

производных 2-хлор-1,4-нафтохинона // Хим. фарм. журн. – 1997.- Т. 31, № 6. – С. 17–18.  
 2. Картофліцька А.П., Костюкова С.Є., Степанюк Г.І., Юшкова В.В., Новіков В.П. Калієва сіль *N*-(1,4-діоксо-3-метил-1,4-дигідронафт-2-іл)гліцину, що проявляє антигіпоксичну та протипіщемічну дію // Деклараційний патент України. № 37545 А. – 2000 р. 3. Friedlander P., Taussing R. Ueber einige Sulfosauren des  $\alpha$ -Naphthols // Chem. Ber. – 1897. – Bd. 30. – S. 1456–1463.  
 4. Friedlander P. Ueber eine Reaction der  $\alpha$ -Nitronaphthalin-3,8-disulfosaure // Chem. Ber. – 1895. – Bd. 28. – S. 1535–1537. 5. Lauterbach P. Ueber die Sulfosaure des Binitronaphthols // Chem. Ber. – 1881. – Bd. 14. – S. 2028–2031.

УДК 541.128.13

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

## КІНЕТИКА ОКИСЛЮВАЛЬНОГО ДЕГІДРУВАННЯ ЕТИЛБЕНЗОЛУ ДО СТИРОЛУ НА $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{O}_x$ КАТАЛІЗАТОРІ

© Цибух Р. Д., Жизневський В. М., Гуменецький В. В., 2002

Визначені кінетичні закономірності реакції окислювального дегідрування етилбензолу до стиролу на  $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{O}_x$  каталізаторі в температурному інтервалі 653–713 К. Експериментальні результати добре описуються простими степеневими рівняннями. Знайдені енергії активації як для основної реакції, так і для реакції утворення діоксиду вуглецю співрозмірні з літературними даними для інших оксидних каталізаторів.

A kinetic study of the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over  $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{O}_x$  catalyst was accomplished in the temperature range of 653–713 K. The experimental results were adequately fitted with simple power law rate equations. The activation energies estimated both for the main and carbon dioxide formation reactions are comparable to that referred to the literature for the other oxide catalysts.

Окислювальне дегідрування (ОД) етилбензолу (ЕБ) до стиролу (СТ) є альтернативним способом отримання стиролу за умови розробки селективного каталізатора, який дозволив би зменшити утворення небажаних оксидів вуглецю [1–2].

Відомо, що Fe–Bi–Mo–O<sub>x</sub> система ефективна в реакціях парціального окислення [3–5]. У нашій попередній роботі [6] було показано, що  $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{O}_x$  каталізатор проявляє високі каталітичні властивості відносно ОД етилбензолу до стиролу. Тіт подані результати вивчення кінетики цієї реакції на оптимальному за складом [6]  $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{O}_x$  каталізаторі.

### Методика експериментів

Методика приготування каталізатора описана раніше [6]. Для кінетичних досліджень використовувалися частинки каталізатора розміром 2–4 мм. Попередніми експериментами подрібненням каталізатора та зміною лінійної швидкості потоку було встановлено, що реакція з частинками каталізатора такого розміру відбувається в кінетичній області перебігу реакції. Свіжоприготовані каталізатори протягом 3 годин активували сумішшю повітря з

етилбензолом (повітря пропускалося через термостатований випарник з ЕБ, який знаходився при температурі 293 К). У активованого таким чином каталізатора не проявлялася дезактивація протягом, принаймні, 90 годин роботи. Не було також помітно вуглецевих відкладень як на зовнішній, так і внутрішній поверхні каталізатора під час активації та проведення кінетичних досліджень.

Кінетичні дослідження проводилися імпульсним методом з віброзрідженим шаром каталізатора [7] в диференційному реакторі проточного типу з нержавіючої сталі (4×180 мм), який був розміщений в електропечі.

Відповідний склад реакційної суміші отримували за допомогою пропускання гелієво-кисневої суміші через термостатований при відповідній температурі випарник з ЕБ, яка далі проходила через реактор з каталізатором і скеровувалася на 6-ходовий кран з дозою об'ємом 4,5 см<sup>3</sup>, за допомогою якої вона подавалася в аналітичну систему хроматографа.

