

Кінетичні закономірності окиснювального дегідрування етилбензолу на $\text{Fe}_2\text{ViMo}_2\text{O}_x$ -катализаторі

В.М. Жизневський¹, Є.В. Федевич², Р.Д. Цибух¹, О.Є. Федевич¹

¹Національний університет "Львівська політехніка"

Україна, 79000 Львів, вул. Степана Бандери, 12; тел.: 258-25-09

²Львівський національний аграрний університет,

Україна, Львівська обл., Жовківський р-н, 80381 Дубляни, вул. В. Великого

Досліджено закономірності перебігу процесу окиснювального дегідрування етилбензолу на оптимальному оксидному катализаторі складу $\text{Fe}_2\text{ViMo}_2\text{O}_x$. Запропоновано кінетичні рівняння, які задовільно описують кінетику утворення цільового продукту – стирулу та продукту повного окиснення – вуглекислого газу. Встановлено, що продукти повного окиснення утворюються переважно за паралельним маршрутом з етилбензолу. Процес оптимізовано і встановлено, що за оптимальних умов вихід стирулу досягає 92,6 %.

Спільною ознакою процесів гетерогенно-каталітичного окиснення алкілароматичних вуглеводнів та олефінів на оксидних катализаторах є можливість перебігу процесу з розривом С–Н-зв'язку в α -положенні до подвійного зв'язку чи бензольного ядра, що зумовлено ослабленням саме цього зв'язку в результаті σ – π -спряження.

Згідно з J. Haber [1, 2], на молібдатах металів змінної валентності реалізується двоцентровий механізм: на катіоні металу (Vi^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) адсорбується олефін з утворенням π -комплексу з подальшим відривом атома водню в α -положенні відносно подвійного зв'язку та утворення алільних радикалів, які на сусідньому центрі (поліедри Мо–О) формуються у σ -комплекс, зв'язаний з іоном кисню. Наступна стадія – відрив другого атома водню в α -положенні і приєднання атома кисню з утворенням ненасиченої оксополуки або відрив атома водню в β -положенні (якщо є така можливість) з утворенням діенового вуглеводню. Таким чином, при окисненні пропілену на Vi-Mo-O -катализаторі утворюється акролеїн, а з бутену-1 – дивініл.

Метою цієї роботи було вивчення аналогічної реакції окиснення етилбензолу (аналог бутену-1) на молібдатних катализаторах. У працях [3, 4] виявлено, що оптимальні властивості в цій реакції має залізо-вісмут-молібденовий оксидний катализатор з атомним співвідношенням активних компонентів $\text{Fe} : \text{Vi} : \text{Mo} = 2 : 1 : 2$.

Саме на такому катализаторі досліджено кінетичні закономірності окиснення етилбензолу.

Методика та результати досліджень

Залізо-вісмут-молібден-оксидні катализатори виготовляли з гептамолібдату амонію – $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, нітрату заліза – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та нітрату вісмуту – $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ за методикою, описаною в праці [5]. Катализатор прожарювали впродовж 5 год при 723 К, подрібнювали до зерен розміром 2–3 мм і активували

при 673 К реакційною сумішшю з мольною часткою етилбензолу 5 % в повітрі до сталої активності. Питома поверхня досліджуваного $\text{Fe}_2\text{ViMo}_2\text{O}_x$ -катализатора, виміряна хроматографічно за тепловою десорбцією аргону [6], дорівнювала 5 м²/г.

Кінетичні закономірності окиснювального дегідрування етилбензолу вивчали імпульсним мікрометодом у проточному реакторі ($l = 180$ мм, $d = 4$ мм), виготовленому з нержавіючої сталі, диференціальний режим в якому забезпечувався віброзрідженням шару катализатора [7]. Реакція проходила у внутрішньо-кінетичній області, оскільки попередніми дослідженнями встановлено, що швидкість реакції окиснення етилбензолу не залежить ні від розмірів зерен катализатора (якщо $d_3 < 4$ мм), ні від лінійної швидкості потоку газу крізь віброзріджений шар катализатора.

