

В.М. ЖИЗНЕВСЬКИЙ, Р.В. НЕБЕСНИЙ, В.В. ІВАСІВ, З.Г. ПІХ

СУМІСНЕ ОКИСНЕННЯ ІЗОБУТИЛЕНУ ТА ОКИСНЮВАЛЬНЕ ДЕГІДРУВАННЯ БУТЕНУ-1 НА Fe-Te-Mo-O<sub>x</sub> КАТАЛІЗАТОРІ, ПРОМОТОВАНОМУ ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИМИ ЕЛЕМЕНТАМИ

Національний університет "Львівська політехніка"

Досліджено вплив температури та часу контакту на процес сумісного окиснення ізобутилену (ІБ) в метакролеїн (МА) та окиснювальне дегідрування бутену-1 (Б-1) в дивініл (ДВ) на Fe:Te:Mo (1:0,85:1) оксидному каталізаторі (Kt), промотованому лужноземельними елементами (Be, Mg, Ca, Sr, Ba). Встановлено, що кращим за сумарним виходом МА+ДВ (79,3%) промотором є оксид барію із відношенням Ba/Mo=0,05, в оптимальних умовах (T=633 K,  $\phi_x=2,4$  с) конверсія ІБ складає 100%, сумарна конверсія олефінів – 91,0%, конверсія Б-1 – 84,0%, селективність за МА – 54,7%, за ДВ – 32,4%.

Відомо, що при отриманні етилену піролізом вуглеводневої сировини в містах Калуші та Лисичанську утворюється значна кількість фракції вуглеводнів C<sub>4</sub>, яка в основному містить дивініл, ізобутилен та бутен-1. Ці продукти на даний час використовуються нераціонально.

На нашу думку з вказаної фракції C<sub>4</sub> в першу чергу необхідно вилучити ДВ з допомогою відомого промислового процесу – хемосорбцією ДВ водним розчином мідно-аміачних комплексів [1], які використовуються для очищення фракції C<sub>4</sub> від ДВ та для його виділення з цієї фракції.

Після очищення фракції від ДВ, олефіни C<sub>4</sub> можна каталітичними окиснювальними процесами перетворити: ізобутилен в метакролеїн та на другій стадії в метакрилову кислоту (МАК) і далі в метилметакрилат (ММА), а Б-1 в ДВ. Відомо, що олефіни C<sub>4</sub> мають близькі температури кипіння, тому розділити їх важко (температури кипіння ізобутилен – 7°C, цис-бутен-2 +3,7°C, бутен-1 –6,3°C). Особливо важко розділити ІБ і Б-1, тому ми вважаємо, що необхідно підібрати каталізатор, який буде окиснювати ІБ в МА та здійснювати окиснювальне дегідрування Б-1 в ДВ. Відомо, що запропонований нами Fe-Te-Mo-O<sub>x</sub> каталізатор має добрі каталітичні властивості в реакціях окиснення ІБ в МА та окиснювального дегідрування Б-1 в ДВ [2], тому ми обрали вказаний каталізатор як вихідний для дослідження сумісного процесу окиснювальних перетворень ІБ та Б-1 у відповідні продукти МА та ДВ.

Також відомо [3], що невеликі добавки лужних або лужноземельних металів до оксидних каталізаторів процесів окиснення покращують каталітичні властивості каталізаторів парціального окиснення. Причому лужноземельні домішки дають кращі

результати у порівнянні з лужними. Останні можуть блокувати кислотні центри поверхні каталізатора не тільки повного, а при високих концентраціях і центри парціального окиснення.

