

УДК 542.943.7:547.264

Ю. Н. Тюрин

МОДИФИЦИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ *трет*-БУТИЛОВОГО СПИРТА В МЕТАКРОЛЕИН

Метакриловая кислота и её эфиры нашли широкое применение в производстве органических стёкол, клеев, герметиков и конструкционных материалов, которые обладают рядом ценных свойств: достаточно высокой химической устойчивостью, механической прочностью, высокими диэлектрическими характеристиками, лёгкостью механической обработки.

Существует несколько способов получения метакриловой кислоты, из которых наиболее перспективным является каталитическое окисление метакролеина. Фирмы ряда стран разрабатывают процесс получения метакриловой кислоты, используя в качестве сырья изомаляльные альдегид и кислоту или изобутан [1]. В свою очередь метакролеин можно получить каталитическим окислением изобутилена, *трет*- или изобутилового и металилового спиртов. Для этих процессов используют катализаторы, состоящие чаще всего из соединений молибдена, кобальта, висмута, сурьмы, железа и некоторых других переходных элементов [2].

Так, в Японии запатентован способ получения метакролеина газофазным окислением *трет*-бутилового спирта или изобутилена на железовисмутмолибденовых катализаторах, модифицированных соединениями некоторых элементов [3]. Выход метакролеина составляет около 80 % при стопроцентной степени превращения сырья. Высокоактивный катализатор для процесса окисления *трет*-бутилового спирта и изобутилена с выходом метакролеина до 92 % запатентован в ФРГ. Катализатор состоит из носителя и активного компонента, содержащего оксиды молибдена, никеля, кобальта, железа, фосфора

и висмута. В Польше предложен способ получения метакролеина при 250–450 °С с выходом до 96 % в присутствии катализатора, содержащего соединения молибдена, железа, кобальта, никеля, висмута, калия и фосфора.

Среди лучших отечественных катализаторов окисления изобутилена и *трет*-бутилового спирта в метакролеин можно назвать два: массивный, состоящий из соединений кобальта, висмута, железа, молибдена,

сурьмы и калия, и нанесённый, активный компонент которого состоит из соединений висмута, никеля, кобальта, железа, молибдена, калия и фосфора. На этих катализаторах выход метакролеина достигает 75–80 %. Выход метакролеина можно повысить, если процесс проводить в реакторе, близком к модели идеального вытеснения [4].

Таким образом, все катализаторы процесса окисления изобутилена и *трет*-бутилового

Таблица 1
Окисление *трет*-бутилового спирта на катализаторах состава $Mo_{10}Co_{2,5}Bi_{\beta}$

β	t , °С	τ , с	x , %	Избирательность, %			
				$\Phi_{МА}$	$\Phi_{МАК}$	$\Phi_{МА+МАК}$	$\Phi_{ПГО}$
0	320	2,1	30,8	34,0	0,2	34,2	65,8
	340	2,1	56,2	23,3	0,5	23,8	76,2
	360	2,1	73,5	10,6	0,8	11,4	88,6
	380	2,1	85,4	5,8	1,1	6,9	93,1
1,0	320	2,5	44,2	45,7	0,6	46,3	53,7
	340	2,5	60,3	29,5	1,0	30,5	69,5
	360	2,5	78,8	16,4	1,3	17,7	82,3
	380	2,5	88,4	12,3	1,8	14,1	85,9
1,5	320	2,3	48,1	49,0	1,4	50,4	49,6
	340	2,3	62,3	36,2	1,6	37,8	62,2
	360	2,3	76,8	26,3	1,8	28,1	71,9
	380	2,3	85,9	16,4	1,9	18,3	81,7
2,0	300	3,2	46,5	46,6	1,2	47,8	52,2
	320	3,2	59,1	41,2	1,6	42,8	57,2
	340	3,2	70,0	35,8	1,6	37,4	63,6
	360	3,2	78,4	32,0	2,0	34,0	66,0
2,5	300	3,0	48,1	42,4	1,1	43,5	56,5
	320	3,0	57,9	38,2	1,2	39,4	60,6
	340	3,0	67,6	34,0	1,4	35,4	64,6
	360	3,0	77,0	29,8	1,7	31,5	68,5
3,0	320	2,4	44,7	50,1	1,5	51,6	48,4
	340	2,4	58,2	37,4	1,9	39,3	60,7
	360	2,4	74,1	30,2	2,1	32,3	67,7
	380	2,4	88,4	28,3	2,2	30,5	69,5

Примечание. β – количество висмута; t – температура процесса, °С; τ – время контакта, с; x – степень превращения, %; $\Phi_{МА}$, $\Phi_{МАК}$, $\Phi_{ПГО}$ – избирательности по метакролеину, метакриловой кислоте и продуктам глубокого окисления, %.