Досліди виконували таким чином Потік газу-носія (He) зі швидкістю 1,94 см³/с пропускали крізь шар, що містив 0,5 г віброзрідженого катализатора із зернами розміром 1,5–2 мм, в якому підтримували задану температуру. Для забезпечення стандартного стану поверхні катализатора перед подачею кожного імпульсу реакційної суміші ($V_{\text{имп}} = 5,5$ см³) реактор продували протягом 15 хв стандартною сумішшю з об'ємною часткою етилбензолу в повітрі 5 %. Після пропускання крізь реактор імпульсу реакційної суміші потік гелію з продуктами реакції надходив у трійник, в якому розділявся на два однакові потоки, які подавались на хроматографічний аналіз. Потік I надходив у систему послідовно з'єднаних хроматографічних колонок. На першій з них ($d = 4$ мм; $l = 3$ м; хроматон N з рідкою фазою 20 %-го естеру *n*-масляної кислоти і триетиленгліколю) CO_2 відділявся від повітря і CO , на другій ($d = 4$ мм; $l = 1$ м; молекулярні сита NaX) – розділявся на O_2 , N_2 і CO . Ця система колонок працювала за кімнатної температури, продукти визначали катарометром. Потік II, в якому визначали рідкі продукти окиснювального

Таблиця 1. Вплив температури й концентрації реагентів на перебіг реакції окиснювального дегідрування етилбензолу ($\tau_k = 0,2$ с, $G_{кат} = 0,5$ г, $S_{шт} = 5$ м²/г)

T, K	$C_{O_2} \cdot 10^3$, моль/л	$C_{EB} \cdot 10^3$, моль/л	$W_{CT} \cdot 10^5$, моль/(м ² ·с)	$W_{CO_2} \cdot 10^5$, моль/(м ² ·с)	S_{CT} , %	k_{CT}	k_{CO_2}	k_{ct}^{sep} k_{ct}^{poz}	$k_{CO_2}^{sep}$ $k_{CO_2}^{poz}$
Вплив концентрації етилбензолу									
713	9,55	3,13	49,1	43,7	90,0	3,96	0,079	3,94	0,080
	9,40	1,33	25,1	28,3	87,6	3,84	0,081		
	9,25	1,03	21,4	23,3	86,4	4,06	0,076	4,07	0,076
	8,95	0,63	13,9	19,5	85,1	3,89	0,082		
693	9,55	3,13	36,0	21,4	93,1	2,86	0,039	2,83	0,038
	9,30	1,84	22,7	14,8	92,5	2,75	0,036		
	9,20	1,60	20,9	15,2	91,7	2,81	0,040	2,83	0,038
	9,10	0,92	14,0	10,9	91,1	2,91	0,038		
673	9,60	3,85	28,3	10,3	95,6	1,90	0,017	1,87	0,018
	9,38	2,84	21,4	9,7	94,6	1,86	0,019		
	9,30	1,93	15,5	6,7	94,8	1,92	0,016	1,92	0,019
	9,25	1,34	11,6	6,3	93,6	1,79	0,018		
Вплив концентрації кисню									
693	9,65	2,23	27,4	17,9	92,4	2,76	0,039	2,80	0,0385
	6,94	2,40	21,0	15,2	91,7	2,80	0,037		
	5,09	2,44	15,9	11,5	91,7	2,84	0,040	2,82	0,0382
	3,18	2,36	9,5	10,3	88,1	2,81	0,038		
673	9,60	2,34	19,3	8,06	95,0	1,90	0,017	1,88	0,0185
	7,10	2,45	15,1	7,49	94,1	1,93	0,018		
	5,80	2,50	11,8	7,60	92,5	1,84	0,020	1,92	0,0185
	3,96	2,52	8,3	5,89	91,8	1,86	0,019		
653	9,70	2,40	13,8	3,89	96,5	1,32	0,0081	1,30	0,0082
	7,40	2,61	11,4	3,69	96,1	1,34	0,0084		
	5,90	2,63	8,8	3,18	95,7	1,28	0,0079	1,27	0,0086
	4,10	2,70	6,1	2,73	94,7	1,26	0,0082		