Отже, метою роботи є дослідження каталітичних властивостей Fe:Te:Mo (1:0,85:1) оксидного каталізатора в реакції сумісного окиснення ІБ та Б-1 відповідно в МА та ДВ; промотування цього каталізатора лужноземельними металами. Методика приготування каталізаторів і дослідження їх каталітичних властивостей та аналізу продуктів реакцій наведена в роботі [4]. Для визначення активності каталізаторів використали проточну систему з імпульсною подачею реагентів. Результати дослідження сумісного окиснення ІБ і Б-1 на вихідному непромотованому каталізаторі наведено в табл. 1. Видно, що каталізатор має порівняно середню каталітичну активність і селективність за цільовими продуктами. Повне перетворення ІБ, який є більш реакційноздатний за Б-1, отримано при часі контакту 1,8 с і температурі 693 K. Конверсія Б-1 у цих умовах становить 71,2%, селективність за МА 47,5%, за ДВ 37,4%, вихід МА 47,5%, ДВ=37,4·0,712=26,6%. Сумарний вихід МА+ДВ=47,5%+26,6%=74,1%. При температурі 693 K і часі контакту 2,4 с конверсія ізобутилену (X<sub>ІБ</sub>) становить 100%, сумарна конверсія олефінів X<sub>ІБ</sub>+X<sub>Б-1</sub>=91,1%, тоді конверсія бутену-1 X<sub>Б-1</sub>=2Σ(X<sub>ІБ</sub>+X<sub>Б-1</sub>)-100=182,2-100=82,2%. Селективність за МА 40%, за ДВ 40,5%, сумарна селективність за МА та ДВ становить 80,5%. Сумарний вихід МА та ДВ=40+40,5=80,5%. Отже, вихід при більшому часі контакту є більшим на 73,3-64,1=9,2% в результаті збільшення конверсії Б-1 та селективності за ДВ. При цьому сумарна селективність за

МА та ДВ зменшилася зі збільшенням часу контакту на 84,9–80,5=4,4%. При збільшенні часу контакту до 3,6 с і температурі 593 К селективність за МА знизилася до 35%, а за ДВ збільшилася до 41%. Сумарна селективність знизилася від 80,5% до 76%. Конверсія Б-1 зростає до 93%. Сумарний вихід склав 35+38=75%. Сумарний вихід МА+ДВ не збільшився, а сумарна селективність знизилася на 4,5%, тому оптимальними для непромотованого каталізатора умовами процесу можна вважати температуру реакції 693 К та час контакту 2,4 с. У цих умовах конверсія ІБ становить 100%, Б-1 – 82,2%, селективність за МА – 40%, за ДВ – 40,5%, сумарна селективність за МА та ДВ – 80,5%, сумарний вихід 73,3%.

Особливістю дослідженого процесу є те, що при збільшенні температури реакції та часу контакту (табл. 1) селективність за МА знижується а за ДВ зростає, але при високому часі контакту (3,6 с) не значно, всього на 1% порівняно з часом контакту 2,4 с, що, на нашу думку можна пояснити більшою у порівнянні з МА стабільністю ДВ у процесі повного окиснення.

У табл. 2 наведено вплив лужноземельних елементів на каталітичні властивості Fe-Te-Mo-O<sub>x</sub> каталізатора в реакції сумісного окиснення ІБ і окиснювального дегідрування Б-1 в ДВ. Для всіх промоторів досліджено каталітичні властивості каталізаторів з відношенням Me/Mo=0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0. У табл. 2 наведено результати, отримані на кращих за сумарним виходом МА та ДВ каталізаторах. При цьому для всіх промоторів, за виключенням Sr, даємо по два, близьких за властиво-

стями, відношення Me/Mo.

З табл. 2 видно, що на каталізаторі з відношенням Mg/Mo=0,5, так само, як і на вихідному, непромотованому каталізаторі, при однакових концентраціях олефінів конверсія Б-1 у всіх наведених умовах процесу є менша, ніж конверсія ІБ. Наприклад, при часі контакту 1,8 с і температурі 693 К конверсія ІБ становить 100%, а конверсія Б-1 – 80%, селективність за МА – 13,9%, за ДВ – 34,5%. Зі зменшенням температури від 693 до 633 К селективність за МА збільшується від 13,9% до 43,5%, а за ДВ спостерігається максимум селективності – 37,6% при температурі 673 К. Аналіз результатів при всіх температурах і часах контакту показує, що загальною закономірністю є збільшення селективності за ДВ зі збільшенням температури. Зменшення селективності за ДВ, що спостерігається при переході від 673 до 693 К, від 37,6 до 34,5% відповідно можна пояснити впливом доокиснення ДВ до СО і СО<sub>2</sub> при високих температурах. Максимальний вихід продуктів реакції МА+ДВ – 57,4% отримано на цьому каталізаторі при температурі 653 К і часі контакту 1,8 с.

