

**Министерство образования Украины  
Государственный университет “Львівська політехніка”**

на правах рукописи  
УДК 541.128.13

**КХАН  
Мд.Максудур Рахман**

**Основы технологии окисления трет.бутилового спирта в  
метакролеин**

05.17.04 — технология продуктов органического синтеза

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание научной степени  
кандидата технических наук

Львов — 1997



00742826 (Т)

Дисертаційей я ~~здається рукопись~~

Работа выполнена на кафедре технологии органических продуктов  
Государственного университета "Львівська політехніка".

- Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
ЖИЗНЕВСКИЙ Вячеслав Михайлович
- Научный консультант: доктор химических наук  
КОЖАРСКИЙ Владимир Анатольевич
- Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
ЛЕВУШ Сергей Сидорович;  
кандидат химических наук, доцент  
ФЕДЕВИЧ Евгений Васильевич
- Ведущая организация: Отделение физико-химии и технологии  
горючих ископаемых Института физи-  
ческой химии им.Л.В.Писаржевского  
НАН Украины

Защита состоится 26 вересня 1997 г. в 15<sup>00</sup> час. на заседании  
специализированного совета Д.04.06.08 при Государственном университете  
"Львівська політехніка" по адресу: 290646, Львов-13, пл.св.Юра, 3/4, корп.VIII,  
аудитория 339.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке  
Государственного университета "Львівська політехніка" по адресу: 290013, г.Львов,  
ул.Профессорская, 1.

Автореферат разослан "28" липня 1997 г.

Ученый секретарь  
специализированного ученого совета Д.04.06.08,  
доктор химических наук, профессор

 Жизневский В.М.

## Общая характеристика работы

Актуальность темы. Метакрилаты являются ценными мономерами химической промышленности. Полимерные материалы на их основе отличаются прозрачностью, ударной прочностью, способностью пропускать УФ-излучение. Поэтому они широко используются в производстве органического стекла, клеев, светооптической техники, лакокрасочных материалов.

Разработанный на кафедре технологии органических продуктов Государственного университета "Львівська політехніка" катализатор на основе оксидов теллура, молибдена и железа имеет довольно высокую активность в процессах окисления  $C_3 \div C_4$  олефинов. Однако его селективность по метакролеину (МА) в окислении трет.бутилового спирта (ТБС) значительно меньше, чем при окислении изобутилена. Известно, что путем введения различных промотирующих добавок в каталитические системы можно существенно повысить их активность и селективность.

Исходя из этого, исследование реакции окисления ТБС в МА на катализаторах с различным содержанием промотирующих веществ и поиск промоторов для этого катализатора с целью повышения его активности и селективности является важной задачей, решение которой позволяет более экономно использовать исходное сырье -- ТБС.

Тематика исследований тесно связана с научным направлением кафедры технологии органических продуктов ГУ "Львівська політехніка" "Теоретические основы создания высокоэффективных иницирующих и каталитических систем для процессов селективных превращений органических веществ". Работа выполнена в соответствии с программой Госкомитета Украины по науке и технологиям №05.41.03/003-92 "Разработка теоретических основ технологии производства акрилатных мономеров на базе олефиновых углеводородов", проект №05.41.03/004-92 "Разработка теоретических основ технологии комплексной переработки фракции  $C_4$  процесса получения этилена пиролизом углеводородов" (1992÷1996 гг., № госрегистрации: 0193U040305).

Цель работы. Создание активных и высокоселективных катализаторов окисления ТБС в МА на основе Fe-Te-Mo-O системы путем ее модификации добавками различных промоторов, оптимизация процесса и разработка основ технологии получения МА.

Научная новизна. Впервые изучено влияние щелочных и щелочно-земельных катионов на каталитические свойства Fe-Te-Mo-O катализаторов в реакции окисления ТБС в МА. Определены оптимальные кон-



центрации вводимых промоторов. Импульсным микрокаталитическим методом исследовано влияние промотирующих добавок на физико-химические свойства поверхности катализаторов. Установлена роль изученных промоторов в окислительно-восстановительном механизме катализа. Показано, что промоторы блокируют сильные кислотные центры поверхности катализатора, на которых протекают реакции полного окисления и повышают подвижность поверхностного кислорода кристаллической решетки катализатора, который участвует в реакции парциального окисления.

Практическая ценность работы. Разработаны новые высокоактивные и селективные катализаторы реакции парциального окисления ТБС в МА на основе Fe-Te-Mo-O системы, промотированной добавками щелочных и щелочноземельных металлов.

Создана кинетическая модель на лучшем катализаторе и выполнена оптимизация процесса, позволившая создать основы технологии получения МА и предложить технологическую схему его получения.

Результаты работы могут использоваться при разработке промышленной технологии получения метакриловой кислоты парциальным окислением ТБС в МА и разработке селективных катализаторов для процессов окисления спиртов и олефинов. Высокая эффективность оптимального катализатора проверена на укрупненной установке головной организации и подтверждена актом испытаний.

Апробация работы. Отдельные положения и результаты диссертационной работы докладывались на научно-технических конференциях ГУ "Львівська політехніка (1995÷1997 гг.) и на VI научной конференции "Львівські хімічні читання - 97".

Публикации. По результатам исследований опубликовано 8 научных работ (8 статей, из которых 5 депонированных).

Автор защищает:

- закономерности влияния щелочных и щелочноземельных промоторов на каталитическую активность и селективность Fe-Te-Mo-O катализатора в реакции окисления ТБС в МА;
- роль указанных промоторов в окислительно-восстановительном механизме катализа;
- кинетические закономерности реакции окисления ТБС в МА на лучшем катализаторе;
- оптимизацию процесса окисления на лучшем катализаторе и основы технологии процесса.

## Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, шести разделов, выводов, списка литературы, приложений.

Работа изложена на 122 страницах печатного текста, включает 45 рисунков и 14 таблиц. Список литературы насчитывает 111 источников.

