880	930	990	990	990	970

Результати досліджень показали: оптимальне співвідношення (IV) знаходиться в межах від 3:1 до 7:1.

Висновки. Отже, оптимальним часом першого введення дози ініціатора (I) є 1 година з моменту початку олігомеризації; оптимальний інтервал між дозуваннями – 1 година; оптимальне співвідношення (IV) знаходиться в межах від 3:1 до 7:1.

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол – М.: Химия, 1999. – 302 с. 2. Думский С.Ю., Бутов Г.М., Беляков М.Э., Но Б.И. Новая светлая нефтеполимерная смола – заменитель растительных масел и безотходная технология ее получения // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1996. – № 2–3. – С. 6–9. 3. Хайр С.С. Технологія одержання нафтополімерних смол співолігомеризацією фракцій C_5 і C_9 ; Автореф. Дис. ...канд. тех. наук: 05.17.04 / Держ. ун-т “Львівська політехніка”. – Львів, 1999. – 18 с.

УДК 541.128.13

В.М. Жизневський, Р.Д. Цибух, О.Е. Барановська, В.В. Гуменецький
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

КІНЕТИКА ОКИСНЮВАЛЬНОГО ДЕГІДРУВАННЯ ЕТИЛБЕНЗОЛУ

© Жизневський В.М., Цибух Р.Д., Барановська О.Е., Гуменецький В.В., 2004

Досліджено кінетику одержання стиролу окиснювальним дегідруванням етилбензолу в присутності $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{O}_x$ каталізатора.

The kinetics of styrene obtaining by oxidative dehydrogenation of ethylbenzene at the presence of $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{O}_x$ catalyst.

Постановка проблеми. Основні напрями використання стиролу – одержання полістиролу на основі акрилонітрилу-бутадієну і стиролу (АВС), стиролу і акрилонітрилу (SAN), стиролу-бутадієнового каучуку. При розгляді ринку нафтохімічних продуктів, включаючи нафту, а також етилен, пропілен, бутадієн, бензол, PhMe, ксилол, стирол, *пара*-ксилол, *орто*-ксилол, а також МТБЕ і аміак, спостерігається збільшення попиту на стирол [1].

Аналіз останніх досліджень і публікації. Більше 90 % світових потужностей стиролу виробляється дегідруванням етилбензолу на залізооксидному каталізаторі, який промотують K_2CO_3 та декількома оксидами металів, наприклад, CrO_3 , MoO_3 . Дослідження різних авторів показують, що реакція окиснювального дегідрування етилбензолу на оксидних каталізаторах задовільно описується стадійним окисно-відновним механізмом [2, 3] та степеневими рівняннями [4].

Постановка завдання. Мета – вивчення кінетичних особливостей окислювального дегідрування етилбензолу до стиролу на найефективнішому з досліджених $Fe_2BiMo_2O_x$ каталізаторів [5], що дозволить уточнити механізм реакції на цьому каталізаторі і провести оптимізацію процесу.

Кінетичні закономірності досліджували імпульсним методом у проточно-диференційному реакторі ($l = 180$ мм, $d = 4$ мм) з нержавіючої сталі з віброзрідженим шаром пропрацьованого каталізатора. Встановлено, що швидкість реакції не залежить від розміру зерен каталізатора при їх величині, меншій від 5 мм, та від лінійної швидкості потоку, тобто реакція відбувається у внутрішньо-кінетичній області. Для досліджень використовували каталізатор з розміром частинок від 1 до 3 мм.

Концентрацію компонентів реакційної суміші змінювали у таких межах: кисню – 7,1–21,4 мол. % ($3,1 \cdot 10^{-3}$ – $9,65 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³), етилбензолу – 1,4–7 мол. % ($0,63 \cdot 10^{-3}$ – $3,8 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³). Концентрацію кисню регулювали відповідною зміною витрат потоків кисню і гелію, пропускаючи цю суміш через термостатований випарник з етилбензолом при 318 К. Концентрацію етилбензолу в реакційній суміші змінювали пропусканням через нього з постійною об'ємною швидкістю потоку киснево-гелієвої суміші. Каталітичні дослідження проводили в межах температур 653–713 К та часі контакту 0,2 с. Ступінь конверсії етилбензолу не перевищував 30 %.

