

Кінетика окиснювальної дегідратації третбутанолу в метакролеїн на промотованому іонами магнію залізо-телур-молібден-оксидному каталізаторі

Є.В. Федевич¹, В.М. Жизневський², О.Є. Федевич²

¹Львівський національний аграрний університет,
Україна, 80381 Жовківський р-н, Львівська обл., Дубляни, вул. В. Великого, 1;

²Національний університет "Львівська політехніка"
Україна, 79000 Львів, вул. Степана Бандери, 12; тел.: 258-25-09

Досліджено кінетичні закономірності процесу окиснювальної дегідратації третбутилового спирту на залізо-телур-молібден-оксидному каталізаторі, промотованому іонами магнію з атомним співвідношенням активних компонентів $Fe : Te : Mo : Mg = 1 : 0,85 : 1 : 0,2$. Показано, що продукти глибокого окиснення CO і CO_2 утворюються по паралельному маршруту на активних центрах деструктивної адсорбції ізобутилену. Запропоновано кінетичні рівняння, які задовільно описують процеси утворення цільового продукту – метакролеїну та побічних продуктів – CO_2 і CO .

Телур-молібден-оксидні каталізатори – одні з найефективніших у реакціях неповного окиснення та окиснювального дегідратування нижчих олефінів до відповідних ненасичених альдегідів та дієнових вуглеводнів [1].

Найефективнішим і стабільним у роботі при окисненні ізобутилену (ІБ) до метакролеїну (МА) виявився залізо-телур-молібден-оксидний каталізатор, який у напівпромислових випробуваннях забезпечував 90%-ну конверсію ІБ, 92%-ну селективність утворення МА та, незважаючи на непередбачені перегрівання до 550–600 °С, зберігав каталітичну стабільність протягом 600 год [2].

Оскільки ізобутилен використовується самостійно, а також застосовується для виробництва високооктанових добавок до палива і стає дедалі дефіцитнішим, доцільно вивчити можливість використання інших сировинних джерел. З'ясувалось, що досліджувані нами каталізатори придатні також для окиснення [3] та окиснювальної дегідратації спиртів [4]. Зокрема, такою сировиною може слугувати третинний бутіловий спирт (ТБС) – побічний продукт виробництва оксиду пропілену окисненням пропілену гідропероксидом третбутилу. Проте вихід МА на залізо-телур-молібден-оксидному каталізаторі недостатньо високий [4].

Каталітичні властивості цього каталізатора можна істотно поліпшити промотуванням іонами лужних [5, 6] та лужноземельних металів [7–9]. При окиснювальній дегідратації ТБС кращих результатів досягнуто на каталізаторі, промотованому іонами Mg^{2+} , з атомним співвідношенням активних компонентів $Fe : Te : Mo : Mg = 1 : 0,85 : 1 : 0,2$ [8].

У цій роботі досліджено кінетичні закономірності процесу на згаданому каталізаторі.

Матеріали і методи дослідження

Каталізатори виготовляли за методикою, описаною в праці [12], та активували їх за 673 К сумішшю ТБС (об'ємна частка 5 %) з повітрям до досягнення сталої активності.

Кінетику окиснювальної дегідратації ТБС досліджували мікроімпульсним методом у диференціальному реакторі повного змішування з віброзрідженням шару каталізатора [10]. Реактором слугувала трубка з нержавіючої сталі ($d_{\text{вн}} = 5$ мм, $l = 20$ см), в яку на сітчасту решітку вміщували шар каталізатора з розміром зерен 1,0–1,5 мм. Реактор приєднували до механічного електровібратора з частотою 50 Гц та амплітудою коливань 2–10 мм. При цьому об'єм шару каталізатора збільшувався у 2–3 рази, що забезпечувало відсутність градієнтів концентрації та температури. Попередніми дослідженнями встановлено, що за таких умов реакція відбувається у кінетичному режимі.