Кінетичні закономірності вивчали, змінюючи концентрацію компонентів реакційної суміші в межах: кисню – 7,1–21,4 об. % (3,17· 10<sup>-4</sup>–9,55· 10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>), етилбензолу – 1,4–7,0 об. % (0,63· 10<sup>-4</sup>–3,13· 10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>). Концентрацію кисню регулювали відповідною зміною об'ємної швидкості кисню і гелію, пропускаючи їх суміш через випарник з ЕБ при 318 К (5 мол. % ЕБ) (див. таблицю). Концентрацію ЕБ в реакційній суміші змінювали за допомогою зміни температури у випарнику з ЕБ, пропускаючи при цьому через нього з постійною об'ємною швидкістю потоку гелієво-кисневу суміш (рис. 1, 2). Кінетичні дослідження проводилися при температурах 653, 673, 693 і 713 К і часі контакту 0,2 с.

**Значення констант швидкостей і енергій активації в реакції окислювального дегідрування етилбензолу до стиролу на Fe<sub>2</sub>BiMo<sub>2</sub>O<sub>x</sub> каталізаторі. S<sub>шт</sub> = 5 м<sup>2</sup>/г, τ = 0,2 с**

T, К	k <sub>1</sub> ±0,2, с <sup>-1</sup>	k <sub>2</sub> ±0,003, с <sup>-1</sup>
693	2,86	0,039
673	1,90	0,017
E <sub>a</sub> ± 5, кДж/моль	75	140

*Примітка.* X – конверсія ЕБ; S – селективність за СТ.

Аналіз продуктів реакції здійснювався хроматографічним методом. При цьому потік, що виходив з реактора, розділявся на два рівні потоки (0,28 см<sup>3</sup>/с). Один з них скеровувався на колонку (4 мм×2 м), яка знаходилася в термостаті хроматографа при температурі 353 К і була заповнена хроматоном N (AW – DMCS) з нанесеною рідкою фазою (15 мас. %) Reoplex – 400, і поступав на полум'яно-іонізаційний детектор для аналізу органічних продуктів. Аналіз газів проводили за допомогою детектора за теплопровідністю на двох колонках. Перша колонка (4 мм×1 м) була заповнена Полісорбом – 1, і на ній проходило розділення повітря і СО<sub>2</sub>, друга колонка (4 мм×2 м) була заповнена молекулярними ситами NaX, і на ній розділяли О<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, СО. Оскільки монооксид вуглецю в умовах експериментів утворювався в незначній кількості (менше ніж 1 %), то при виводі кінетичних рівнянь він не брався до уваги. При високих температурах досліджень у деяких експериментах також спостерігалися сліди бензолу.

Швидкість реакції розраховували за формулою:

$$W = \frac{V_{\text{еб}} \cdot V_{\text{п}}}{V_{\text{пр}} \cdot 60 \cdot 22,4 \cdot 10^3 \cdot S_k \cdot m} \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2 \cdot \text{С}} \right],$$

де  $V_{\text{еб}}$  – об'єм етилбензолу, який прореагував ( $\text{см}^3$ );  $V_{\text{п}}$  – об'ємна швидкість потоку ( $\text{см}^3/\text{хв}$ );  $V_{\text{пр}}$  – об'єм дози, 4,5 ( $\text{см}^3$ );  $S_k$  – питома площа поверхні каталізатора ( $\text{м}^2/\text{г}$ );  $m$  – маса завантаженого в реактор каталізатора (г).

Експериментальні і обчислені величини для швидкостей утворення продуктів реакції при досліджених умовах відтворюються в межах  $\pm 10\%$  відн.

### Обговорення результатів

Експериментальні дані проведених кінетичних досліджень подані в таблиці.

Дослідження різних авторів показують, що реакція окислювального дегідрування етилбензолу на оксидних каталізаторах задовільно описується окисно-відновним механізмом [8, 9], простими степеневими рівняннями [10, 11]. Але оскільки деталі механізму ОД етилбензолу на поверхні  $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{O}_x$  каталізатора нам невідомі, то для опису отриманих кінетичних закономірностей досліджуваної реакції застосовували просте степеневе рівняння:

$$W_i = k_i C_i^n, \quad (1)$$

де  $W_i$  – швидкість утворення  $i$ -го компонента реакції,  $k_i$  – константа швидкості реакції для  $i$ -го компонента,  $C_i$  – концентрація  $i$ -го компонента,  $n$  – уявний порядок реакції.