Вклад автора в решение вопросов, выносимых на защиту, является основным.

## Основное содержание работы

**1. Современное состояние и перспективы развития исследований процессов получения метакролена окислением трет.бутилового и изобутилового спиртов**

Приведен критический анализ литературных данных по катализаторам и методам их промотирования для процесса получения МА окислением ТБС и изобутилового спирта (ИБС). Рассмотрены особенности гетерогенного катализа, связанные с влиянием физико-химических свойств поверхности катализатора на их каталитические свойства, кинетику и механизм окисления изобутилена и ТБС в МА.

## **2. Методика проведения экспериментов**

Приведена методика приготовления катализаторов на основе оксидов Fe-Te-Mo, методика определения физико-химических свойств исследованных катализаторов и методики анализа исходных веществ и продуктов реакции. Описаны методики исследования каталитической активности катализаторов (импульсный и проточный методы). По четырем опытам, проведенным при средних температурах и времени контакта, рассчитана дисперсия воспроизводимости опытов.

## **3. Экспериментальная часть**

В данном разделе приведены результаты исследований по влиянию щелочных и щелочноземельных катионов на каталитические свойства Fe-Te-Mo-O катализатора окисления ТБС в МА.

Сравнение каталитических свойств катализаторов, промотированных щелочными металлами (Рис.1), позволило сделать вывод о том, что наиболее эффективным (по выходу МА) является катализатор с добавкой Li с соотношением Li/Mo=0.05, на котором в оптимальных условиях (633К,  $\tau_K=2.6$  с) получен выход МА 87.8%. Несколько меньший выход МА получен на K-содержащем катализаторе (87%) в более жестких

условиях проведения процесса (663К,  $\tau_k=2.6$  с). Наихудшим из этой серии контактов является катализатор, промотированный натрием.

Следует отметить, что оптимальные Li- и K-содержащие катализаторы имеют соотношение  $M/Mo=0.05$ , что соответствует 1.75 ат.%.  
 По выходу МА в оптимальных для каждого из катализаторов условиях они располагаются в ряд:

$Li > K > Na$ ,

а по выходу МА при средней температуре исследований:

$K > Li > Na$ .

Аналогичный ряд получен по избирательности катализаторов по МА.

По активности при средней температуре исследований (663К) получен ряд:

$Li > K > Na$ .

Таким образом, чем более электроотрицателен катион промотора, тем более активен катализатор и чем более основным является катион добавки, тем селективнее катализатор.

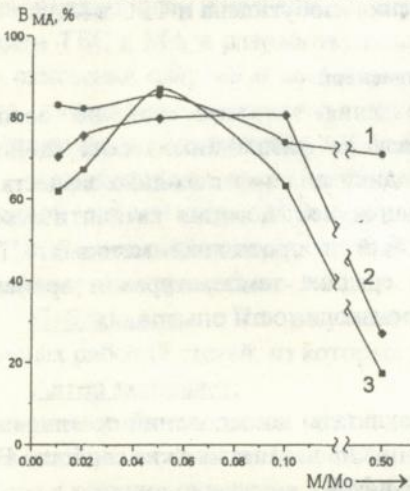


Рис.1. Влияние соотношения  $M/Mo$  в катализаторах, промотированных щелочными элементами при 663К и оптимальном времени контакта на выход МА. Импульсная установка;  $V_{II}=0.55$  см<sup>3</sup>/с;  $V_{имп}=5.5$  см<sup>3</sup>;  $[TBC]=5$  моль.% в воздухе.  
 1 -- Li,  $\tau_k=2.6$  с; 2 -- Na,  $\tau_k=3.6$  с;  
 3 -- K,  $\tau_k=2.6$  с.

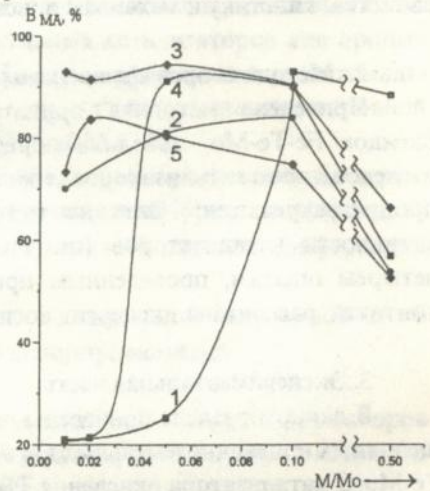


Рис.2. Влияние соотношения  $M/Mo$  в катализаторах, промотированных щелочноземельными элементами при 663К и оптимальном времени контакта на выход МА (Условия см.Рис.1).  
 1 -- Be,  $\tau_k=3.3$  с; 2 -- Mg,  $\tau_k=1.8$  с;  
 3 -- Ca,  $\tau_k=3.3$  с; 4 -- Sr,  $\tau_k=1.8$  с;  
 5 -- Ba,  $\tau_k=3.3$  с.

Из сравнения каталитических свойств Fe-Te-Mo-O катализаторов, промотированных щелочноземельными элементами (Рис.2) видно, что в оптимальных для каждого катализатора условиях проведения реакции окисления ТБС, они располагаются в такой последовательности:

- по активности: Ba > Be > Mg > Ca > Sr;
- по селективности образования МА: Ca > Sr > Be > Mg > Ba;
- по выходу МА: Ca > Be > Sr > Mg > Ba.

