

УДК 542.943.7:547.264

Ю. Н. Тюрин

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ТРЕТ- И ИЗОБУТИЛОВОГО СПИРТОВ В МЕТАКРОЛЕИН

Метакролеин представляет большой интерес как источник получения метакриловой кислоты – ценного мономера для производства акрилатов.

Существует несколько способов получения метакролеина. Наиболее перспективным способом является каталическое окисление изобутилена и *трет*-бутилового спирта. Суммарный выход непредельных кислородсодержащих продуктов или избирательность по метакролеину при окислении *трет*-бутилового спирта несколько выше, чем при окислении изобутилена.

В некоторых работах отмечено, что при окислении изобутилена и *трет*-бутилового спирта на многокомпонентных катализаторах с увеличением концентрации окисляемого вещества выше 5 об. % степень превращения и избирательность падают. Следовательно, высокий выход метакролеина можно получить только при низких концентрациях окисляемого вещества, но при этом снижается удельная производительность, что является существенным недостатком данного способа получения метакролеина.

Метакролеин можно получить при катализитическом окислении изобутилового спирта, так как в этих условиях спирт дегидратируется в изобутилен. Дегидратация изобутилового спирта идёт значительно труднее, чем *трет*-бутилового спирта, и это обстоятельство может оказывать влияние на процесс получения метакролеина.

По данным авторов [1,2], при окислении *трет*- и изобутилового спиртов на Fe–Te–Mo–O катализаторе в одинаковых условиях избирательность по метакролеину при окислении изобутилового спирта на 15–20 % ниже, чем при окислении *трет*-бутилового спирта, но с увеличением концентрации спирта она растёт, тогда как при окислении *трет*-бутилового спирта она падает.

Таким образом, существуют определённые различия в процессах окисления изобутилена, *трет*- и изобутилового спиртов в метакролеин. Эти различия особенно заметны при окислении указанных спиртов.

Теоретически превращение *трет*-бутилового спирта в метакролеин возможно по двум направлениям, включающим стадии дегидратации и окисления. Первое направление – это окисление *трет*-бутилового спирта в α -оксиизомасляный альдегид и его дегидратация в метакролеин, второе – это дегидратация исходного спирта и окисление изобутилена в метакролеин.

Очевидно, что окисление *трет*-бутилового спирта может идти только по метильной группе независимо от того, находится ли окисляемое вещество в виде *трет*-бутилового спирта, изобути-

лена, *трет*-бутилкатаиона или иной промежуточной адсорбированной частицы. Поскольку *трет*-бутиловый спирт довольно легко дегидратируется в изобутилен при более низких температурах, чем окисление метильной группы (на исследованных катализаторах полная дегидратация *трет*-бутилового спирта протекает при температурах 150–200 °C), то первое направление маловероятно.

Превращение изобутилового спирта в метакролеин возможно по трём направлениям, одно из которых (окисление изобутилового спирта в β -оксиизомасляный альдегид и его дегидратация в метакролеин) менее вероятно. Два других направления: дегидратация изобутилового спирта в изобутилен и его окисление в метакролеин и окисление изобутилового спирта в изомасляный альдегид и его дегидрирование в метакролеин реализуются в зависимости от условий окисления изобутилового спирта и природы катализатора с большей или меньшей степенью вероятности. То, что первичные спирты довольно легко окисляются в альдегиды общизвестно, а возможность получения метакролеина из изомасляного альдегида показано в ряде работ [3], то есть второе направление вполне реально.

Нами получены результаты по окислению изобутилового спирта, которые показывают, что в определённых условиях 80–85 % изобутилового спирта первоначально превращается в изобутилен, а около 15 % его по параллельной реакции – в метакролеин.

Имеющиеся данные и теоретические соображения приводят к выводу, что основным направлением при окислении *трет*- и изобутилового спиртов является их дегидратация в изобутилен и окисление его или каких-то других промежуточных адсорбированных частиц в метакролеин.

Если стадия дегидратации *трет*- и изобутилового спиртов на одном и том же катализаторе не является лимитирующей, то при одинаковой концентрации изобутилена в реакционной смеси скорость образования метакролеина при окислении изобутилового спирта должна быть выше за счёт параллельной реакции его окисления, чем в случае окисления *трет*-бутилового спирта, что не подтверждается результатами по окислению этих спиртов на катализаторе (табл. 1).

Целью работы было с помощью кинетических и импульсных методов установление некоторых особенностей окисления *трет*- и изобутилового спиртов в метакролеин на двух катализаторах парциального окисления изобутилена в метакролеин.