спирта в метакролеин являются оксидными полиметаллическими системами, состоящими из соединений молибдена и некоторых переходных элементов.

Целью работы было модифицирование катализаторов парциального окисления *трет*-бутилового спирта на основе кобальтвисмутмолибденовой системы. В качестве исходных веществ для получения катализаторов были использованы следующие соединения: аммоний молибденовоокислый, аммоний ванадиевоокислый, азотная кислота, аммиачная вода и нитраты кобальта, висмута, железа и калия.

Навески исходных реактивов растворяли в воде. В некоторых случаях, если реактив плохо растворялся, то при растворении добавляли в небольшом количестве водный раствор аммиака или азотной кислоты. Так, при растворении ванадиевоокислого аммония добавляли аммиачную воду, а растворение азотноокислого висмута проводили при нагревании с добавлением раствора азотной кислоты.

Приготовленные растворы поочередно приливали к раствору молибденовоокислого аммония при непрерывном перемешивании и температуре около 70 °С, после чего поднимали температуру до 90–95 °С и выпаривали воду до получения пастообразной массы, которую сушили в виде листа толщиной около 5 мм при 100–120 °С в течение 10–12 ч. После сушки массу дробили на кусочки размером 5 мм и прокаливали в токе воздуха при 400–450 °С в течение 3–4 ч. Для определения каталитических свойств образцов использовали фракцию 0,5–1 мм.

Окисление *трет*-бутилового спирта проводили в 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

Таблица 2
Влияние содержания кобальта в катализаторах состава $\text{Mo}_{10}\text{Vi}_3\text{Co}_\alpha$ на избирательность по продуктам при 70%-ной степени превращения *трет*-бутилового спирта

Характеристика	Содержание кобальта, α					
	0	1,0	2,0	2,5	3,0	4,0
$\Phi_{\text{МА}}$	15,2	24,3	28,5	31,4	29,0	21,7
$\Phi_{\text{МАК}}$	1,1	1,5	1,8	2,0	2,2	2,8
$\Phi_{\text{МА+МАК}}$	16,3	25,8	30,3	33,4	31,2	24,5
$\Phi_{\text{ПГО}}$	83,7	74,2	69,7	66,6	68,8	75,5
$t, ^\circ\text{C}$	360	360	355	355	365	360
τ, c	3,2	2,7	2,8	2,4	2,1	2,5

Таблица 3
Влияние содержания висмута в катализаторах состава $\text{Mo}_{10}\text{Co}_{2,5}\text{Vi}_\beta$ на избирательность по продуктам при 70%-ной степени превращения *трет*-бутилового спирта

Характеристика	Содержание висмута, β					
	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
$\Phi_{\text{МА}}$	12,3	22,1	29,4	35,8	33,6	31,4
$\Phi_{\text{МАК}}$	0,7	1,2	1,7	1,6	1,5	2,0
$\Phi_{\text{МА+МАК}}$	13,0	23,3	31,1	37,4	35,1	33,4
$\Phi_{\text{ПГО}}$	87,0	76,7	68,9	62,6	64,9	66,6
$t, ^\circ\text{C}$	355	350	350	340	345	355
τ, c	2,1	2,5	2,3	3,2	3,0	2,4

Таблица 4
Влияние содержания ванадия в катализаторах состава $\text{Mo}_{10}\text{Co}_{2,5}\text{Vi}_{2,0}\text{V}_\gamma$ на избирательность по продуктам при 70%-ной степени превращения *трет*-бутилового спирта

Характеристика	Содержание ванадия, γ					
	0	1,0	2,0	2,5	3,0	4,0
$\Phi_{\text{МА}}$	35,8	43,2	50,7	55,5	51,1	45,3
$\Phi_{\text{МАК}}$	1,6	3,8	5,3	8,2	10,3	13,4
$\Phi_{\text{МА+МАК}}$	37,4	47,0	56,0	63,7	61,4	58,7
$\Phi_{\text{ПГО}}$	62,6	53,0	44,0	36,3	38,6	41,3
$t, ^\circ\text{C}$	340	350	350	345	350	355
τ, c	3,2	2,8	3,0	3,0	2,7	2,4

тонкой регулировки и реометры в испарителе *трет*-бутилового 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 пробоборников, термостатированных при 120 °С, 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.