При вищому часі контакту (2,4 с) і температурі 693 К конверсія ІБ становить 100%, сумарна конверсія ІБ та Б-1 93%, конверсія Б-1 ХБ-1=2493–100=86%. Селективність за МА – 17,4%, за ДВ – 34%, сумарний вихід МА+ДВ становить 47,8%. Максимальний сумарний вихід МА+ДВ на цьому каталізаторі при часі контакту 2,4 с отримано при температурі 663 К. Вихід МА+ДВ складає 49,8%, що менше, ніж при часі контакту 1,8 с (57,4%) при нижчій температурі

Таблиця 1

Сумісне окиснення ізобутилену і бутену-1 на FeTe<sub>0,85</sub>O<sub>x</sub> каталізаторі. Імпульсна установка. V<sub>імн</sub>=6,2 см<sup>3</sup>, V<sub>н</sub>=2 л/год, склад суміші (об. %): ізобутилен – 2, бутен-1 – 2, O<sub>2</sub> – 6

№	τ <sub>к</sub> , с	T <sub>p</sub> , К	Конверсія (X), %		Селективність (S), %			Вихід
			ΣC <sub>4</sub>	ІБ	МА	ДВ	МА+ДВ	МА+ДВ, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,6	693	59,6	87,1	66,1	21,5	87,6	52,2
2		663	54,4	78,1	64,9	23,0	87,9	47,8
3		633	48,2	70,0	70,0	20,2	90,2	43,5
4		603	28,2	46,0	76,9	15,3	92,2	26,0
5	1,2	693	73,7	94,0	63,2	25,3	88,5	65,2
6		663	66,7	90,0	66,7	24,0	90,7	60,5
7		633	66,5	71,0	70,8	21,6	92,4	61,4
8		603	36,8	56,1	71,4	20,2	91,6	33,7
9	1,8	693	85,6	100	47,5	37,4	84,9	72,7
10		663	76,5	94,5	55,2	33,7	88,9	68,0
11		633	70,9	90,0	62,7	27,9	90,6	64,2
12		603	60,7	88,0	69,0	22,7	91,7	55,7
13	2,4	693	91,1	100	40,0	40,5	80,5	73,3
14		663	84,8	95,0	39,1	47,2	86,3	73,2
15		633	76,3	91,0	54,3	35,0	89,3	68,1
16		603	63,6	85,4	62,1	28,6	90,7	57,7

Примітка: V<sub>імн</sub> – об'єм імпульсу, V<sub>н</sub> – швидкість потоку, τ<sub>к</sub> – час контакту.

Сумісне окиснення ізобутилену і бутену-1 на  $\text{FeTe}_{0,85}\text{O}_x$  каталізаторі, промотованому лужноземельними металами.