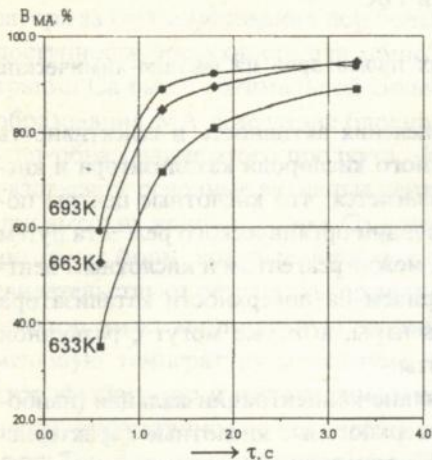


Рис.3. Влияние времени контакта и температуры на выход МА при окислении ТБС на оптимальном катализаторе, промотированном кальцием (Ca/Mo=0.05). (Условия см.Рис.1)

Лучшим по выходу МА является катализатор, промотированный кальцием с соотношением Ca/Mo=0.05, на котором выход МА в оптимальных условиях в импульсной установке составляет 94.5% (Рис.3), что значительно больше, чем на катализаторах с добавкой щелочных элементов. Следовательно, из сравнения каталитических свойств катализаторов, промотированных щелочными и щелочноземельными элементами можно сделать вывод, что лучшими промоторами являются щелочноземельные элементы.

Сравнение активности и селективности катализаторов, промотированных щелочноземельными элементами с их физико-химическими свойствами показывает, что активность коррелирует с электроотрицательностью или потенциалом ионизации промотора. Чем выше электроотрицательность или потенциал ионизации атома промотора, тем активнее промотированный катализатор. Справедливо заметить, что из данной зависимости как по значению электроотрицательности, так и по значению потенциала ионизации выпадает Ba. Наблюдаемое выпадение этого элемента из ряда активности объясняется более высокой, по сравнению с другими катализаторами, удельной поверхностью контакта и повышенным содержанием промотора.

Селективность по МА, наоборот, снижается с ростом электроотрицательности или же потенциала ионизации и находится практически в прямопропорциональной зависимости (с учетом корреляции Be и Ba) от

сродства атомов промотора к электрону. Таким образом, оптимальным по выходу МА является катализатор, промотированный кальцием ( $\text{Ca}/\text{Mo}=0.05$ ).

Изучено влияние температуры ( $633\div 693\text{K}$ ) и времени контакта ( $0.6\div 3.3$  с) на процесс окисления ТБС в МА на каждом оптимальном по количеству промотора катализаторе. Для каждого катализатора установлены оптимальные параметры процесса, в которых получен максимальный выход МА на пропущенный ТБС.

#### 4. Влияние щелочноземельных промоторов на физико-химические свойства исходного катализатора

В процессах парциального окисления активность и селективность зависят от подвижности поверхностного кислорода катализатора и кислотности его поверхности. Предполагается, что кислотные центры поверхности участвуют в процессе активации органического реагента путем образования переходного комплекса между реагентом и кислотным центром поверхности катализатора. Причем на поверхности катализатора имеются неоднородные кислотные центры, которые могут с различной прочностью хемосорбировать реагенты.

В этой связи было изучено влияние концентрации кальция (наиболее эффективного промотора) на поверхностные кислотные характеристики и каталитические свойства катализатора в реакции окисления ТБС (Табл. 1).

Таблица 1

Влияние концентрации кальция (отношение  $\text{Ca}/\text{Mo}$ ) в Fe-Te-Mo-O катализаторе на его поверхностную кислотность и каталитические свойства в реакции окисления ТБС.

| № | Ca<br>Mo | S <sub>уд</sub> ,<br>м <sup>2</sup> /г | Хемосорбция NH <sub>3</sub> |                                 |                                 |                   | N·10 <sup>-18</sup> | X <sub>исчН<sub>3</sub></sub> ,<br>% | S <sub>МА</sub> ,<br>% | V <sub>МА</sub> ,<br>% |
|---|----------|--|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------|---------------------|--------------------------------------|------------------------|------------------------|
|   |          |  | K·10 <sup>3</sup>           | V <sub>д</sub> ·10 <sup>3</sup> | T <sub>М</sub> ·10 <sup>3</sup> | E <sub>А</sub> ±5 |                     |                                      |                        |                        |
| 1 | 0.01     | 8.7                                    | 3.8                         | 2.9                             | 408                             | 75                | 2.2                 | 97.4                                 | 95.6                   | 93.0                   |
| 2 | 0.02     | 8.2                                    | 4.0                         | 2.9                             | 398                             | 72                | 2.4                 | 98.7                                 | 92.7                   | 91.5                   |
| 3 | 0.05     | 5.2                                    | 4.7                         | 2.7                             | 391                             | 68                | 2.8                 | 98.8                                 | 95.7                   | 94.5                   |
| 4 | 0.1      | 5.0                                    | 4.2                         | 2.5                             | 403                             | 76                | 2.6                 | 98.8                                 | 91.6                   | 90.4                   |
| 5 | 0.5      | 8.2                                    | 3.3                         | 2.6                             | 393                             | 78                | 2.0                 | 97.6                                 | 67.9                   | 66.3                   |
| 6 | 1.0      | 25                                     | 0.3                         | 0.3                             | 393                             | 74                | 0.2                 | 90.0                                 | 60.0                   | 54.0                   |

Примечания:

Хемосорбция NH<sub>3</sub> при 343K, V<sub>имп</sub>=0.1 см<sup>3</sup>, V<sub>п</sub>=0.56 см<sup>3</sup>/с; десорбция 0.27 K/с, количество катализатора до ΣS=10 м<sup>2</sup>;

K -- кислотность,  $\mu\text{мольNH}_3/\text{м}^2$ ; V<sub>д</sub> -- количество десорбированного NH<sub>3</sub>,  $\mu\text{моль}/\text{м}^2$ ; T<sub>М</sub> -- температура максимума десорбционного пика, K; E<sub>А</sub> -- энергии активации десорбции, кДж/моль; N -- количество кислотных центров на поверхности катализатора,  $\mu/\text{м}^2$ .