Наявність у системі двох шестиходових та одного чотириходового кранів давала змогу включати реактор в потік газу-носія ($He = 2,4$ л/год), що надходив в аналітичну систему хроматографа "Цвет-100". Після цього за допомогою крана-дозатора в реактор вводили імпульс реакційної суміші об'ємом 5,5 см³. Спеціальними дослідженнями встановлено, що форма імпульсу на виході з реактора близька до прямокутної.

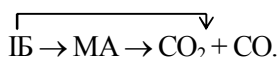
Для кількісного аналізу продуктів реакції газовий потік перед хроматографом розділяли на дві рівні частини. В одному з отриманих потоків хроматографічно визначали МА та інші кисневмісні сполуки, в іншому – CO_2 , N_2 , O_2 , CO [6]. Застосували метод абсолютного калібрування. Після завершення аналізу дослід повторювали. Похибка визначення швидкостей утворення продуктів окиснення перевищувала ± 10 % відн.

Оскільки каталізатори Fe–Te–Mo–O істотно змінюють каталітичні властивості під відновлювальною дією середовища, а за співвідношення $O_2 : IB < 4$ їх активність та селективність зменшуються [11], кінетику окиснювальної дегідратації третбутанолу вивчали за відповідного надлишку кисню. Дослідження проводили при 623, 643 і 663 К, тривалість контакту становила 0,6–3,3 с.

Результати досліджень та їх обговорення

Окиснювальна дегідратація ТБС поєднує послідовні стадії дегідратації спирту до ІБ та окиснення останнього до МА. Згідно з даними праці [4], уже при 523 К на досліджуваному каталізаторі ТБС піддається повній дегідратації до ІБ, тому кінетика процесу окиснювальної дегідратації визначається повільнішою стадією окиснення ізобутилену.

Експериментальні дані щодо кінетики перебігу досліджуваного процесу при 623, 643 і 663 К наведено в табл. 1. Крім основного продукту неповного окиснення – метакролеїну – утворюються також продукти повного окиснення – CO_2 і CO . Вони можуть утворюватись на центрах сильної деструктивної адсорбції як з ІБ, так і з МА. Отже, можна припустити, що продукти повного окиснення утворюються за паралельно-послідовною схемою:



Щоб оцінити роль послідовного маршруту утворення CO і CO_2 , проведено окиснення МА за умов, аналогічних окиснювальній дегідратації ТБС. Отримані результати наведено на рис. 1. Він ілюструє залежності сумарної швидкості утворення $CO_2 + CO$ від концентрації ІБ та МА при їх окисненні за аналогічних умов. Як бачимо, в температурному інтервалі 623–663 К швидкість утворення продуктів повного окиснення з МА приблизно в 2,5 рази менша, ніж при окисненні ІБ в присутності МА, що утворюється при цьому. Потрібно також враховувати, що при окисненні ТБС ізобутилен конкурує з МА за активні центри каталітичної поверхні, що ще більше знижує можливість доокиснення МА. Отже, можна вважати, що роль послідовного маршруту отримання продуктів повного окиснення незначна і вони утворюються в основному безпосередньо з ІБ на каталітичних центрах його деструктивної адсорбції. Цей висновок узгоджується з результатами численних досліджень, згідно з якими продукти парціального і деструктивного окиснення олефінів формуються на різних активних центрах каталізатора [15]. Можна вважати доведеним, що продукти неповного окиснення утворюються в результаті взаємодії адсорбованих на поверхні каталізатора молекул олефіну і кисню [1]. Стадії відновлення й реокиснення активних центрів можуть бути взаємозв'язаними і впливати одна на одну [13], проте суть стадійного механізму залишається незмінною.