Умови див. табл. 1

№	$\tau_k, \text{c}$	$T_p, \text{K}$	Конверсія (X),%		Селективність (S),%			Вихід
			$\Sigma C_4$	ІБ	МА	ДВ	МА+ДВ	МА+ДВ, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{FeTe}_{0,85}\text{MoMg}_{0,5}\text{O}_x$								
1	0,6	693	63,8	80,0	45,4	27,0	72,4	46,2
2		663	56,7	77,0	61,0	20,5	81,5	46,2
3		633	45,3	69,3	69,3	17,1	86,4	39,1
4		603	28,0	44,7	73,9	15,9	89,8	25,1
5	1,2	693	70,4	84,0	38,7	28,4	67,1	47,2
6		663	65,0	80,0	61,0	19,5	80,5	52,3
7		633	51,5	73,0	70,7	16,3	87,0	44,8
8		603	36,2	70,0	75,6	13,9	89,5	32,4
9	1,8	693	90,0	100,0	13,9	34,5	48,4	43,6
10		673	86,0	100,0	27,9	37,4	62,3	53,6
11		653	80,0	90,0	36,5	36,3	72,8	58,2
12		633	73,0	85,0	43,5	34,7	78,2	57,1
13	2,4	603	64,0	80,0	64,1	23,6	87,7	56,1
14		693	93,0	100	17,4	34,0	51,4	47,8
15		663	87,0	100	27,1	30,1	57,2	49,8
16		633	78,0	95,0	35,1	26,5	61,5	48,0
17		603	52,0	70,0	56,4	24,5	80,9	42,1
$\text{FeTe}_{0,85}\text{MoMg}_{1,0}\text{O}_x$								
18	0,6	693	55,0	68,0	60,6	19,7	80,3	44,1
19		663	42,7	62,0	73,2	13,4	86,6	37,0
20		633	27,0	45,0	77,8	11,1	88,9	24,0
21		603	14,0	24,0	79,4	8,8	88,2	12,3
22	1,2	693	71,0	90,0	43,0	27,7	70,7	50,2
23		663	61,0	85,0	58,1	21,0	79,1	48,3
24		633	49,0	80,0	74,5	13,1	87,6	43,0
25		603	26,0	45,0	79,0	11,2	90,2	23,4
26	1,8	693	84,0	95,0	29,0	34,5	63,5	53,3
27		663	74,0	90,0	49,6	27,0	76,6	56,7
28		633	63,0	85,0	61,2	21,5	82,7	52,1
29		603	46,0	73,0	73,1	14,9	88,0	40,5
30	2,4	693	87,0	100,0	27,5	35,0	62,5	54,4
31		663	78,0	96,0	35,6	35,0	70,6	55,1
32		633	67,8	87,0	54,1	27,1	81,2	55,1
33		603	50,0	73,0	64,9	21,3	86,2	43,1
$\text{FeTe}_{0,85}\text{MoCa}_{0,1}\text{O}_x$								
34	0,6	693	77,8	98,0	53,3	29,5	82,8	64,4
35		663	65,7	90,0	65,6	24,4	90,0	59,1
36		633	47,0	71,0	70,7	20,3	91,0	42,8
37		603	30,0	62,0	76,9	16,7	93,6	28,1
38	1,2	693	81,0	100,0	36,2	38,9	75,1	60,8
39		663	69,0	93,0	49,1	35,9	85,0	58,7
40		633	57,0	77,0	62,0	26,9	88,9	50,7
41		603	37,0	52,0	64,5	24,7	89,2	33,0
42	1,8	693	85,0	100,0	39,0	40,0	79,0	67,1
43		663	76,0	95,0	55,6	31,4	87,0	66,1
44		633	65,6	92,0	64,7	24,7	89,4	58,6
45		603	49,0	72,0	69,1	22,8	91,9	45,0
46	2,4	693	96,0	100,0	17,5	41,8	59,3	56,9
47		663	89,0	100,0	37,0	43,5	80,5	71,6
48		633	80,8	85,0	51,1	36,6	87,7	70,9
49		603	61,1	77,0	60,0	29,3	89,3	54,6