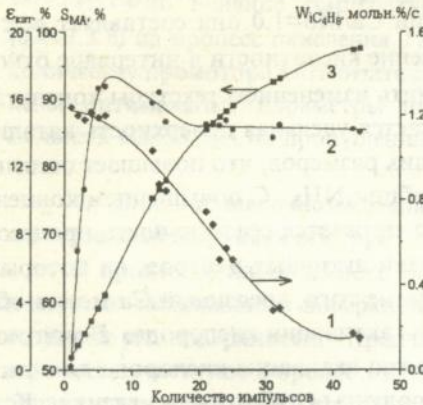
Каталитические свойства (X<sub>исчН<sub>3</sub></sub>, S<sub>МА</sub>, V<sub>МА</sub>) получены при T=663K, τ<sub>к</sub>=3.3 с.

Установлено, что максимальную поверхностную кислотность имеет оптимальный по выходу МА катализатор ( $\text{Ca}/\text{Mo}=0.05$ ). При дальнейшем повышении концентрации промотора поверхностная кислотность заметно снижается и при соотношении  $\text{Ca}/\text{Mo}=1.0$  она составляет всего  $0.3 \text{ } \mu\text{моль NH}_3/\text{м}^2$ . Некоторое повышение кислотности в интервале отношения  $\text{Ca}/\text{Mo}=0.01 \div 0.5$  можно объяснить изменением текстуры контакта. Вероятно, что в этом интервале снижается удельная поверхность катализатора за счет образования пор больших размеров, что повышает степень доступности поверхности для хемосорбции  $\text{NH}_3$ . С повышением концентрации Са выше оптимальной сильно снижается селективность процесса образования МА вследствие блокировки активных центров, на которых идет образование этого продукта. Кроме того, введенный Са может образовывать основные активные центры активации кислорода. Вероятно, при высоких концентрациях Са возможна активация кислорода до очень активных форм, которые образуют продукты глубокого окисления. Как свидетельствуют результаты по термодесорбции  $\text{NH}_3$ , оптимальный катализатор имеет минимальную энергию активации десорбции  $\text{NH}_3$  и наименьшую температуру максимума десорбционного пика. Кроме того, этот катализатор имеет максимальное число кислотных центров поверхности, рассчитанное по количеству хемосорбированного  $\text{NH}_3$ .

Так как реакция окисления ТБС в МА идет по адсорбционному механизму, то была изучена хемосорбция ТБС на промотированных Са катализаторах.

Исследования показали, что максимальное количество ТБС хемосорбируется на оптимальном по составу катализаторе ( $\text{Ca}/\text{Mo}=0.05$ ). При сопоставлении данных по кислотности поверхности катализатора с результатами по адсорбции ТБС установлено, что поверхностная кислотность коррелирует с адсорбционными свойствами.

Рассчитанное количество активных центров хемосорбции  $\text{NH}_3$  и хемосорбции ТБС практически совпадает. Это свидетельствует о том, что ТБС хемосорбируется практически на всех кислотных центрах. При высоких концентрациях Са ( $\text{Ca}/\text{Mo}=1.0$ ) часть ТБС хемосорбируется не на кислотных центрах. Из сравнения энергии активации десорбции на катализаторах с различным содержанием промотора установлено, что максимум энергии десорбции первой и второй форм (десорбирующихся при разных температурах) наблюдается на оптимальном катализаторе. Следовательно, на этом катализаторе образуется более прочная форма хемосорбции спирта.



**Рис.4.** Восстановление Fe-Te-Mo-O катализатора, промотированного кальцием (Ca/Mo=0.05), смесью ТБС в воздухе. Импульсная установка,  $T=663\text{K}$ ,  $V_{\text{имп}}=5.5\text{ см}^3/\text{с}$ ;  $V_{\text{п}}=0.55\text{ см}^3/\text{с}$ .  
 1 -- скорость превращения изобутилена, моль/( $\text{м}^2\cdot\text{с}$ );  
 2 -- селективность по МА, %;  
 3 -- степень удаления кислорода, %мас.

Исследования по влиянию степени восстановления оптимального катализатора на его каталитические свойства показали (Рис.4), что по мере восстановления катализатора его активность заметно снижается. После подачи 44 импульсов восстановительной смеси (ВС) степень превращения изобутилена снизилась с 97.0 до 9.0% (скорость окисления, соответственно с 1.2 до  $0.15\cdot 10^{-6}$  моль $\cdot\text{м}^2\cdot\text{с}^{-1}$ ), а селективность по МА, наоборот, увеличилась с 50 до 83%, причем на кривой зависимости селективности от степени восстановления катализатора имеется максимум при степени восстановления 4÷5%. Повышение селективности в первых импульсах ВС, очевидно, связано с удалением в первых импульсах ВС наиболее активного поверхностного кислорода, который участвует в реакциях полного окисления. После этого селективность процесса стабилизируется.

Однако различные промотирующие добавки щелочноземельных элементов по-разному влияют на стадии восстановления и реокисления промотированных катализаторов (Табл.2). Так, все промотированные катализаторы имеют более высокую активность и селективность как в первом, так и в 20-ом импульсе ВС по сравнению с исходным катализатором ( $\text{K}_0$ ).

По активности в 1-ом импульсе ВС они располагаются в ряд:

$\text{Ca} > \text{Sr} > \text{Mg} = \text{Ba} > \text{Be} > \text{K}_0$ ,

по селективности в этом же импульсе:

$\text{Sr} > \text{Ba} > \text{Mg} > \text{Ca} = \text{K}_0 > \text{Be}$ .

В 20-ом импульсе по активности:

$\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Be} > \text{K}_0$ ,

по селективности:

$\text{Ca} > \text{Be} > \text{Mg} > \text{K}_0 > \text{Sr} > \text{Ba}$ .

Таблица 2

Восстановление и реокисление в импульсной установке Fe-Te-Mo-O катализаторов, промотированных катионами щелочноземельных металлов.