Отже, при окиснювальній дегідратації ТБС визна-

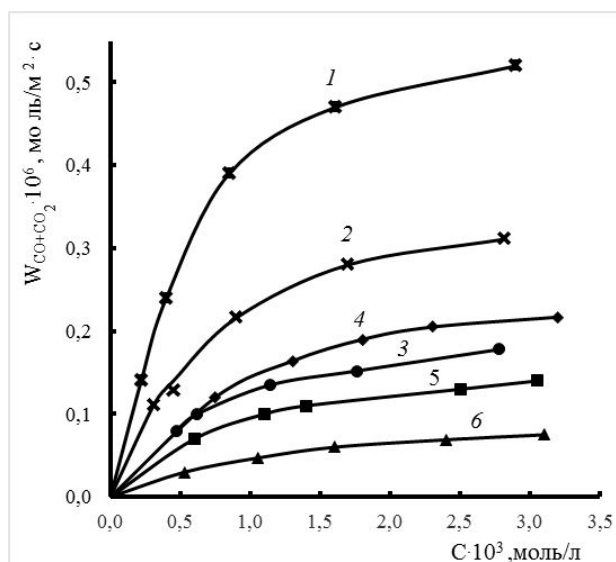


Рис. 1. Залежність сумарної швидкості утворення CO і CO_2 від концентрації ізобутилену при окисненні ТБС (1, 2, 3) і концентрації МА (4, 5, 6) при його окисненні (1, 4 – 663 К; 2, 5 – 643 К; 3, 6 – 623 К; $\tau = 1,25$ с; $C_{O_2} = 13,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

чальною стадією утворення МА є взаємодія адсорбованих на активних центрах каталітичної поверхні молекул ІБ й кисню, цей процес можна описати відомим рівнянням Марса–Ван Кревелена, придатним для стадійної схеми каталітичних процесів [14]:

$$W_{MA} = \frac{k_1^{MA} \cdot C_{IB} \cdot k_2^{MA} \cdot C_{O_2}}{k_1^{MA} \cdot C_{IB} + k_2^{MA} \cdot C_{O_2}}, \quad (1)$$

де W_{MA} – швидкість утворення метакролеїну, моль/($m^2 \cdot c$); k_1^{MA} , k_2^{MA} – константи швидкостей стадій відновлення і реокиснення активних центрів поверхні каталізатора; C_{IB} , C_{O_2} – стаціонарні концентрації ізобутилену та кисню в реакційній зоні, моль/л.

Зазначені константи визначали графоаналітичним методом з лінійної форми рівняння (1):

$$\frac{C_{O_2}}{W_{MA}} = \frac{1}{k_2^{MA}} + \frac{1}{k_1^{MA}} \cdot \frac{C_{O_2}}{C_{IB}}. \quad (2)$$

За наведеними в табл. 1 експериментальними кінетичними даними й залежностями $\frac{C_{O_2}}{W_{MA}} = f\left(\frac{C_{O_2}}{C_{IB}}\right)$ обчислено k_1^{MA} і k_2^{MA} за різних температур (табл. 2).

У досліджуваному інтервалі температур $k_1^{MA} > k_2^{MA}$, тобто визначальною є стадія реокиснення відновлених активних центрів парціального окиснення. Тому, щоб запобігти надмірному відновленню каталітичної поверхні, необхідно підтримувати в реакційній суміші належний надлишок кисню.

З температурних залежностей констант швидкостей відновлення (k_1^{MA}) й реокиснення (k_2^{MA}) активних центрів каталізатора, наведених на рис. 2, знайдено значення констант рівняння Арреніуса (табл. 3).