1	2	3	4	5	6	7	8	9
FeTe <sub>0,85</sub> MoCa <sub>0,5</sub> O <sub>x</sub>								
50	0,6	693	67,0	79,0	48,8	34,1	82,9	55,5
51		663	57,0	73,0	57,0	30,0	87,0	49,6
52		633	43,0	55,8	58,2	29,1	87,3	37,5
53		603	22,0	28,0	57,7	32,7	90,4	19,9
54	1,2	693	82,0	95,0	22,4	49,2	71,6	58,7
55		663	76,0	80,0	31,3	45,8	77,1	58,6
56		633	64,0	59,0	30,7	47,7	78,4	50,2
57		603	44,0	42,0	37,6	45,2	82,8	36,4
58	1,8	693	94,0	100,0	0,0	54,0	54,0	50,8
59		663	89,0	100,0	9,3	48,1	57,4	51,1
60		633	81,0	88,0	21,8	53,3	75,1	60,8
61		603	65,0	67,0	36,8	44,9	81,7	53,1
FeTe <sub>0,85</sub> MoSr <sub>0,1</sub> O <sub>x</sub>								
62	0,6	693	51,0	68,0	57,0	25,6	83,5	42,6
63		663	39,0	58,0	67,0	20,2	87,2	34,0
64		633	22,0	33,0	66,0	20,0	86,0	18,9
65		603	16,0	26,0	77,5	15,0	92,5	14,8
66	1,2	693	90,0	100,0	32,4	26,4	58,8	52,9
67		663	83,0	100,0	62,0	24,0	86,0	71,4
68		633	68,0	100,0	79,0	13,5	92,5	62,9
69		603	51,0	87,0	85,0	9,4	94,4	48,1
70	1,8	693	95,0	100,0	25,1	25,1	50,2	47,7
71		663	87,0	100,0	54,9	29,2	84,1	64,5
72		633	80,0	100,0	68,9	22,0	90,9	72,7
73		603	70,0	100,0	78,4	14,7	93,1	65,2
74	2,4	693	98,0	100,0	23,0	28,2	51,2	50,2
75		663	92,0	100,0	46,4	33,0	79,4	73,0
76		633	85,0	100,0	60,0	27,9	87,9	74,7
77		603	77,0	100,0	71,4	20,4	91,8	70,7
FeTe <sub>0,85</sub> MoBe <sub>0,5</sub> O <sub>x</sub>								
78	0,6	693	85,0	98,0	41,0	36,9	77,9	66,2
79		663	79,0	95,0	62,7	25,8	88,5	69,9
80		633	66,0	90,0	75,8	16,8	92,6	66,3
81		603	60,0	81,0	81,8	11,9	93,7	56,2
82	1,2	693	89,0	100,0	38,9	28,6	67,5	60,1
83		663	82,0	100,0	61,6	21,3	82,9	68,0
84		633	75,0	95,0	74,4	15,4	89,8	67,4
85		603	59,0	90,0	82,0	11,6	93,6	55,2
86	1,8	693	98,0	100,0	15,9	28,6	44,5	43,6
87		663	92,0	100,0	41,3	30,3	71,6	65,9
88		633	86,0	100,0	58,6	25,3	83,9	72,2
89		603	75,0	90,0	74,6	15,5	90,1	67,6
90	2,4	693	99,0	100,0	13,2	29,5	42,7	42,3
91		663	94,0	100,0	37,7	33,7	71,4	67,1
92		633	88,0	100,0	52,9	30,0	82,9	73,0
93		603	77,0	100,0	69,7	21,7	91,4	70,4

реакції – 653 К. На катализаторі, промотованому Mg (Mg/Mo=1,0), максимальний сумарний вихід МА+ДВ (56,7%) отримано при температурі 663 К і часі контакту 1,8 с, що є дещо менше, ніж на катализаторі з відношенням Mg/Mo=0,5 (57,4%) при меншій температурі (653 К) і часі контакту (1,8 с).

Отже, кращим за концентрацією промотора

є катализатор з відношенням Mg/Mo=0,5. Оптимальними умовами процесу є температура 653 К, час контакту 1,8 с. При цьому сумарний вихід МА з ДВ становить 57,4%.

#### Вплив кальцію

Досліджено катализатори з відношенням Ca/Mo=0,1–0,5. На першому контакті максимальний вихід МА+ДВ (71,6%) отримано при