дегідрування етилбензолу, надходив у колонку ($d = 4$ мм; $l = 1,5$ м; хроматон N-AW-DMCS з рідкою фазою 15 %-го реоплекс-4 й 1 %-го розчину H_3PO_4) в термостаті за 363 К і далі на ПД. Таким чином, в одному імпульсі кількісно визначали всі продукти.

Кінетичні закономірності вивчали в інтервалі 635–713 К, змінюючи концентрацію реагуючих речовин на вході в реактор у таких межах: кисень – $3,10 \cdot 10^{-3}$ – $9,65 \cdot 10^{-3}$ моль/л; етилбензол – $0,63 \cdot 10^{-3}$ – $3,80 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Концентрацію кисню за сталого вмісту етилбензолу змінювали, регулюючи відповідно витрату O_2 і He при постійній швидкості газового потоку, який пропускати кризь термостатований при 45 °С випарник з етилбензолом. Концентрацію етилбензолу в реакційній суміші змінювали регулюванням температури термостатованого випарника. Кінетичні дослідження проводили за тривалості контакту 0,2 с. За таких умов конверсія етилбензолу не перевищувала 30 %.

Результати кінетичних досліджень, отримані як середнє значення кількох паралельних дослідів, розходження між якими не перевищувало 10 %, наведено в табл. 1. Відомо, що окиснювальне дегідрування етил-

бензолу на окисних катализаторах іде за стабільним окиснювально-відновним механізмом [8, 9] і описується степеневими рівняннями [10].

Рис. 1, а, б, ілюструє залежність швидкостей утворення стиролу і CO_2 від концентрації кисню в зоні реакції. Встановлено, що в дослідженому інтервалі температур порядок реакції за киснем для утворення стиролу дорівнює одиниці, для CO_2 – 0,5, що зумовлює підвищення селективності утворення стиролу зі збільшенням концентрації кисню (табл. 1).

Рис. 2 відображає вплив концентрації етилбензолу на процес утворення стиролу і CO_2 . Встановлено, що порядок реакції за етилбензолом для утворення стиролу дорівнює 0,75, для CO_2 – 0,5. Це означає, що з підвищенням концентрації етилбензолу селективність утворення стиролу зростає.

Отже, перебіг реакцій утворення стиролу (W_1) і CO_2 (W_2) під час окиснення етилбензолу в досліджених умовах можна описати кінетичними рівняннями (1) і (2):