Вуглецю монооксид в умовах експериментів утворювався в незначній кількості (менше ніж 1 %), тому при виведенні кінетичної моделі він не брався до уваги. При високих температурах у деяких дослідах спостерігалось також утворення слідів бензолу.

Оскільки деталі механізму окиснювального дегідрування етилбензолу на поверхні $Fe_2BiMo_2O_x$ каталізатора невідомі, то для опису отриманих кінетичних закономірностей досліджуваної реакції застосовували степеневе рівняння.

Константи швидкостей k_{CO_2} , k_{CT} і енергії активації окиснювального дегідрування етилбензолу до стиролу на $Fe_2BiMo_2O_x$ каталізаторі (питома поверхня $5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, час контакту 0,2 с)

Т, К	S_{CT} , %	Концентрація $C_i \cdot 10^3$, моль·дм ⁻³		$W_s \cdot 10^3$, моль·м ⁻² ·с ⁻¹		Константи швидкості реакцій, дм ³ ·м ⁻² ·с ⁻¹		Середні значення констант, дм ³ ·м ⁻² ·с ⁻¹	
		C_{O_2}	C_{EB}	W_{CO_2}	W_{CT}	k_{CO_2}	k_{CT}	k_{CO_2}	k_{CT}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
713	90,0	9,55	3,13	43,7	49,1	0,0796	3,96	0,079	3,94
	87,6	9,40	1,33	28,3	25,1	0,081	3,84		
	86,4	9,25	1,03	23,3	21,4	0,076	4,06		
	85,1	8,95	0,63	19,5	13,9	0,082	3,89		
693	93,1	9,55	3,13	21,4	36,0	0,039	2,86	0,038	2,83
	92,5	9,30	1,84	14,8	22,7	0,036	2,75		
	91,7	9,20	1,60	15,2	20,9	0,040	2,81		
	91,1	9,10	0,92	10,9	14,0	0,038	2,91		
693	92,4	9,65	2,23	17,9	27,4	0,039	2,76	0,0385	2,803
	91,7	6,94	2,40	15,2	21,0	0,037	2,80		
	91,7	5,09	2,44	11,5	15,9	0,040	2,84		
	88,1	3,18	2,36	10,3	9,55	0,038	2,81		
673	95,0	9,60	2,34	8,06	19,3	0,017	1,90	0,0185	1,883
	94,1	7,10	2,45	7,49	15,1	0,018	1,93		
	92,5	5,80	2,50	7,60	11,8	0,020	1,84		
	91,8	3,96	2,52	5,89	8,26	0,019	1,86		
653	96,5	9,70	2,40	3,89	13,8	0,0081	1,32	0,0082	1,30

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	96,1	7,40	2,61	3,69	11,4	0,0084	1,34		
	95,7	5,90	2,63	3,10	8,75	0,0079	1,28		
	94,7	4,10	2,70	2,73	6,10	0,0082	1,26		
T, K			$k_{CT} \pm 0,2, \text{ дм}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$			$k_{CO_2} \pm 0,003, \text{ дм}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$			
693			2,82			0,039			
673			1,87			0,018			
k_{O_1}, k_{O_2}			$1,28 \cdot 10^6$			$1,377 \cdot 10^9$			
$E_a \pm 5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$			75			140			