Таблиця 1. Кінетика окиснювальної дегідратації третбутилового спирту на Fe–Te–Mo–Mg–O-катализаторі (Mg : Mo = 0,2; V_{пот} = 0,56 см³/с; V_{імп} = 5,5 см³; S_{пит} = 1,5 м²/г; τ_к = 1,25 с)

T, K	Стационарна концентрація, (моль/л)·10 ³					X _{i-C₄H₈} , %	S _{МА} %	W _i ·10 ⁶ моль/(м ² ·с)					
	O ₂	i-C ₄ H ₈	МА	CO ₂	СО			МА		CO ₂		СО	
								ЕКС	РОЗР	ЕКС	РОЗР	ЕКС	РОЗР
623	13,3	2,78	0,62	0,129	0,0603	19,4	93,0	0,58	0,56	0,12	0,117	0,056	0,054
	13,7	1,76	0,47	0,108	0,0560	22,5	92,0	0,44	0,45	0,10	0,106	0,052	0,051
	13,8	1,14	0,38	0,097	0,0485	26,7	91,3	0,35	0,34	0,09	0,088	0,045	0,046
	14,0	0,62	0,24	0,065	0,0431	30,1	89,9	0,22	0,21	0,06	0,063	0,040	0,037
	14,2	0,47	0,17	0,048	0,0377	28,9	89,0	0,16	0,17	0,045	0,053	0,035	0,033
643	13,4	2,82	0,97	0,226	0,109	27,2	92,0	0,90	0,89	0,210	0,220	0,101	0,098
	13,6	1,70	0,68	0,204	0,097	30,8	90,1	0,63	0,64	0,190	0,186	0,090	0,089
	13,9	0,91	0,44	0,156	0,076	35,4	88,4	0,41	0,39	0,145	0,140	0,071	0,074
	14,0	0,45	0,22	0,085	0,054	36,2	86,3	0,20	0,21	0,079	0,088	0,050	0,052
	14,1	0,31	0,17	0,074	0,045	39,2	85,1	0,16	0,15	0,069	0,066	0,042	0,042
663	24,3	2,80	1,62	0,76	0,34	40,3	85,5	1,50	1,44	0,71	0,70	0,32	0,31
	18,2	2,70	1,49	0,57	0,26	38,6	87,8	1,38	1,32	0,53	0,52	0,24	0,23
	13,2	2,90	1,45	0,38	0,19	35,4	91,0	1,34	1,28	0,35	0,38	0,17	0,17
	7,99	2,46	1,23	0,26	0,13	35,0	92,7	1,14	1,00	0,24	0,22	0,12	0,10
	13,4	1,61	0,85	0,35	0,17	37,8	86,7	0,80	0,82	0,32	0,31	0,16	0,15
	13,7	0,85	0,50	0,29	0,14	41,7	82,3	0,46	0,48	0,26	0,22	0,13	0,11
	13,9	0,40	0,25	0,17	0,084	43,9	79,7	0,23	0,24	0,16	0,14	0,08	0,075
14,0	0,22	0,14	0,098	0,049	44,5	79,2	0,13	0,13	0,09	0,08	0,05	0,049	

Примітка. ЕКС – експеримент, РОЗР – розрахунок

З урахуванням цих даних рівняння (1) набуло вигляду:

$$W_{МА} = \frac{0,25 \cdot e^{-\frac{3960}{T}} \cdot C_{ІБ} \cdot 1,03 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{14500}{T}} \cdot C_{O_2}}{0,25 \cdot e^{-\frac{3960}{T}} \cdot C_{ІБ} + 1,03 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{14500}{T}} \cdot C_{O_2}} \quad (3)$$

Рівняння (3) адекватно описує кінетику утворення МА за окиснювальної дегідратації ТБС на дослідженому катализаторі (табл. 1). Різниця між експериментальними і розрахунковими значеннями швидкостей утворення МА в досліджуваному діапазоні умов не перевершує 10% відн.