$V_{\text{имп}}=0.71 \text{ см}^3$ ,  $V_{\text{п}}=0.56 \text{ см}^3/\text{с}$ , суммарная поверхность катализатора --  $10 \text{ м}^2$ .

| М<br>Мо | $S_{\text{уд}}$ ,<br>$\text{м}^2/\text{г}$ | 1 <sup>ый</sup> импульс ВС         |                                     |                                     |                | 20 <sup>ый</sup> импульс |                                     |                                     |                | Всего за<br>20 имп.    |                        | В 5 <sup>ом</sup><br>имп<br>ОС<br>$V_{\text{O}_2}$ |                        |
|---------|--|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------|--------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------|------------------------|------------------------|--|------------------------|
|         |  | $V_{\text{МА}}$ ,<br>$\text{см}^3$ | $V_{\text{С}_4}$ ,<br>$\text{см}^3$ | $V_{\text{O}_2}$ ,<br>$\text{см}^3$ | $W \cdot 10^7$ | $S_{\text{МА}}$ ,<br>%   | $V_{\text{С}_4}$ ,<br>$\text{см}^3$ | $V_{\text{O}_2}$ ,<br>$\text{см}^3$ | $W \cdot 10^7$ | $S_{\text{МА}}$ ,<br>% | $V_{\text{O}_2}$<br>ВС |  | $V_{\text{O}_2}$<br>ОС |
| --      | 25   | 0.36                               | 0.60                                | 1.50                                | 44             | 60                       | 1.1                                 | 1.8                                 | 0.8            | 84                     | 5.5                    | 5.0  | 0.34                   |
| Be 0.1  | 26   | 0.37                               | 0.62                                | 2.07                                | 46             | 59                       | 1.2                                 | 1.9                                 | 0.8            | 88                     | 4.7                    | 4.9  | 0.47                   |
| Mg 0.2  | 10   | 0.41                               | 0.65                                | 1.57                                | 47             | 63                       | 1.3                                 | 2.1                                 | 1.2            | 86                     | 6.0                    | 6.0  | 0.48                   |
| Ca 0.05 | 5.2  | 0.45                               | 0.90                                | 2.00                                | 64             | 66                       | 1.2                                 | 1.9                                 | 2.9            | 89                     | 6.4                    | 6.0  | 0.44                   |
| Sr 0.05 | 4.8  | 0.46                               | 0.67                                | 1.62                                | 49             | 68                       | 2.3                                 | 4.2                                 | 8.0            | 82                     | 5.9                    | 5.1  | 0.46                   |
| Ba 0.05 | 4.0  | 0.42                               | 0.63                                | 1.57                                | 47             | 66                       | 2.4                                 | 4.6                                 | 11.0           | 80                     | 5.7                    | 5.1  | 0.46                   |

Примечания:

W -- скорость превращения изобутилена, моль/( $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ );

$V_{\text{МА}}$  -- объем образовавшегося метакролеина,  $\text{см}^3$ ;

$V_{\text{С}_4}$  -- объем прореагировавшего изобутилена,  $\text{см}^3$ ;

$V_{\text{O}_2}$  -- объем удаленного кислорода,  $\text{см}^3$ ;

$V'_{\text{O}_2}$  -- объем поглощенного кислорода при подаче окислительной смеси,  $\text{см}^3$ ;

$V_{\text{имп}}$  -- объем импульса,  $\text{см}^3$ ;

$V_{\text{п}}$  -- скорость потока,  $\text{см}^3/\text{с}$ ;

Полученные результаты показывают, что добавки щелочноземельных промоторов значительно повышают подвижность поверхностного кислорода. Кроме того, они блокируют активные центры полного окисления.

Ввиду того, что каталитические свойства гетерогенной каталитической системы определяются ее фазовым составом, который существенно изменяется при изменении состава реакционной смеси и условий работы катализатора, были проведены соответствующие исследования. Они показали, что катализатор, не промотированный Ca, состоит в основном из фазы тройного химического соединения Fe-Te-Mo-O и нормального молибдата железа. Катализатор, промотированный Ca, состоит из фаз  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и небольшого количества молибдата железа. После восстановления этого катализатора смесью изобутилена с воздухом его фазовый состав отличается от невосстановленного катализатора наличием восстановленных фаз молибдена -- в основном  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$ . После реокисления его кислородом в первоначальное состояние он не возвращается. После работы катализатора оптимального состава ( $\text{Ca}/\text{Mo}=0.05$ ) в проточной установке на протяжении более 10 часов в реакции окисления ТБС в МА он, так же как и исходный непромотированный катализатор, состоит в основном из фазы тройного химического соединения и

$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Катализаторы с более высоким содержанием Са --  $\text{Са}/\text{Мо}=1.0; 2.0$  имеют в основном фазу молибдата Са, и они не активны в реакции окисления ТБС в МА.

Следовательно, активной фазой Fe-Te-Mo-O катализатора окисления ТБС в МА является фаза тройного химического соединения оксидов Fe-Te-Mo с небольшим количеством избыточного  $\text{MoO}_3$ , который растворяясь в основной фазе, вызывает дефектность ее структуры, что благоприятствует образованию активных центров окисления.

### 5. Механизм и кинетика окисления ТБС в МА на оптимальном катализаторе

Исходя из того, что процесс окисления ТБС на данной каталитической системе ( $\text{Са}/\text{Мо}=0.05$ ) протекает по стадийному окислительно-восстановительному механизму, что подтверждается результатами исследований (Рис. 4, Табл. 2), при выводе кинетических уравнений был использован известный подход Марса-ван-Кревелена, широко применяемый для описания скоростей реакций парциального окисления олефинов.

Исследования проведены в кинетической области протекания реакции, что было подтверждено дроблением зерен катализатора и изменением линейной скорости потока.

Результаты исследований показали, что при повышении концентрации изобутилена (ТБС во всех опытах реагировал полностью) селективность образования МА увеличивается при всех исследованных температурах, а конверсия олефина снижается. При высоких концентрациях олефина селективность по МА слабо зависит, а при низких концентрациях она заметно снижается с повышением температуры. Скорость реакций образования всех продуктов окисления увеличивается с повышением концентрации и температуры.