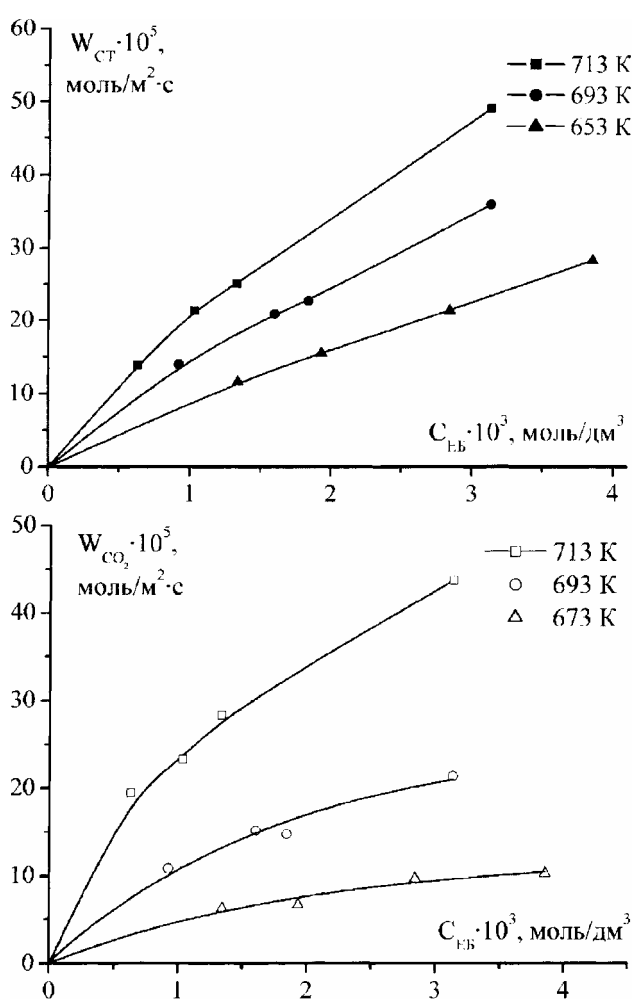


Рис. 1. Залежність швидкості утворення стиролу W_{CT} і CO_2 W_{CO_2} від концентрації етилбензолу C_{EB} в реакційній суміші і температури.

Умови: маса каталізатора 0,5 г; швидкість пропускання реакційної суміші $1,94 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; час контакту 0,2 с; концентрація кисню в реакційній суміші 21,4 мол. %

одиниці. Швидкість утворення CO_2 при цьому також збільшується (порядок за киснем дорівнює 0,5) і також добре описується степеневим рівнянням. Підвищення концентрації етилбензолу

Швидкості утворення стиролу W_{CT} і CO_2 W_{CO_2} на $Fe_2BiMo_2O_x$ каталізаторі в досліджених межах концентрацій етилбензолу і кисню описуються рівняннями (рис. 1):

$$W_{CT} = k_{CT} \cdot C_{O_2} \cdot C_{EB}^{0,75},$$

$$W_{CO_2} = k_{CO_2} \cdot C_{CO_2}^{0,5} \cdot C_{EB}^{0,5},$$

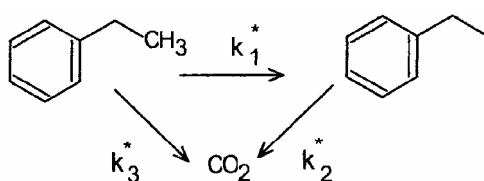
де C_{O_2} , C_{EB} – відповідно, концентрація кисню і етилбензолу в реакційній суміші, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Порядки реакцій, наведені у формулах, та константи швидкостей k_{CT} , k_{CO_2} , визначені графічно із кінетичних експериментів лінеаризацією рівнянь. Аналітичні залежності констант швидкостей реакцій, передекспонент рівнянь Арреніуса $k_{CT,CO_2} = k_0 \exp(-E_a / RT)$, від температури знайдені графічним методом. Експериментальні і обчислені величини для швидкостей утворення продуктів реакції в досліджених умовах відтворюються в межах $\pm 10\%$ відн. Знайдені енергії активації E_a основної реакції і реакції утворення CO_2 дорівнюють відповідно 75 і 140 кДж/моль, що узгоджується з даними для інших оксидних каталізаторів, досліджених у реакції окислювального дегідрування етилбензолу до стиролу. При збільшенні концентрації кисню в реакційній суміші швидкість утворення стиролу лінійно зростає, тобто порядок реакції за киснем дорівнює

(рис. 1) у реакційній суміші призводить до майже лінійного зростання швидкості утворення стиролу (порядок за етилбензолом дорівнює 0,75).