Як при проведенні ОД етилбензолу до стиролу на  $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{O}_x$  каталізаторі реакційною сумішшю з концентрацією ЕБ 5 мол. % (рис. 1, а, б), так і при ОД етилбензолу реакційною сумішшю з концентрацією кисню 21,4 мол. % (рис. 2, а, б)) швидкості утворення СТ і  $\text{CO}_2$  найкраще описуються рівнянням вигляду (1).

Отже, кінетичні рівняння у зведеному вигляді для швидкостей утворення СТ і  $\text{CO}_2$  мають такий вигляд:

$$W_{\text{СТ}} = k_1 C_{\text{O}_2} C_{\text{ЕБ}}^{0.75}; \quad (2)$$

$$W_{\text{CO}_2} = k_2 C_{\text{O}_2}^{0.5} C_{\text{ЕБ}}^{0.5}, \quad (3)$$

де  $C_{\text{O}_2}$ ,  $C_{\text{ЕБ}}$  – відповідно, концентрація кисню, етилбензолу в реакційній суміші. Порядки реакцій, наведені в формулах (2) і (3), і відповідні константи рівнянь ( $k_{1,2}$ ), наведені в таблиці, були визначені з кінетичних експериментів графічним методом лінеаризацією рівняння (1).

Аналітичні залежності констант швидкостей реакцій і передекспонент рівнянь Арреніуса:  $k_0 = k_1 \cdot \exp(-E_a / RT)$  від температури, наведених у таблиці, були знайдені графічним методом і подані у зведених рівняннях (4) і (5) для швидкості утворення стиролу і  $\text{CO}_2$ , які задовільно описують ОД етилбензолу на  $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{O}_x$  каталізаторі:

$$W_{\text{СТ}} = 13,3 \cdot 10^5 \cdot e^{(-9100/T)} \cdot C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{ЕБ}}^{0.75}; \quad (4)$$

$$W_{\text{CO}_2} = 1,1 \cdot 10^{10} \cdot e^{(-18400/T)} \cdot C_{\text{O}_2}^{0.5} \cdot C_{\text{ЕБ}}^{0.5}. \quad (5)$$

Знайдені за графічною залежністю  $\ln k_i$  від  $1/T$  енергії активації основної та побічної реакції – утворення  $\text{CO}_2$  становлять, відповідно, 75 і 140 кДж/моль, що узгоджується з літературними даними для інших оксидних каталізаторів, досліджених в реакції ОД етилбензолу до стиролу [9, 12].

Як видно з рис. 1, при збільшенні концентрації кисню в реакційній суміші швидкість утворення стиролу лінійно збільшується і добре описується степеневим рівнянням (1), швидкість утворення  $\text{CO}_2$  при цьому зростає і також добре описується степеневим

різницям, порядок за киснем при цьому дорівнює 0,5. Підвищення концентрації ЕБ у реакційній суміші (рис. 2) приводить до майже лінійного зростання швидкості утворення стиролу, але дещо меншою мірою (порядок реакції за ЕБ дорівнює 0,75), ніж при підвищенні в реакційній суміші концентрації кисню, а швидкість утворення  $\text{CO}_2$  в цьому випадку описується степеневим рівнянням з порядком реакції за ЕБ – 0,5.