Ми встановили, що продукти повного окиснення утворюються за паралельною схемою внаслідок окиснення молекул ІБ, адсорбованих на центрах деструктивної адсорбції. Оскільки для окиснення ІБ до CO₂ і СО потрібний відповідно шести- і чотириразовий надлишок кисню, вірогіднішим є так званий “ударний” механізм Лі-Ріділа – взаємодія між деструктивно адсорбованим ІБ та киснем із газової фази. В такому випадку швидкість утворення CO₂ та СО можна описати рівнянням [16]

$$W_i = \frac{k_i \cdot b_i \cdot C_{ІБ} \cdot C_{O_2}}{1 + b_i \cdot C_{ІБ}} \quad (4)$$

де W_i – швидкості утворення CO₂ (W_{CO₂}) і СО (W_{СО}); k_i – константи швидкості утворення CO₂ (k_{CO₂}) і СО (k_{СО}); b_i – адсорбційні коефіцієнти ІБ при утворенні CO₂ (b_{CO₂}) і СО (b_{СО}).

Для знаходження констант цього рівняння зручно скористатись його лінійною формою:

$$\frac{C_{O_2}}{W_i} = \frac{1}{k_i} + \frac{1}{k_i \cdot b_i \cdot C_{ІБ}} \quad (5)$$

Із залежності $\frac{C_{O_2}}{W_i} = f\left(\frac{1}{C_{ІБ}}\right)$ знайдено значення цих

констант при 623, 643, 663 К (табл. 2).

З температурних залежностей цих величин (рис. 2, 3) визначено константи рівняння Арреніуса (табл. 3). Тоді рівняння (4) можна подати в такому вигляді:

$$W_{CO_2} = \frac{1,06 \cdot 10^4 \cdot e^{-\frac{12800}{T}} \cdot 16,35 \cdot e^{-\frac{2500}{T}} \cdot C_{ІБ} \cdot C_{O_2}}{1 + 16,35 \cdot e^{-\frac{2500}{T}} \cdot C_{ІБ}} \quad (6)$$

Таблиця 2. Значення констант у кінетичних рівняннях швидкостей реакцій утворення МА, СО та CO₂

T, K	k ₁ ^{МА} · 10 ³	k ₂ ^{МА} · 10 ³	k _{CO₂} · 10 ³	k _{СО} · 10 ³	b _{CO₂} · 10 ⁻³	b _{СО} · 10 ⁻³
623	0,43	0,073	0,0126	0,0048	0,89	2,00
643	0,52	0,180	0,0239	0,0087	0,80	1,58
663	0,63	0,330	0,0435	0,0167	0,72	1,25

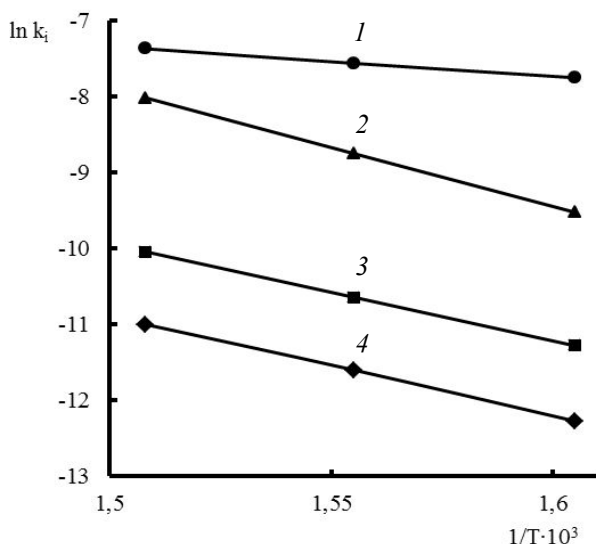


Рис. 2. Логарифмічна залежність k_1^{MA} (1), k_2^{MA} (2), k_{CO_2} (3), та k_{CO} (4) від $1/T$

$$W_{CO} = \frac{2,49 \cdot 10^3 \cdot e^{-\frac{12500}{T}} \cdot 0,90 \cdot e^{-\frac{4800}{T}} \cdot C_{IB} \cdot C_{O_2}}{1 + 0,90 \cdot e^{-\frac{4800}{T}} \cdot C_{IB}} \quad (7)$$

Придатність рівнянь (6, 7) для опису кінетики утворення продуктів глибокого окиснення підтверджує задовільна збіжність наведених у табл. 1 експериментальних значень $W_{CO_2}^{exc}$ і W_{CO}^{exc} з розрахованими за цими рівняннями.