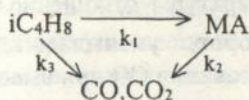
Построением зависимости  $[\text{O}_2]/\text{г}_{\text{МА}}$  от  $[\text{O}_2]/[\text{C}_4\text{H}_8]$ , где [ ] -- концентрация, г -- скорость образования, при всех исследованных температурах определены константы стадий восстановления и реокисления катализатора реакционной смесью в реакции образования МА.

По зависимости констант скорости от температуры в координатах  $\ln k_i \rightarrow 1/T$  определены энергии активации этих стадий.

Сравнивая константы стадий, установлено, что стадия восстановления катализатора в реакции образования МА имеет более высокую скорость по сравнению со стадией реокисления катализатора, несмотря на большой избыток кислорода в реакционной смеси. Очевидно, стадия реокисления катализатора является лимитирующей, что наблюдалось и

на непрототированном катализаторе при окислении изобутилена в МА. Сравнение энергий активации лимитирующей стадии в реакции окисления ТБС в МА и эффективной энергии активации окисления изобутилена в МА на непрототированном катализаторе показывает, что более высокая энергия активации окисления (150 кДж/моль) наблюдается при окислении ТБС по сравнению с окислением изобутилена (130 кДж/моль). Вероятно, здесь сказывается конкуренция за активную поверхность между изобутиленом и парами воды, которые образуются при дегидратации ТБС.

Окислением МА в условиях кинетических исследований установлено, что продукты глубокого окисления образуются по параллельно-последовательной схеме:



Для определения отношения констант  $k_2/k_3$  исследовали кинетику окисления МА на оптимальном катализаторе.

Предположено, что реакция образования CO и CO<sub>2</sub> идет между адсорбированным на поверхности катализатора органическим реагентом и кислородом газовой фазы. В этом случае скорость реакции можно описать уравнением:

$$r_i = \frac{k_i b_i [RH][O_2]}{1 + b_i [RH]}$$

где  $b_i$  -- адсорбционный коэффициент.

Данное уравнение линеаризовали следующим образом:

$$\frac{[O_2]}{r_i} = \frac{1}{k_i} + \frac{1}{k_i b_i \cdot [RH]}$$

Константы уравнений и адсорбционные коэффициенты определяли графическим методом.

Следует отметить, что при окислении МА образовывались также и кислоты (уксусная и метакриловая), но учитывали только скорости образования CO и CO<sub>2</sub>.

При расчете констант скоростей реакций образования CO и CO<sub>2</sub> из изобутилена рассчитывали скорость образования этих продуктов из МА

в соответствии с концентрацией последнего в реакционной смеси и эту скорость вычитали из суммарной скорости. По разности между общей скоростью и скоростью образования CO и CO<sub>2</sub> из МА рассчитывали графическим методом константы скоростей и адсорбционные коэффициенты реакций образования CO и CO<sub>2</sub> из изобутилена.

На основе этих исследований определено соотношение констант последовательного (k<sub>2</sub>) и параллельного (k<sub>3</sub>) путей образования продуктов окисления изобутилена. Установлено, что для реакции образования CO<sub>2</sub> из изобутилена или МА константы (k<sub>i</sub>) практически одинаковы при всех температурах, а эффективные константы (k<sub>i,b</sub>) при 663К практически одинаковы, а при низких температурах (623К) больше CO<sub>2</sub> образуется путем последовательного доокисления МА. Для реакции образования CO с понижением температуры отношение  $k_{CO}^{MA}/k_{CO}^{iC_4}$  увеличивается, а отношение k<sub>эф</sub>, наоборот, уменьшается, что свидетельствует о преимущественном образовании CO при высоких температурах из МА.

Таким образом, скорости образования продуктов окисления изобутилена, образующегося из ТБС в процессе, можно описать следующими кинетическими уравнениями:

(1)

$$r_{MA} = \frac{2.02 \cdot 10^{17} \cdot \exp(-26461.39/T) \cdot [iC_4H_8] \cdot [O_2]}{2.78 \cdot 10^2 \cdot \exp(-3488.1/T) \cdot [iC_4H_8] + 7.27 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-22973.3/T) \cdot [O_2]};$$

$$r_{CO_2} = \frac{7.67 \cdot 10^5 \cdot \exp(-6495.1/T) \cdot [MA] \cdot [O_2]}{1 + 6.14 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(-6615.35/T) \cdot [MA]} + \frac{1.25 \cdot 10^7 \cdot \exp(-8419.53/T) \cdot [iC_4H_8] \cdot [O_2]}{1 + 0.29 \cdot \exp(-5532.84/T) \cdot [iC_4H_8]}, \quad (2)$$

$$r_{CO} = \frac{7.17 \cdot 10^4 \cdot \exp(-5653.11/T) \cdot [MA] \cdot [O_2]}{1 + 1.91 \cdot \exp(-4209.77/T) \cdot [MA]} + \frac{1.21 \cdot 10^5 \cdot \exp(-5773.4/T) \cdot [iC_4H_8] \cdot [O_2]}{1 + 3.8 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(-6855.9/T) \cdot [iC_4H_8]} \quad (3)$$

## 6. Технологические аспекты окисления трет.бутилового спирта в метакролеин

С целью воспроизводимости метода приготовления оптимального катализатора и его каталитических свойств, полученных в импульсной установке, была приготовлена новая партия катализатора и определены ее каталитические свойства в реакции окисления трет.- и изобутилового спиртов в проточном реакторе, конструктивно максимально приближен-

ном к промышленным реакторам такого типа (диаметр трубки, скорость потока).