1	2	3	4	5	6	7	8	9
FeTe <sub>0,85</sub> MoBe <sub>1,0</sub> O <sub>x</sub>								
94	0,6	693	83,0	99,0	38,8	23,4	62,2	51,6
95		663	78,0	90,0	49,8	23,4	73,2	57,1
96		633	71,0	85,0	57,2	22,4	79,6	56,5
1	2	3	4	5	6	7	8	9
97	1,2	603	58,0	78,0	62,3	21,0	83,3	48,3
98		693	89,0	100,0	26,6	28,7	55,3	49,2
99		663	85,0	100,0	41,7	27,3	69,0	58,7
100		633	80,0	96,0	51,3	24,3	75,6	60,5
101		603	69,0	92,0	58,8	22,4	81,2	56,0
102	1,8	693	98,0	100,0	8,7	23,9	32,6	31,9
103		663	96,0	100,0	19,4	32,7	52,1	50,0
104		633	91,0	100,0	33,5	33,9	67,4	61,3
105		603	85,0	96,0	44,3	32,2	76,5	65,0
106	2,4	633	95,0	100,0	24,7	39,0	63,7	60,5
107		633	92,0	100,0	38,8	37,0	75,8	69,7
108		573	77,0	93,0	49,2	31,9	81,1	62,4
FeTe <sub>0,85</sub> MoBa <sub>0,05</sub> O <sub>x</sub>								
109	0,6	693	85,0	100,0	48,0	28,8	76,8	65,3
110		663	75,0	98,0	66,4	23,7	90,1	67,6
111		633	66,7	90,0	75,7	16,5	92,2	61,5
112		603	51,0	85,0	83,6	10,5	94,1	48,0
113	1,2	693	91,0	100,0	40,4	33,3	73,7	67,0
114		663	86,0	100,0	57,6	28,8	86,4	74,3
115		633	78,0	100,0	67,6	22,8	90,4	70,5
116		603	67,0	96,0	75,7	16,5	92,2	61,8
117	1,8	693	98,0	100,0	23,7	29,4	53,1	52,0
118		663	94,0	100,0	46,9	34,0	80,9	76,0
119		633	88,0	100,0	59,4	29,5	88,9	78,2
120		603	80,0	100,0	68,9	23,3	92,2	73,8
121	2,4	693	99,0	100,0	28,0	29,0	57,0	56,4
122		663	97,0	100,0	44,4	34,2	78,6	76,2
123		633	91,0	100,0	54,7	32,4	87,1	79,3
124		603	85,0	100,0	64,5	27,0	91,5	77,8
FeTe <sub>0,85</sub> MoBa <sub>0,1</sub> O <sub>x</sub>								
125	0,6	693	62,0	90,0	80,5	10,2	90,7	56,2
126		663	50,0	83,0	83,6	8,5	92,2	46,1
127		633	35,0	60,0	84,2	8,9	93,1	32,6
128		603	19,0	35,0	91,7	8,3	100,0	19,0
129	1,2	693	75,0	100,0	71,3	16,9	88,2	66,2
130		663	69,0	100,0	77,9	12,9	90,8	62,7
131		633	54,0	86,0	80,5	11,6	92,1	49,7
132		603	35,0	57,0	83,0	10,0	93,0	32,6
133	1,8	693	82,0	100,0	59,3	25,7	85,0	69,7
134		663	75,0	100,0	70,2	19,3	89,5	67,1
135		633	68,0	100,0	76,3	14,0	90,3	61,4
136		603	52,0	83,0	81,8	11,7	93,5	48,6
137	2,4	693	87,0	100,0	42,7	33,5	76,3	66,4
138		663	81,0	100,0	63,7	24,3	88,0	71,3
139		633	75,0	100,0	72,6	17,9	90,5	67,9
140		603	60,0	90,0	80,6	12,2	92,8	55,7

температурі 663 К і часі контакту 2,4 с. При цьому конверсія ІВ становить 100%, сумарна конверсія олефінів 89%, конверсія Б-1=2.89%–100%=78%, селективність за МА – 37%, за

ДВ – 43,5%, сумарна селективність за цільовими продуктами (МА і ДВ) – 80,5%. На катализаторі з відношенням Са/Мо=0,5 максимальний вихід МА+ДВ – 60,8% отримано при темпера-

турі 633 К і часі контакту 1,8 с. При вищій концентрації кальцію спостерігали втрату активності каталізатором та зменшення сумарного виходу МА+ДВ.

Отже, оптимальне відношення Ca/Mo у каталізаторі є відношення Ca/Mo=0,1; оптимальними умовами процесу є: температура 663 К, час контакту 2,4 с. У цих умовах конверсія ІБ становить 100%, конверсія Б-1 78%, селективність за МА 37,0%, селективність за ДВ 43,5%, сумарний вихід МА+ДВ становить 71,6%.

#### Вплив стронцію

Наведено одне (оптимальне за сумарним виходом МА+ДВ) відношення – Sr/Mo=0,1. Зменшення та збільшення цього відношення в каталізаторі не супроводжується збільшенням сумарного виходу МА+ДВ. Максимальний вихід МА+ДВ – 74,7% отримано при температурі 663 К і часі контакту 2,4 с. Конверсія ІБ при часі контакту 2,4 с при всіх температурах становила 100%. В умовах максимального виходу МА+ДВ (температура 663 К, час контакту 2,4 с) конверсія ІБ становить 100%, сумарна конверсія вуглеводнів 85%, конверсія Б-1=2·85% – 100%=70%, селективність за МА – 60%, за ДВ – 27,9%, сумарна селективність за МА та ДВ становить 87,9%.