$$W_1 = k_1 C_{O_2} C_{EB}^{0,75}; \quad (1)$$

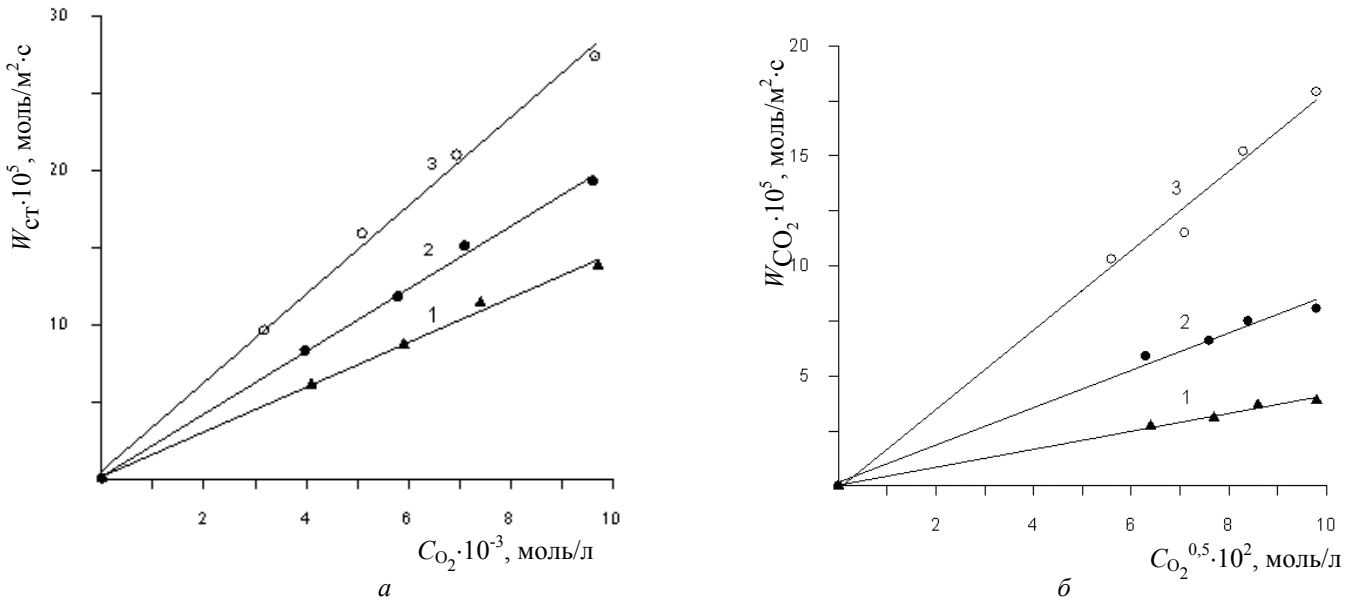


Рис. 1. Вплив концентрації кисню на швидкість утворення стиролу (а) та CO₂ (б) при окиснювальному дегідруванні етилбензолу на Fe₂ViMo₂O_x-катализаторі (τ_p = 0,2 с; C_{EB} = 2,5 · 10⁻³ моль/л; 1 – 653 К, 2 – 673 К, 3 – 693 К)

$$W_2 = k_2 C_{O_2}^{0,5} C_{EB}^{0,5}, \quad (2)$$

де C_{O₂} і C_{EB} – концентрації кисню та етилбензолу в реакційній зоні, моль/л;

k₁, k₂ – константи швидкостей реакцій утворення стиролу і CO₂ відповідно.

Придатність рівнянь (1) і (2) для опису кінетики окиснювального дегідрування етилбензолу на досліджуваному Fe₂ViMo₂O_x-катализаторі підтверджує задовільна сталість (± 3 %) обчислених за ними констант швидкостей реакцій утворення стиролу і CO₂ (табл. 1).

Скориставшись значеннями констант швидкостей утворення стиролу (k₁) і CO₂ (k₂) за температур 653, 673, 693 і 713 К, методом найменших квадратів розраховано значення енергії активації й передекспоненціальних множників у рівняннях Ареніуса:

$$k_1 = 1,28 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{75000}{RT}}; \quad (3)$$

$$k_2 = 1,38 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{140000}{RT}} \quad (4)$$

У табл. 1 зіставлено значення констант швидкостей за різних температур, що розраховані за рівняннями (3), (4), з експериментальними даними. Їх практичний