З одержаного співвідношення енергій активації випливає, що з підвищенням температури зростатиме селективність за CO_2 (більша енергія активації, ніж енергія активації утворення стиролу). Отримані кінетичні дані окиснювального дегідрування етилбензолу на вивченому каталізаторі свідчать про те, що досягнути високої селективності за стиролом S_{CT} можна за умов високої концентрації етилбензолу та кисню. Максимальна S_{CT} отримується при нижчій температурі, бо S_{CT} зменшується при всіх досліджених концентраціях кисню в реакційній суміші при збільшенні температури реакції. Наприклад, при концентрації кисню $4,1\text{--}3,18 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ та температурі 653 і 693 К вона, відповідно, дорівнює 94,7 та 88,1 %.

S_{CT} зростає на 4–5 % при збільшенні концентрації етилбензолу від 1 до 3,5 мол. %. Вона максимальна 95,6 % при концентрації етилбензолу $3,85 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ та температурі 673 К. Зі збільшенням температури реакції від 653 до 713 К S_{CT} зменшується незначно, в середньому на 6–8 %. Продукти глибокого окиснення (CO_2 , CO) під час окиснювального дегідрування етилбензолу можуть утворюватися за паралельно-послідовною схемою:



Із залежності

$$S_{\text{CT}} = f\left(\frac{X_{\text{EB}} \cdot S_{\text{CT}}}{1 - X_{\text{EB}}}\right),$$

де X_{EB} , S_{CT} – відповідно, ступінь конверсії етилбензолу і селективність за стиролом, можна визначити співвідношення констант у схемі за рівняннями [7]:

$$S_0 = \frac{k_1^*}{k_2^* + k_3^*}, \quad \text{tg} \alpha = \frac{k_2^*}{k_1^* + k_3^*}.$$

Селективність при нульовому ступені конверсії S_0 знаходять екстраполяцією цієї залежності (рис. 2) до нульової точки; $\text{tg} \alpha$ дорівнює ступеню доокиснення стиролу; k_1^* , k_2^* , k_3^* – константи стадій схеми. З цих співвідношень знайдено, що для $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{O}_x$ каталізатора при 673 К: $k_1^*/k_3^* = 1,1$; $k_2^*/k_3^* = 0,917$.

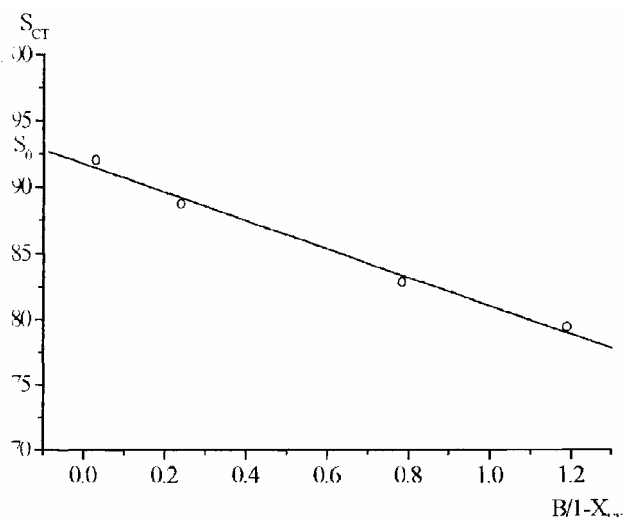


Рис. 2. Залежність селективності за стиролом (S_{CT}) від параметра $B/(1-X_{\text{EB}})$, де $B = S_{\text{CT}} \cdot X_{\text{EB}}$ при 673 К

Висновки. Отже, продукти глибокого окиснення здебільшого утворюються з етилбензолу, тобто за паралельною схемою. Кінетичні дослідження окиснювального дегідрування етилбензолу на $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{O}_x$ каталізаторі засвідчили, що в досліджених межах зміни концентрацій етилбензолу і O_2 в реакційній суміші швидкості утворення стиролу і CO_2 пропорційні концентраціям вихідних реагентів.