#### Вплив берилію

Згідно з дослідженнями впливу відношення Be/Mo на сумарний вихід МА+ДВ оптимальним є відношення Be/Mo=1,0. Максимальний вихід МА+ДВ на каталізаторі з таким відношенням (69,7%) отримано при температурі 603 К і часі контакту 2,4 с. У таких умовах конверсія ІБ становить 100%, сумарна конверсія олефінів 92%, конверсія Б-1=2·92%–100%=84%, селективність за МА – 38,8%, за ДВ – 37,0%, сумарний вихід МА+ДВ становить 69,7%.

#### Вплив барію

Досліджено відношення Ba/Mo=0,05 та 0,1 (більший вихід МА+ДВ отримано при відношенні Ba/Mo=0,05). Більші чи менші концентрації промотора зменшують вихід МА+ДВ. При відношенні Ba/Mo=0,05 максимальний вихід МА+ДВ (79,3%) отримано при температурі 633 К і часі контакту 2,4 с. У цих умовах конверсія ІБ становить 100%, сумарна конверсія олефінів – 91%, конверсія Б-1=2·91%–100%=82%, селективність за МА – 54,7%, за ДВ – 32,4%, сумарна селективність за МА та ДВ – 87,1%, сумарний вихід – 79,3%.

З наведених результатів досліджень видно (таблиця 2), що каталізатори, промотовані Ba та Sr, забезпечують більший вихід цільових продуктів порівняно з непромотованим каталізатором. В оптимальних умовах сумарний вихід МА+ДВ сягає більше 70%, а найвищий сумарний вихід – 79,3% отримано на каталізаторі, промотованому Ba (Ba/Mo=0,05), на якому при порівняно невисокій

температурі реакції (633 К) та часі контакту 2,4 с конверсія ІБ становить 100%, сумарна конверсія олефінів 91%, конверсія Б-1 – 84%, селективність за МА – 54,7%, за ДВ – 32,4%, сумарна селективність 87,1%, сумарний вихід МА+ДВ становить 79,3%. Наведені умови слід вважати оптимальними для зазначеного каталізатора.

Наводимо ряд ефективності промоторів за сумарним виходом МА+ДВ (наведено в дужках) в оптимальних для кожного промотора умовах та оптимальному співвідношенні Me/Mo:

Ba/Mo=0,05 (79,3%)>Sr/Mo=0,1 (74,7%)>>Kt<sub>0</sub> (73,2%)>Be/Mo=0,5 (72,9%)>Ca/Mo=0,1 (71,6%)>Mg/Mo=0,5 (57,4%).

За сумарною конверсією при температурі 693 К та мінімальному часі контакту (0,6 с) (в дужках конверсія ІБ та сумарна конверсія відповідно):

Ba/Mo (100%, 85%)>Be/Mo (98%, 85%)>>Ca/Mo (98%, 78%)>Mg/Mo (80%, 64%)>>Kt<sub>0</sub> (87%, 60%)>Sr/Mo (68%, 51%).

За сумарною селективністю в умовах максимального виходу МА+ДВ:

Ca/Mo (87,9%)=Sr/Mo (87,9%)>Ba/Mo (87,1%)>Ca/Mo (80,5%)=Kt<sub>0</sub> (80,5%)>Mg/Mo (72,8%).

Отже, найкращими промоторами до Fe–Te–Mo оксидного каталізатора окиснення ІБ в МА та окиснювального дегідрування Б-1 і ДВ при їх сумісному перетворенні можуть бути Ba та Sr. Ba є найкращим промотором, на якому при відношенні Ba/Mo=0,05, температурі 633 К і часі контакту 2,4 с сумарний вихід МА+ДВ становить 79,3%, а сумарна селективність МА+ДВ – 87,1%.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1988. – 592 с.
2. Жизневський В. М. Каталитическое окисление низкомолекулярных олефинов: Автореф. дис...д-ра. хим. наук: МХТИ им. Д.И. Менделеева. – М., 1982. – 33 с.
3. Двончова Едита. Модифицирование катализаторов окисления изобутилена: Автореф. дис...канд. хим. наук: Львовск. пол. ин-т. – Львів, 1988. – 17 с.
4. Совмещенный процесс окисления изобутилена и бутена-1 в присутствии NH<sub>3</sub> / В.М. Жизневский, В.В. Гуменецкий, Л.В. Бажан, С.В. Майкова // Журн. физ. химии. – 2001. – № 10. – С.1782-1786.

Надійшла до редакції 17.07.2012