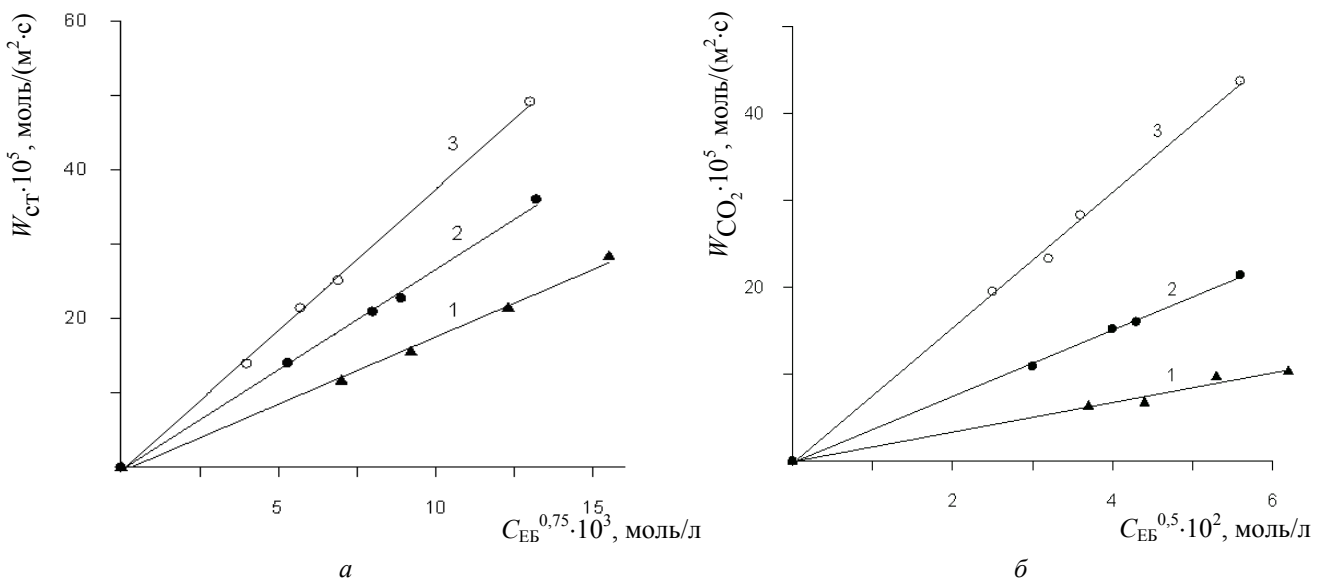


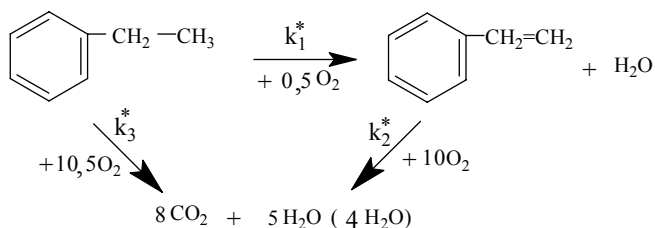
Рис. 2. Вплив концентрації етилбензолу на швидкість утворення стиролу (а) та CO₂ (б) при окиснювальному дегідруванні етилбензолу на Fe₂ViMo₂O_x-катализаторі (τ_p = 0,2 с; C_{O₂} = 9,2 · 10⁻³ моль/л; 1 – 673 К, 2 – 693 К, 3 – 713 К)

Таблиця 2. Вплив часу контакту на процес окиснювального дегідрювання етилбензолу на $\text{Fe}_2\text{ViMo}_2\text{O}_x$ -катализаторі ($t_p = 693 \text{ K}$)

τ_k , с	Концентрація, моль/л				X_{EB} , %	S_{CT} , %
	$C_{CT} \cdot 10^3$	$C_{CO_2} \cdot 10^4$	$C_{EB} \cdot 10^4$	$C_{O_2} \cdot 10^3$		
1,4	1,01	1,10	3,31	9,01	18,8	88,08
1,6	1,14	1,25	3,17	8,96	24,3	87,92
1,8	1,26	1,40	3,03	8,90	30,4	87,75
2,0	1,37	1,71	2,89	8,85	37,1	87,59
2,2	1,48	1,86	2,76	8,81	44,4	87,41
2,4	1,59	2,00	2,64	8,76	52,3	87,24
2,6	1,69	2,16	2,52	8,71	60,7	87,07

збіг свідчить, що ці рівняння адекватно описують температурну залежність кінетики реакції на досліджуваному катализаторі. Обчислені значення енергії активації утворення стиролу і CO_2 узгоджуються з даними для інших окисних катализаторів окиснювального дегідрювання етилбензолу [11, 12]. За такого співвідношення енергій активації утворення стиролу і CO_2 селективність утворення стиролу з ростом температури, як бачимо з табл. 1, істотно зменшується. Отже, для забезпечення максимальної селективності процесу окиснення слід проводити за достатньо високих концентрацій кисню й етилбензолу.