Установлено, что при температурах 673+693К и времени контакта 4.8 с степень превращения ТБС составляет 100%, однако при высоком времени контакта наблюдается значительное снижение селективности процесса при этих же температурах. Побочными продуктами реакции были CO, CO<sub>2</sub> и следы кислот. Селективность уменьшается от 93% при 643К до 73% при 693К. Значительно лучшие результаты по селективности и выходу МА получены при времени контакта 3.3 с. Так, при 693К и этом времени контакта конверсия изобутилена составляет 99%, селективность по МА 89.5% и выход МА 88.6%. Эти условия следует считать оптимальными для процесса окисления ТБС в проточной системе. Селективность по МА при малом времени контакта (1.6+2.5 с) несколько увеличивается с повышением температуры процесса, что можно объяснить более высокой энергией активации лимитирующей стадии реакции образования МА по сравнению с энергиями активации реакций образования CO и CO<sub>2</sub> (см. уравнения (1)+(3)).

Сравнение результатов, полученных в импульсной установке, с результатами, полученными в проточной системе, показывает, что в импульсной установке получена более высокая конверсия олефина при малом времени контакта и селективность по МА во всех сравнимых опытах. Вероятно, в проточной системе в большей мере сказывается влияние продуктов реакции, перепада температуры и концентрации по высоте слоя катализатора на процесс.

Из сравнения результатов, полученных при окислении ИБС на оптимальном катализаторе в условиях, аналогичных условиям окисления ТБС, установлено, что в случае ИБС селективность образования МА значительно меньше, чем при окислении ТБС. Кроме того, ИБС менее реакционноспособен по сравнению с ТБС. Так, при 693К и времени контакта 1.6 с степень превращения изобутилена, полученного из ТБС, составляет 91.5%, а из ИБС -- 85%. Вероятно, сказывается тот факт, что дегидратация ТБС протекает значительно легче, чем ИБС. Правда, на выходе из реактора в изученных условиях ИБС не был обнаружен, но он может конкурировать с изобутиленом за активную поверхность и превращаться в продукты глубокого окисления, о чем свидетельствует и пониженная селективность по МА. Кроме CO и CO<sub>2</sub>, в продуктах окисления ИБС обнаружены кислоты, в основном уксусная кислота. Например, при 643К и времени контакта 2.5 с избирательность по сумме кислот составила 17.6%. Максимальный выход по сумме кислот составил 17.6%. Макси-

мальный выход МА при окислении ИБС (78.7%) получен при 693К и времени контакта 3.3 с. Конверсия изобутилена в этих условиях составила 95.3%, а селективность по МА -- 82.7%. Эти условия следует считать оптимальными для процесса окисления ИБС в МА.

При исследовании полученной новой партии оптимального катализатора в импульсном реакторе установлена воспроизводимость методики приготовления катализатора.

На основании полученных результатов исследований предложена принципиальная технологическая схема установки (Рис.5).

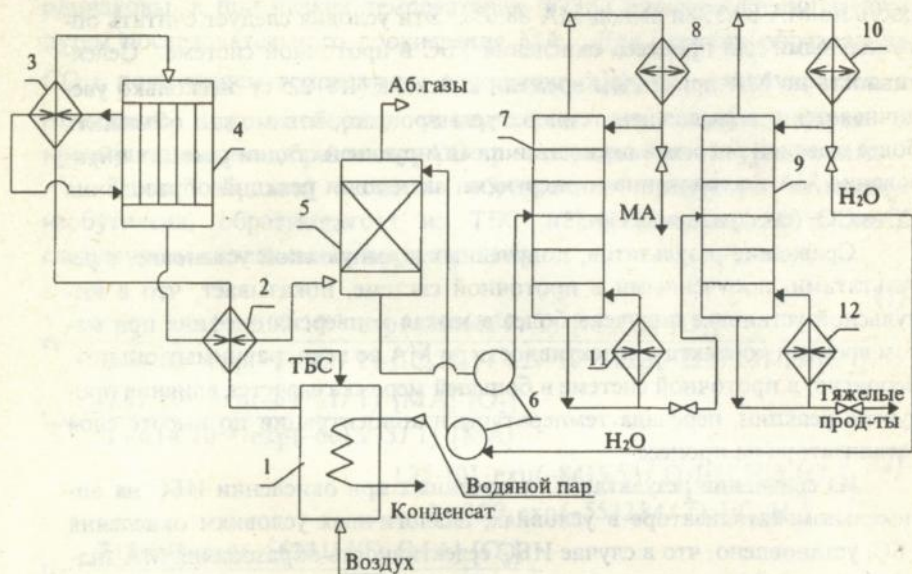


Рис.5. Технологическая схема окисления ТБС в МА

1 -- испаритель; 2,3 -- теплообменники; 4 -- реактор; 5 -- абсорбер;  
6 -- насос; 7,9 -- ректификационные колонны; 8,10 -- дефлегматоры; 11,12 --  
кипяильники.

## Выводы

1. Разработаны основы технологии окисления ТБС в МА на Fe-Te-Mo-O катализаторе, промотированном кальцием. Определены оптимальные условия проведения процесса, в которых выход метакролеина в проточной установке на пропущенный спирт составляет 88.6%.