Окисление указанных спиртов проводили в

Таблица 1

Окисление *трет*- и изобутилового спиртов воздухом на катализаторе

ТБС				ИБС			
<i>t</i> , °C	<i>c_{ИБ}</i>	<i>r_{ок}</i>	<i>r_{МА}</i>	<i>t</i> , °C	<i>c_{ИБ}</i>	<i>r_{ок}</i>	<i>r_{МА}</i>
300	0,03	0,07	0,064	300	0,03	0,025	0,02
320	0,03	0,15	0,13	320	0,03	0,03	0,023
340	0,05	0,30	0,24	340	0,05	0,06	0,045

Примечание. ИБ, ТБС, ИБС – изобутилен, *трет*-бутиловый и изобутиловый спирты; *c_{ИБ}* – концентрация изобутилена, ммоль/л; *r_{ок}* и *r_{МА}* – скорости окисления спиртов и получения метакролеина, ммоль/л·с.

стеклянной проточно-циркуляционной установке, состоящей из системы дозировки исходной смеси, реакционного узла и аналитической части. Воздух из баллона двумя потоками подавали через колонки очистки газа, вентили тонкой регулировки и реометры в испарители спирта и воды для насыщения воздуха парами этих веществ при определённой температуре. После насыщения объединённый поток направляли в реакционный узел, состоящий из реактора, помещённого в трубчатую печь, циркуляционного насоса и пробоотборников, терmostатированных при 120 °C, и ловушки для конденсации жидкой фазы.

Аналитическая часть состояла из двух шестиходовых кранов и двух хроматографов. С помощью шестиходовых кранов отбирали пробы исходной и реакционной смеси для анализа органических веществ (изобутилена, метакролеина и ацетальдегида) на хроматографе ЛХМ-8МД с ионизационно-пламенным детектором. Жидкие продукты (кислоты) из ловушки анализировали на этом же хроматографе, отбирая пробу объёмом 5 мкл шприцем. Газообразные вещества (кислород, азот и оксиды углерода) анализировали на хроматографе с детектором по теплопроводности. Пробы отбирали краном-дозатором или иногда шприцем. При исследовании использовали фракцию катализаторов 0,5–1,0 мм.

Импульсная установка состояла из узла подачи импульсов в реактор (двух шестиходовых кранов), реакторного блока и аналитической части, состоящей из двух хроматографов, позволяющих анализировать все компоненты реакционной смеси.

При исследовании реакций окисления *трет*- и изобутилового спиртов на импульсной установке были использованы три методики.

Первая из них предполагала:

- восстановление катализатора смесью спирта и гелия при определённых температурах и концентрации спирта до постоянства избирательности по всем продуктам;
- окисление восстановленного катализатора импульсами воздуха при 360 °C до отсутствия продуктов глубокого окисления после реактора.

В результате исследования было установлено, что при восстановлении катализатора *трет*- и изобутиловым спиртами:

- наблюдается прочная адсорбция вещества,

которое при контакте с воздухом даёт только продукты глубокого окисления, а при контакте с восстановительной или реакционной смесью – в большей степени метакролеин;

- кислород катализатора участвует в реакции окисления спиртов, а продукты не отличаются от тех, которые получены при окислении спиртов на проточно-циркуляционной установке;

- максимальная и стационарная степени восстановленности поверхности катализатора при постоянной температуре пропорциональны концентрациям спиртов в импульсе.

При подаче импульсов реакционной смеси на окисленный катализатор в зависимости от количества импульсов участвуют в реакции окисления либо кислород катализатора, либо кислород газовой смеси, либо тот и другой кислород. В первом импульсе, несмотря на наличие кислорода в газовой фазе, реакция протекает только за счёт кислорода катализатора, при этом преимущественно образуются продукты глубокого окисления. По мере увеличения количества импульсов общий расход кислорода на реакцию практически не изменяется, но увеличивается в суммарном расходе доля кислорода газовой смеси.

Вторая методика исследования реакций на импульсной установке предусматривала подачу определённого количества импульсов восстановительной смеси с целью восстановления поверхности катализатора, затем подачу импульса реакционной смеси и определение каталитических свойств в зависимости от степени восстановленности катализатора.

Поскольку продукты реакций анализировали на двух хроматографах, то исследование реакций проводили по схеме:

- восстановление катализатора при конкретной температуре определённым количеством импульсов восстановительной смеси;
- подача на катализатор импульса реакционной смеси при той же температуре с анализом органических продуктов;
- подача 30 импульсов окислительной смеси при 360 °C;
- подача того же количества импульсов восстановительной смеси при температуре опыта;
- подача импульса реакционной смеси при той же температуре с анализом неорганических веществ.