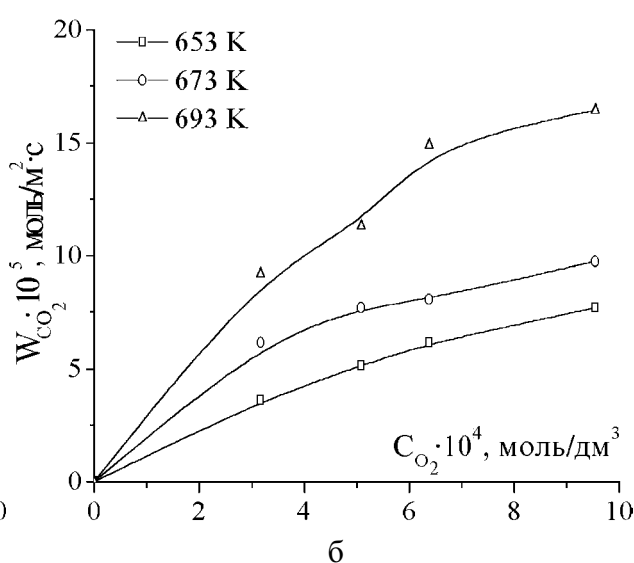
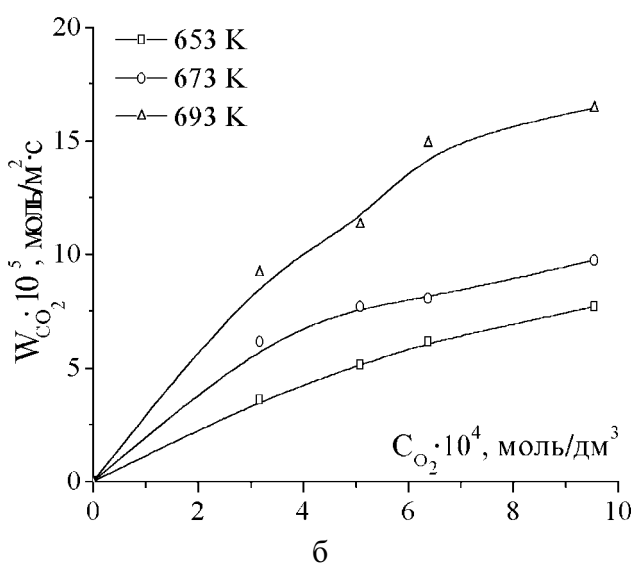
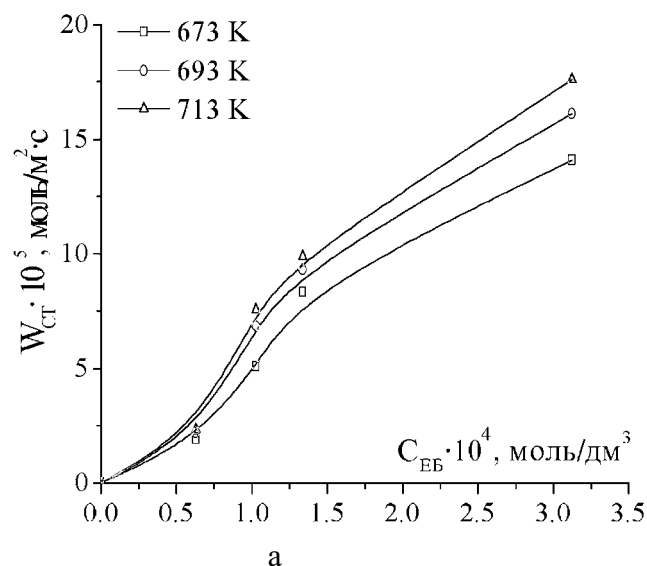
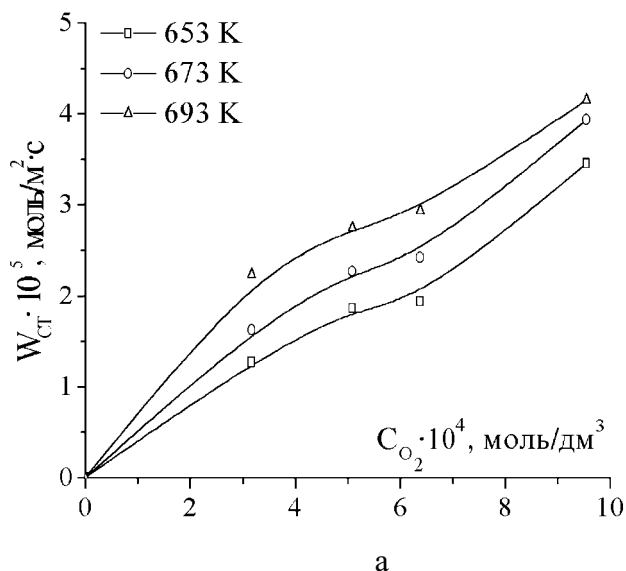


Рис. 1. Окислювальне дегідрювання ЕБ до СТ на  $\text{Fe}_2\text{ViMo}_2\text{O}_x$  каталізаторі. Залежність швидкості утворення СТ (а) і  $\text{CO}_2$  (б) від температури і концентрації кисню в реакційній суміші.