Аналіз результатів виконаних досліджень показав, що на оптимальному залізо–телур–молібден-оксидному катализаторі, модифікованому добавками іонів магнію з атомним співвідношенням активних компонентів $Fe : Te : Mo : Mg = 1 : 0,85 : 1 : 0,2$ за 623–663 К в процесі окиснювальної дегідратації ТБС повністю перетворюється на ІБ, який піддається подальшим окиснювальним перетворенням на двох типах активних центрів каталітичної поверхні. На центрах із помірною силою адсорбції з ІБ утворюється МА, а на центрах деструктивної адсорбції – продукти повного окиснення (CO та CO_2).

З підвищенням температури в зазначеному інтервалі селективність утворення МА зменшується незначно.

Зі збільшенням концентрації ІБ від $0,2 \cdot 10^{-3}$ до $2,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л швидкість і селективність утворення

Таблиця 3. Значення енергій активації та передекспоненційних множників у кінетичних рівняннях (1), (4)

k_{01}^{MA}	k_{02}^{MA}	$k_0^{CO_2}$	k_0^{CO}	$b_0^{CO_2}$	b_0^{CO}
0,25	$1,03 \cdot 10^6$	$1,06 \cdot 10^4$	$2,49 \cdot 10^3$	16,35	0,903
E_1^{MA}	E_2^{MA}	E^{CO_2}	E^{CO}	$E_{b_0}^{CO_2}$	$E_{b_0}^{CO}$
Дж/моль					
33000	120500	106400	103900	-20800	-39900

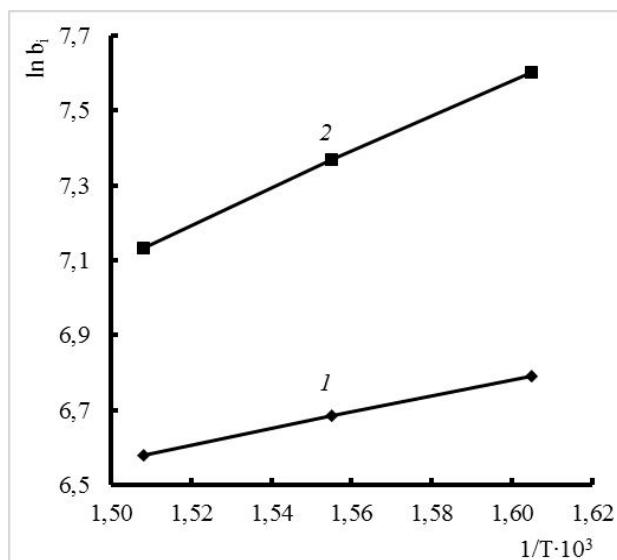


Рис. 3. Логарифмічна залежність адсорбційних коефіцієнтів b_{CO_2} (1) та b_{CO} (2) від $1/T$

МА істотно зростають. Водночас підвищення концентрації кисню від $8 \cdot 10^{-3}$ до $25 \cdot 10^{-3}$ моль/л спричиняє зростання сумарної швидкості утворення CO і CO_2 в 2,9, а МА лише в 1,3 рази, що помітно зменшує селективність цього процесу.

Запропоновані кінетичні рівняння задовільно описують перебіг процесу і можуть бути застосовані для його оптимізації.