Відомо, що при окиснювальному дегідрюванні етилбензолу продукти глибокого окиснення можуть утворюватись як безпосередньо з етилбензолу, так і внаслідок доокиснення стиролу [11, 12]:



Співвідношення констант послідовного (k_2^*) і паралельного (k_3^*) маршрутів можна знайти, проаналізувавши залежність [14]:

$$S_{cm} = f\left(\frac{X_{EB} \cdot S_{cm}}{1 - X_{EB}}\right) \quad (5)$$

У табл. 2 наведено дані щодо впливу тривалості контакту на перебіг окиснювального дегідрювання етилбензолу. На їх основі побудовано залежність (5), яка має лінійний характер і дає змогу екстраполяцією знайти граничне значення S_{cm}^0 . Згідно з даними праці [14],

$$S_{cm}^0 = \frac{k_1^*}{k_2^* + k_3^*}, \quad \text{tg}\alpha = \frac{k_2^*}{k_1^* - k_3^*}.$$

Визначені графоаналітичним методом значення цих величин дорівнюють: $S_{cm}^0 = 0,882$; $\text{tg}\alpha = 0,0105$.

На основі отриманих даних обчислено співвідношення констант k_1^* , k_2^* , k_3^* . При 673 K $k_3^*/k_2^* =$

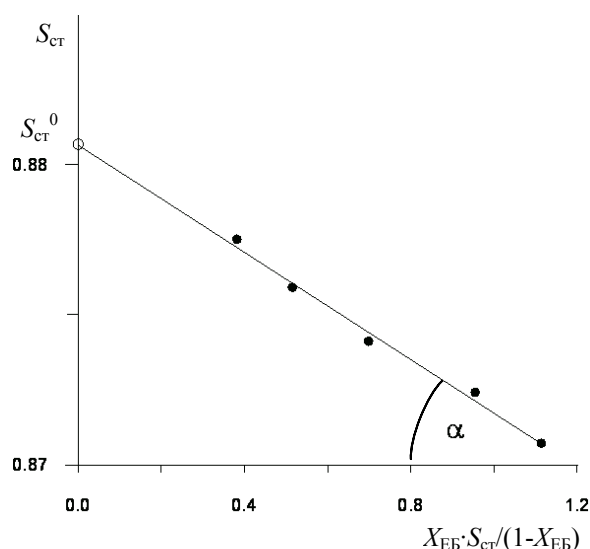


Рис. 3. Залежність $S_{cm} = f\left(\frac{X_{EB} \cdot S_{cm}}{1 - X_{EB}}\right)$ ($t_p = 693 \text{ K}$; $\tau_k = 1,0\text{--}2,0 \text{ c}$)

$= 50,2$, $k_1^*/k_3^* = 0,9$. Це означає, що за даних умов на досліджуваному катализаторі продукти повного окиснення утворюються в основному безпосередньо з етилбензолу, тобто за паралельною схемою.

За кінетичними рівняннями 1–4 та рівняннями матеріального балансу проведено оптимізацію процесу і встановлено, що максимальний вихід стиролу 92,6 % отримано при 673 K , $C_{EB} = 1,78 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{O_2} = 9,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\tau_k = 5 \text{ c}$. При цьому конверсія етилбензолу досягає 98,6 %, селективність утворення стиролу – 93,6 %.