2. Изучено влияние щелочных и щелочноземельных катионов на каталитические свойства исходного Fe:Te:Mo (1:0.85:1)-оксидного катализатора в реакции окисления ТБС в метакролеин. Определены оптимальные составы катализаторов, на которых исследовано влияние температуры и времени контакта на выход метакролеина.
3. Установлено, что активность катализатора коррелирует с его поверхностной кислотностью, а промотирующие добавки в небольших количествах блокируют сильные кислотные центры поверхности катализатора, на которых идут процессы полного и деструктивного окисления, создают дополнительные активные центры хемосорбции и активации кислорода и повышают подвижность поверхностного и решеточного кислорода.
4. Показано, что активность промотированных катализаторов коррелирует с электроотрицательностью или потенциалом ионизации промотора, -- с их повышением активность увеличивается, а селективность по МА, наоборот, уменьшается.
5. Установлено, что хемосорбционные свойства катализаторов коррелируют с поверхностной кислотностью, причем кислотные центры поверхности неоднородны, но ТБС хемосорбируется практически на всех кислотных центрах. По хемосорбции  $\text{NH}_3$  и ТБС рассчитано количество центров адсорбции, которое для обоих продуктов практически совпадает.
6. Показано, что восстановление оптимального катализатора изобутиленом существенно снижает его активность в реакции окисления и повышает селективность по МА с максимумом при степени восстановления  $4 \div 5$  мас.%  $\text{O}_2$ .
7. Предложен механизм и кинетические уравнения для скоростей образования продуктов окисления. Показано, что реакция окисления протекает по окислительно-восстановительному механизму с параллельно-последовательным образованием продуктов глубокого окисления. Рассчитаны константы стадий процесса и их энергии активации.
8. В проточной установке определены оптимальные параметры процесса окисления ТБС в МА ( $\tau_k=3.3$  с,  $T=693\text{K}$ ), при которых выход МА при концентрации ТБС в воздухе  $\approx 2.2$  мол.% составляет 88.6%, производительность катализатора по МА составляет  $67 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ . Предложена принципиальная технологическая схема процесса.

Результаты переданы для внедрения Калужскому концерну "Ориана".

**Основные результаты диссертационной работы изложены  
в следующих публикациях:**

1. Жизневський В.М., Кхан Максудур Рахман, Бажан Л.В. Промотування магнієм Fe-Te-Mo-O каталізатора окиснення трет.-бутанолу в метакролеїн// Деп. в ДНТБ України.-25.04.95.-№ 961.-Ук.95.-10 с.

2. Кхан Максудур Рахман, Жизневський В.М., Бажан Л.В. Механізм та кінетика окиснення трет.-бутанолу на Fe-Te-Mo-O каталізаторі, промотованому магнієм// Деп. в ДНТБ України.-26.05.95.-№1298.-Ук.95.-10 с.

3. Кхан Максудур Рахман, Жизневський В.М., Бажан Л.В. Вплив промотуючих домішок стронцію на каталітичні властивості Fe-Te-Mo-O каталізатора окиснення трет.-бутанолу в метакролеїн// Деп. в ДНТБ України.-09.01.97.-№40.-Ук.97.-8 с.

4. Кхан Максудур Рахман, Жизневський В.М., Бажан Л.В. Вплив берилію на каталітичні властивості Fe-Te-Mo-O каталізатора окиснення трет.-бутанолу в метакролеїн// Деп. в ДНТБ України.-09.01.97.-№41.-Ук.97.-12 с.

5. Кхан Максудур Рахман, Жизневський В.М., Бажан Л.В. Промотування домішками барію Fe-Te-Mo-O каталізатора окиснення трет.-бутанолу в метакролеїн// Деп. в ДНТБ України.-09.01.97.-№43.-Ук.97.-12 с.

6. Кхан Максудур Рахман, Каніз Фердоуз, Жизневський В.М. Промотування домішками кальцію Fe-Te-Mo-O каталізатора окиснення трет.-бутанолу в метакролеїн// Вісник ДУ "Львівська політехніка".-Хемія, технологія речовин та їх застосування.-1997.-№316.-С.115-116.

7. Бажан Л.В., Жизневський В.М., Кхан Максудур Рахман. Окислення метакролеїну на Mo-P-As-Cu-O каталізаторах, промотованих цезієм та літієм // Вісник ДУ "Львівська політехніка".-Хемія, технологія речовин та їх застосування.-1997.-№316.-С.111-112.

8. Кхан Максудур Рахман, Жизневський В.М. Властивості Fe-Te-Mo-O каталізатора в реакції окиснення трет.-бутанолу в метакролеїн// 36. наук. праць "Львівські хімічні читання-97".-Львів, 1997.-С.126.

### Summary

**Khan Md. Maksudur Rahman** The basic technology of tert.-butyl alcohol oxidation process to methacrolein.

Dissertation for the award of "candidate of technical science" degree on the speciality 05.17.04 -- Technology of organic synthesis products. State University "Lvivska Polytechnica", Lviv, 1997.

8 Scientific works are defended, which include: the tert.-butyl alcohol oxidation process to methacrolein on Fe-Te-Mo oxide catalysts promoted by alkaline and alkaline-earth kations, which enhance the yield of methacrolein,

was investigated. The relationship between the physico-chemical and catalytic properties of the investigated catalysts was established. The mechanism of tert.-butyl alcohol oxidation process was proposed, the process kinetics was studied and the kinetic equations were derived. The basic technology of tert.-butyl alcohol oxidation process to methacrolein on optimal catalyst (by methacrolein yield) was developed.

### Аннотация

**Кхан М.Р.** Основы технологии окисления трет.бутилового спирта в метакролеин.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04. — технология продуктов органического синтеза. Государственный университет "Львовская политехника", Львов, 1997.

Защищается 8 научных работ, в которых исследован процесс окисления трет.бутилового спирта в метакролеин на оксидных Fe-Te-Mo каталитических системах, промотированных щелочными и щелочноземельными элементами, которые повышают выход метакролеина. Установлена зависимость между физико-химическими и каталитическими свойствами изученных катализаторов, предложен механизм, изучены кинетические закономерности процесса окисления трет.бутилового спирта в метакролеин и приведены кинетические уравнения. Разработаны основы технологии окисления трет.бутилового спирта в метакролеин на лучшем по выходу метакролеина катализаторе.

Ключевые слова: (мет)акрилатные мономеры, метакролеин, изобутилен, трет.бутиловый спирт, окисление, катализатор, катализ.

*Handwritten signature*

Друк ТзОВ «Простір М»

Замовлення №

Друк офсетний. Папір офсетний №1. Наклад 100 прим.

43398

AB 38.310