1. Федевич Е.В., Катализ и нефтехимия, 2006, (14), 116–128.
2. Федевич Е.В., Крылова В.В., Жизневский В.М. и др., Хим. пром-сть, 1980, (6), 335–337.
3. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Перспективные каталитические процессы получения акрилатных мономеров, Львів, Світ, 1991.
4. Кожарский В.А., Каталитическое окисление низкомолекулярных спиртов C_1-C_4 , Дис... канд. хим. наук, Львов, 1985.
5. Жизневский В.М., Кхан М.Р., Федевич Е.В., Гуменецкий В.В., Журн. прикл. химии, 2000, 73 (13), 199–202.
6. Федевич Е.В., Катализ и нефтехимия, 2001, (8), 56–59.
7. Жизневский В.М., Кхан М.Р., Федевич Е.В., Грищик Я.С., Журн. прикл. химии, 1999, 72 (14), 969–971.
8. Жизневський В.М., Кхан М.Р., Федевич Е.В., Хім. пром-сть України, 1999, (3), 17–21.
9. Жизневський В.М., Кхан М.Р., Федевич Е.В., Хім. пром-сть України, 2000, (4), 913–915.
10. Щукин В.П., Веньяминов С.А., Кинетика и катализ, 1971, 12 (2), 533–535.
11. Федевич Е.В., Жизневский В.М., Никипанчук М.В. и др., Там же, 1974, 15 (5), 1288–1292.
12. Двончева Э., Модифицирование катализато-

ров окисления изобутилена, Дис... канд. хим. наук, Львов, 1988.

13. Ройгер В.А., *Катализ и катализаторы*, 1971, **8**, 3–7.

14. Mars P., D.W. van Krevellen, *Chem. Eng. Sci. Spec. Suppl.*, 1954, **3**, 41.

15. Гельбштейн А.И., Строева С.С., Парфенов А.Н., Зиновьева Т.В., *Кинетика и катализ*, 1971, **12** (2),

412–418.

16. Бремер Г., Вендландт К., *Введение в гетерогенный катализ*, Москва, Мир, 1961.

Надійшла до редакції 14.07.2014 р

Кинетика окислительной дегидратации третбуанола в метакролеин на промотированном ионами магния железо-теллур-молибден-оксидном катализаторе

Е.В. Федевич¹, В.М. Жизневский², О.Е. Федевич²

¹Львовский национальный аграрный университет,
Украина, 80381 Жовковский р-н, Львовская обл., Дубляны, ул. В. Великого, 1;

²Национальный университет "Львовская политехника",
Украина, 79000 Львов, ул. Степана Бандеры, 12, тел.: 258-25-09

Исследованы кинетические закономерности процесса окислительной дегидратации третбутилового спирта на железо–теллур–молибден–оксидном катализаторе промотированном ионами магния, с атомным соотношением активных компонентов Fe : Te : Mo : Mg = 1 : 0,85 : 1 : 0,2. Показано, что продукты полного окисления CO и CO₂ образуются по параллельному маршруту на активных центрах деструктивной адсорбции изобутилена. Предложены кинетические уравнения, удовлетворительно описывающие процессы образования целевого продукта – метакролеина и побочных продуктов – CO₂ и CO.

Kinetic of the oxidative dehydration of tert-butanol into methylacrolein over iron–tellurium–molybdenum–oxygen catalyst promoted by Mg²⁺-ions

E.V. Fedevich¹, V.M. Zhyznevsky², O.E. Fedevich²

¹Lviv National Agrarian University
Ukraine, 80381 Zhovkovskiy region, Lvivska area, Dublyany, Volodimir Great Str., 1;

²National University "Lviv Polytechnic"
Ukraine, 79013 Lviv, S. Bandery Str., 12; tel. 258-25-09

The kinetic regularities of oxidative dehydration process of tert-butyl alcohol over iron–tellurium–molybdenum–oxygen catalyst promoted by Mg²⁺ ions with atomic proportion of active components Fe : Te : Mo : Mg = 1 : 0,85 : 1 : 0,2 were investigated. It was shown that products of deep oxidation (CO and CO₂) form by parallel route on active centers of destructive adsorption of isobutylene. The kinetic equations describing satisfactory the velocity of forming the main product – methylacrolein and by-products (CO, CO₂) were proposed.