1. Haber J., *J. Catal.*, 1973, **28** (3), 489–506.
2. Haber J., *Pure and Appl. Chem.*, 1978, **50**, 923–940.
3. Жизневський В.М., Гуменецький В.В., Цибух Р.Д., Кудацька Т.Л., *Укр. хім. журн.*, 2000, **66** (2), 96–102.
4. Цибух Р.Д., Жизневський В.М., Гуменецький В.В., *Там само*, 2001, **67** (6), 93–97.
5. Zhyznevskiy V., Tsybukh R., Gumenetskiy V., *React. Kinet. and Catal. Lett.*, 2000, **71** (2), 209–215.
6. Ройтер В.А., *Проблеми теорії та практики в області катализа*, Київ, Наукова думка, 1973.
7. Schukin V.P., Ven'yaminov S.A., *Kinet. Katal.*, 1971, **12** (2), 533–535.
8. Mamedov E.A., Talyshinskij R.G., Rizayev J.L., *Catal. Today*, 1996, (32), 177–184.
9. Алхазов Т.Г., Лисовский А.Е., *Окислительное дегидрирование углеводородов*, Москва, Химия, 1980.
10. Кожаров А.И., Келбалиев Г.И., Некрасов Н.В., Лисовский А.Е., *Тез. докл. конф. по окислит. гетероген. катализу*, Баку, 1981, т. 2.
11. Игулянц Г.В., Богданова О.К., Беломестных И.П., Рождественская Н.Н., *Нефтехимия*, 1970, **10** (2),

174–177.

12. Nazaki Fumio, Ichikawa Fumio, *J. Chem. Soc. Japan and Ind. Chem.*, 1973, (2), 254–259.

13. Cortes A., Sevane J.L., *J. Catal.*, 1974, **34**, (1), 7–12.

14. *Парциальное окисление углеводов. Методические и математические вопросы кинетики* (под ред. акад. Г.К. Борескова), Новосибирск, 1973.

Надійшла до редакції 01.11.2011 р.

Кинетические закономерности окислительного дегидрирования этилбензола на $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{O}_x$ -катализаторе

В.М. Жизневский¹, Е.В. Федевич², Р.Д. Цыбух¹, О.Е. Федевич¹

¹Национальный университет “Львовская политехника”,
Украина, 79000 Львов, ул. Степана Бандеры, 12, тел.: 258-25-09

²Львовский национальный аграрный университет,
Украина, Львовская обл., Жовковський р-н, 80381 Дубляны, ул. В. Великого

Исследованы закономерности протекания процесса окислительного дегидрирования этилбензола на оптимальном оксидном катализаторе состава $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{O}_x$. Предложены кинетические уравнения, удовлетворительно описывающие кинетику образования целевого продукта – стирола и продукта полного окисления – углекислого газа. Установлено, что продукты полного окисления образуются главным образом по параллельному маршруту из этилбензола. Процесс оптимизирован и установлено, что в оптимальных условиях выход стирола достигает 92,6 %.

Kinetic regularities of the oxidative dehydrogenation of ethyl-benzene over $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{O}_x$ catalyst

V.M. Zhyznevsy¹, E.V. Fedevich², R.D. Tsybukh¹, O.E. Fedevich¹

¹National University “Lviv Polytechnic”
S. Bandery, 12, Lviv 79013, Ukraine; tel. 258-25-09

²Lviv National Agrarian University
Ukraine, Lvivska area, Zhovkovskiy region, 80381 Dublyany, Volodymyr Velykyj Str.

Regularities of the oxidative dehydrogenation of ethyl-benzene process over the optimal $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{O}_x$ catalyst have been investigated. The kinetic equations that describe adequately velocity of formation of the target product–styrene and the product of complete oxidation – CO_2 have been proposed. It has been established that products of complete oxidation are formed prevalently from the ethyl-benzene parallel route. The process of optimization has been carried out and it has been established that yield of the styrene achieves 92,6 % in optimal conditions.