Кинетические исследования проводили в проточно-циркуляционной установке при 280–360 °C. При окислении изобутилового спирта возможно его гомогенное окисление, которое надо учитывать при небольших временах контакта. При времени контакта 1,5–3 с, при котором проведено исследование, гомогенным окислением изобутилового спирта можно пренебречь. Исходную концентрацию спиртов варьировали в пределах 2,2–2,5 ммоль/л.

Обработка результатов с помощью метода наименьших квадратов позволила определить константы скоростей реакций окисления *трет*- и изобутилового спиртов и их доверительные интервалы.

Полученные константы скоростей показывают, во-первых, что активность катализатора № 2 выше активности катализатора №1 при окислении *трет*-бутилового спирта в 2–6 раза в зависимости от температуры реакции, а при окислении изобутилового спирта – примерно в 1,5–3 раза. Во-вторых, что независимо от природы катализатора окисление изобутилового спирта идет с меньшей скоростью, чем окисление *трет*-бутилового спирта. Различие в скоростях окисления указанных спиртов увеличивается с повышение температуры, что свидетельствует о разных значениях энергий активации этих процессов на одном и том же катализаторе.

В табл. 2 приведены параметры реакций окисления *трет*- и изобутилового спиртов на двух катализаторах.

Параметры реакций окисления *трет*- и изобутилового спиртов кислородом воздуха на двух катализаторах

Параметры реакций	<i>трет</i> -Бутиловый спирт		Изобутилового спирт	
	Катализатор №1	Катализатор №2	Катализатор №1	Катализатор №2
Предэкспоненциальный множитель, с^{-1}	$1,28 \cdot 10^8 \pm 3$	$1,9 \cdot 10^6 \pm 5,8$	$47,2 \pm 1$	130 ± 1
Энергия активации, кДж/моль	$86,5 \pm 1,8$	$61,9 \pm 1,07$	$19,4 \pm 0,5$	$21,95 \pm 0,4$

Окисление *трет*-бутилового спирта при разных концентрациях спирта и температуре 360 °C

Исходная концентрация ТБС, об. %	Максимальная степень восстановления катализатора, %	Стационарная степень восстановления катализатора, %	Расход кислорода, мл	
			Окисление – восстановление	Катализ
1,32	3,03	0,75	0,053	0,57
2,22	4,20	1,35	0,085	0,083
3,28	5,05	1,60	0,142	0,136

Окисление изобутилового спирта при разных концентрациях спирта и температуре 360 °C

Исходная концентрация ИБС, об. %	Максимальная степень восстановления катализатора, %	Стационарная степень восстановления катализатора, %	Расход кислорода, мл	
			Окисление – восстановление	Катализ
1,08	2,19	0,48	0,038	0,040
1,62	2,78	0,80	0,053	0,052
2,03	3,02	0,62	0,047	0,062

Итак, в результате исследований получено, что скорость и энергия активации процесса окисления изобутилового спирта значительно меньше, чем при окислении *трет*-бутилового спирта на одном и том же катализаторе, что может быть обусловлено разными причинами.

В табл. 3 и 4 представлены результаты по окислению *трет*- и изобутилового спиртов в импульсной установке при разных концентрациях окисляемого спирта и температуре 360 °C.

Из табл. 3,4 видно, что при одинаковой концентрации спиртов максимальная и стационарная степени восстановления катализаторов меньше при окислении изобутилового спирта.

Многочисленные кинетические, структурные и спектроскопические исследования сформировали представление о том, что катализатор селективного окисления должен осуществлять: хемосорбцию олефина, отщепление α -Н, внедрение кислорода и редокс-пары.

Центр хемосорбции олефина координационно ненасыщен и представлен элементами, находящимися в высшей степени окисления (Mo^{6+} , W^{6+} и др.).

Известно, что лимитирующей стадией окисления олефинов в непредельные альдегиды является диссоциация С–Н связи в метильной группе. Такая диссоциация происходит при взаимодействии олефина с фрагментом поверхности катализатора, включающим нуклеофильный кислород, связанный с катионами элементов, образующих амфотерные или слабоосновные оксиды, такими как Bi ,

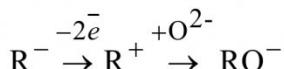
Таблица 2

Таблица 3

Таблица 4

Sn, Zn и др. [4].