**Умови:** маса каталізатора – 0,5 г; швидкість пропускання реакційної суміші –  $1,94 \text{ cm}^3/\text{s}$ ; час контакту – 0,2 с; концентрація етилбензолу в реакційній суміші – 5 мол. %

Рис. 2. Окислювальне дегідрювання ЕБ до СТ на  $\text{Fe}_2\text{ViMo}_2\text{O}_x$  каталізаторі. Залежність швидкості утворення СТ (а) і  $\text{CO}_2$  (б) від температури і концентрації ЕБ і СТ в реакційній суміші.

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

Кінетичні закономірності процесу ОД етилбензолу на вивченому катализаторі, показують, що для досягнення високої селективності за СТ реакцію необхідно проводити за умов високої концентрації ЕБ, низької концентрації кисню та низької температури.

### Висновки

Вивчено кінетику окислювального дегідрування етилбензолу до стиролу на високоактивному і селективному Fe-Vi-Mo-O катализаторі. Кінетичні закономірності адекватно описуються простими степеневими рівняннями. Знайдені енергії активації основної та побічної реакцій співрозмірні з літературними даними для інших оксидних катализаторів.

Аналіз отриманих експериментальних даних дозволяє також зробити ряд висновків якісного характеру про вплив основних параметрів на процес ОД етилбензолу.

1. Із збільшенням температури реакції від 653 до 713 К збільшується швидкість утворення всіх продуктів реакції та ступінь перетворення ЕБ.

2. При збільшенні концентрації кисню в реакційній суміші від  $3,17 \cdot 10^{-4}$  до  $9,55 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, конверсія ЕБ збільшується, селективність за СТ незначно зменшується; при збільшенні концентрації ЕБ в реакційній суміші від  $0,63 \cdot 10^{-4}$  до  $3,13 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> як конверсія ЕБ, так і селективність за СТ збільшується.

1. Cavani F., Trifiro F. *Alternative processes for the production of styrene* // *Appl. Catal. A.* – 1995. – № 133. – P. 219–239.
2. Chang W.S., Chen Y.Z., Yang B.L. *Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene over V<sup>V</sup> and V<sup>V</sup> magnesium vanadates* // *Appl. Catal. A.* – 1995. – № 124. – P. 221–243.
3. Daniel Ch., Keulks J.W. // *J. Catalysis.* – 1973. – № 29. – P. 475–478.
4. Cannizaro M., Forzatti R., Pasquon P. et al. // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1981. – № 17. – P. 57–62.
5. Нотерманн Т., Келкс Дж., Склярів А.В. и др. *Физико-химические и каталитические свойства висмутжелезомолибденовых катализаторов* // *Кинетика и катализ.* – 1976. – Т. 17. – Вып 3. – С. 758–764.
6. Zhyznevskiy V., Tsybukh R., Gumenetskiy V. *Physico-chemical and catalytic properties of Fe-Vi-Mo-O<sub>x</sub> catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene* // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2000. – № 2. – Vol. 71. – P. 209–215.
7. Щукін В. П., Веняминов С. А. // *Кинетика и катализ.* 1971. Т.29. № 3. с.533-535.
8. Russo G., Crescitelli S., Ciambelli P. // *Chim. e. Ind.* – 1973. – Vol. 55. – № 8. – P. 629–633.
9. Mamedov E.A., Talyshinskii R.M., Rizayev R.G., Fierro J.L.G., Cortes Corberan V. *Mixed MVSb oxides as oxidehydrogenation catalysts* // *Catalysis Today.* – 1996. – № 32. – P. 177–183.
10. Исмаилов Ю. А.: Дис. ...канд. техн. наук. – Баку, 1975.
11. Кожаров А. И., Келбалиев Г. И., Некрасов Н. В., Лисовский А. Е. *Кинетика и механизм окисления этилбензола на каталитической системе ПОУ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* // *Тез. докл. V Конференции по окислительному гетерогенному катализ.* – Баку, 1981. – Т. II. – 334 с.
12. Nazaki Fumio, Ichikawa Fumio // *Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. and Ind. Chem.* – 1973. – № 2. – P. 254–259.