1. Значительный рост спроса на стирол. Strong demand for styrene. Eur. Chem. News. – 1999. – 71, № 1875. – С. 9. 2. Joseph A. et al. // Isr. J. Chem. – 1974. – Vol. 12, № 3. – P. 739–747. 3. Mamedov E.A., Talyshinskii R.M., Rizayev R.G., Fierro J.L.G., Corberan Cortes. V. Mixed MVSb oxides as oxidehydrogenation catalysts // Catalysis Today. – 1996. – № 32. – P. 177–183. 4. Исмаилов Ю.А. Кан. ...дис. – Баку, 1975. 5. Цибух Р.Д., Жизневський В.М., Гуменецький В.В. Окислювальне дегідрування етилбензолу до стиролу на Fe-Bi-Mo-O_x каталізаторах // Укр. хім. журн. – 2001. – Т. 67. – № 6. –

С. 93–97. 6. Исагулянц Г.В., Богданова О.К., Беломестных И.П., Рождественская Р.Р. Механизм образования углекислоты в реакции окислительного дегидрирования этилбензола в стирол // Нефтехимия. – 1970. – Т. 10. – № 2. – С. 174–177. 7. Парциальное окисление углеводородов. Методические и кинетические вопросы кинетики. – Новосибирск, 1973. – 250 с.

УДК 541.128.13

І.Д. Іваськів, В.В. Гуменецький*, Л.В. Бажан*

Національний університет “Львівська політехніка”,

кафедра технології органічних продуктів,

*кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

ОКИСНЕНИЯ ТРЕТ-БУТАНОЛУ НА Fe-Te-MoO_x, ПРОМОТОВАНОМУ БАРИЕМ

© Іваськів І. Д., Гуменецький В.В., Бажан Л.В., 2004

Досліджено каталізатор на основі Fe-Te-MoO_x системи, промотований добавкою BaCl₂, під час газофазного окиснення трет-бутанолу в метакролеїн. Встановлено оптимальний склад каталізатора і оптимальні умови проведення процесу.

Fe-Te-MoO_x catalyst promoted by BaCl₂ in the process of gas-phase oxidation of tret-butanol to metacroleine has been investigated. Optimum composition of the catalyst and optimum conditions of process has been determined.

Постановка проблеми. Розробка високоселективних процесів окиснення низькомолекулярних спиртів, зокрема, бутілових. Трет-бутанол (ТБС) виділяють із фракції C₄, також він є побічним продуктом багатьох великих виробництв [3]. Найперспективнішим методом виробництва метакрилатних мономерів є каталітичне окиснення ТБС киснем повітря [1, 2].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Дослідження [4] показали, що сумарний вихід ненасичених кисневмісних продуктів при окисненні ТБС вищий, ніж при окисненні ізобутилену, що може свідчити про позитивний вплив води, яка утворюється при дегідратації спирту. З літературних даних [5] відомо, що в склад багатьох каталізаторів окиснення ТБС входить молібден із такими елементами, як Fe, Te, Bi, Co, Ni та інші. У більшості з них як промотуючі добавки використовують лужні та лужноземельні елементи.

Постановка задачі. Дослідження впливу BaCl₂ на каталітичні властивості FeTe_{0,85}MoO_x каталізатора під час окиснення ТБС до метакролеїну (МА) та визначення його оптимального складу та умов здійснення процесу.

Досліджували каталітичну активність каталізаторів у проточному реакторі з імпульсною подачею реакційної суміші і хроматографічним аналізом вихідних реагентів та продуктів реакції. Принципова схема імпульсної установки та методика приготування каталізаторів наведені в роботі [5]. Досліди проводились в діапазоні температур 583–643 К. Концентрація спирту на вході в реактор становила 5 об. % у повітрі. Досліджено вплив температури, часу контакту на ступінь перетворення проміжного продукту – ізобутилену (і-C₄) і селективність за метакролеїном.

З літературних даних [6] відомо (див. таблицю), що при часі контакту 4,5 с та температурі 613 К основним продуктом реакції є ізобутилен. Слід вказати, що у всіх експериментах ступінь перетворення трет-бутанолу становить 100 %. Зі зростанням температури концентрація ізобутилену в продуктах реакції знижується, оскільки відбувається його перетворення в метакролеїн та продукти глибокого окиснення.