По мнению Соколовского [5], первичная активация C–H связи происходит при взаимодействии с кислотно-основной парой поверхности. При этом в качестве электрофилла (E^+) может выступать катион металла, а в качестве нуклеофила (Nu^-) анион кислорода. Образующийся в результате первичной активации анионный фрагмент при взаимодействии с решёточным кислородом может привести к продуктам окисления по схеме:



Для внедрения кислорода в π -аллильный комплекс хорошо подходит решёточный кислород (O^{2-}), связанный с металлом в высшей степени окисления.

Регенерация активного состояния поверхностного центра, то есть реокисление элемента происходит за счёт редокс-пары, потенциал восстановления которой больше соответствующего потенциала элемента. С другой стороны редокс-элемент является центром восстановления атмосферного кислорода.

Дегидратация *трет*-бутилового спирта при его окислении в метакролеин протекает легко, в этом случае лимитирующей стадией процесса окисления является активация C–H связи в метильной группе. Полученные значения энергий активации на двух катализаторах (табл. 2) близки к наблюдаемой энергии активации аллильного окисления пропилена [6].

Дегидратация изобутилового спирта проходит труднее, чем дегидратация *трет*-бутилового спирта. Энергия активации дегидратации изобутилового спирта примерно в 2–6 раза выше таковой для дегидратации *трет*-бутилового спирта на разных катализаторах, причём карбкатион

$CH_3CH(CH_3)CH_2^+$ изомеризуется в более устойчивый карбкатион $CH_3C(CH_3)_2C^+$. Установлено, что в стадии дегидратации, изомеризации и активации C–H связи участвуют разные по силе кислотно-основные пары. По мнению Танабе [7], в дегидратации активны как слабые, так и сильные кислотные центры, однако в изомеризации участвуют только сильные кислотные центры.

Если учесть, что при взаимодействии реакционной смеси с катализатором происходит восстановление катализатора (табл. 3 и 4), а кислород катализатора увеличивает кислотность центров, например у MoO_3 изменяется бренстедовская кислотность и кислород увеличивает число этих центров [7], то в катализаторе в зависимости от состава реакционной смеси и температуры содержаться кислотные центры разной силы.

При исследовании процесса окисления изобутилового спирта на мелкой фракции (около 0,25 мм) катализатора №2 получены константы скоростей расходования изобутилового спирта по всем направлениям (k) и стадии дегидратации изобутилового спирта в изобутилен (k_1):

$$k = 2.96 \cdot 10^4 \exp(-41800 / RT), \\ k_1 = 1.48 \cdot 10^4 \exp(-39200 / RT).$$

Сравнивая эти константы с константой скорости окисления изобутилового спирта ($k_2 = 130 \exp(-21950 / RT)$, табл. 2), можно предположить, что последняя получена, когда процесс протекал во внутридиффузионной области, так как $k_2 \approx \sqrt{k}$.

Таким образом, можно назвать несколько причин расхождения параметров реакций окисления *трет*- и изобутилового спиртов, но с помощью кинетических и импульсных методов, к сожалению, нельзя установить истинную причину.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кожарский В.А., Жизневский В.М., Толопко Д.К. Окисление *трет*-бутилового спирта в метакролеин // Журн. Приклад. химии. 1984. Т.57. №1. С. 197–199.
2. Кожарский В.А., Жизневский В.М., Мокрый Е.Н. Окисление изобутилового спирта Fe–Te–Mo–O катализаторе // Вест. ЛПИ. Химия, технология веществ и их применение. 1985 Вып.191. С. 108–110.
3. Кожарский В.А., Гелеван Ф.М., Толопко Д.К. Окислительное дегидрирование изомасляного альдегида // Нефтепереработка и нефтехимия. 1986. №31. С. 22–27.
4. Зейф А.П., Соколовский В.Д. Расчёт взаимодействия пропилена с фрагментом поверхности окиси галлия методом VIND 0/3 // Всесоюзная конференция по механизму каталитических реакций. М. 1978. С. 18–24.
5. Соколовский В.Д. Принципы подбора катализаторов селективных окислительных превращений органических соединений C–H по связям // Проблемы современного катализа. Новосибирск. 1988. С 353–363.
6. Жермен Дж. Каталитические превращения углеводородов. М.: Мир, 1972. 308 с.
7. Танабе К. Твёрдые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 183 с.

□ Автор статьи:

Тюрин

Юрий Николаевич

– канд. хим. наук, доц. каф. технологии
основного органического синтеза