На основе аналитического обзора выбрана система катализаторов, содержащая соединения молибдена, кобальта, висмута, ванадия, железа и калия.

Были приготовлены следующие серии образцов:

- $\text{Mo}_{10}\text{Vi}_3\text{Co}_\alpha$, где α принимает значения 0, 1,0, 2,0, 2,5, 3,0, 4,0;

- $\text{Mo}_{10}\text{Co}_{2,5}\text{Vi}_\beta$, где β принимает значения 0, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0;

- $\text{Mo}_{10}\text{Co}_{2,5}\text{Vi}_{2,0}\text{V}_\gamma$, где γ принимает значения 0, 1,0, 2,0, 2,5, 3,0, 4,0;

- $\text{Mo}_{10}\text{Co}_{2,5}\text{Vi}_{2,0}\text{V}_{2,5}\text{Fe}_\delta$, где δ принимает значения 0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5;

- $\text{Mo}_{10}\text{Co}_{2,5}\text{Vi}_{2,0}\text{V}_{2,5}\text{Fe}_{1,5}\text{K}_\varepsilon$, где ε принимает значения 0, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25.

Приготовленные катализаторы исследовали в реакции окисления *трет*-бутилового спирта в интервале температур 300–380 °С и постоянном составе реакционной смеси, об. %: *трет*-бутиловый спирт – 2,4, вода – 3–6, воздух – остальной. В табл. 1 приведены результаты по окислению *трет*-бутилового спирта на одной серии катализаторов.

По этим данным строили графики зависимости степени превращения *трет*-бутиловый спирт и избирательности по продуктам от температуры, после чего определяли селективность катализаторов при 70%-ной степени превращения *трет*-бутилового спирта. Данные приведены в табл. 2–6.

Из приведённых данных видно, что катализаторы менее сложного состава имеют повышенную избирательность по продуктам полного окисления.

Таблица 5
Влияние содержания железа в катализаторах состава $\text{Mo}_{10}\text{Co}_{2,5}\text{Vi}_{2,0}\text{V}_{2,5}\text{Fe}_\delta$ на избирательность по продуктам при 70%-ной степени превращения *трет*-бутилового спирта

Характеристика	Содержание железа, δ					
	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
$\Phi_{\text{МА}}$	55,5	57,9	61,0	64,2	59,0	54,2
$\Phi_{\text{МАК}}$	8,2	7,1	6,3	5,6	5,2	4,3
$\Phi_{\text{МА+МАК}}$	63,7	65,0	67,3	69,8	64,2	58,5
$\Phi_{\text{ПГО}}$	36,3	35,0	32,7	30,2	35,8	41,5
$t, ^\circ\text{C}$	345	340	350	350	355	360
τ, c	3,0	3,4	2,7	2,7	2,8	2,4

Таблица 6
Влияние содержания калия в катализаторах состава $\text{Mo}_{10}\text{Co}_{2,5}\text{Vi}_{2,0}\text{V}_{2,5}\text{Fe}_{1,5}\text{K}_\varepsilon$ на избирательность по продуктам при 70%-ной степени превращения *трет*-бутилового спирта

Характеристика	Содержание калия, ε					
	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
$\Phi_{\text{МА}}$	64,2	64,3	68,3	70,1	73,3	69,6
$\Phi_{\text{МАК}}$	5,6	4,3	3,8	3,1	2,1	1,6
$\Phi_{\text{МА+МАК}}$	69,8	68,6	72,1	73,2	75,4	71,2
$\Phi_{\text{ПГО}}$	30,2	31,4	27,9	26,8	24,6	28,8
$t, ^\circ\text{C}$	350	350	355	355	350	350
τ, c	2,7	2,7	2,4	2,4	3,0	3,2

Полученные результаты (табл. 1–3) свидетельствуют о том, что исходная кобальтвисмутмолибденовая система в целом была неизбирательной в отношении метакролеина и метакриловой кислоты. На катализаторе оптимального состава $\text{Mo}_{10}\text{Co}_{2,5}\text{Vi}_{2,0}$ избирательность по сумме непредельных кислородсодержащих веществ составила 37,4 %.

Модифицирование катализаторов показало, что количество добавки оптимально для каждой серии образцов. Так, добавка соединения ванадия в

$\text{Mo}_{10}\text{Co}_{2,5}\text{Vi}_{2,0}$ -систему позволила значительно увеличить избирательность по метакролеину, которая составила на лучшем образце 55,5 %. Введение в катализатор некоторого количества соединений железа и калия (табл. 5–6) привело к получению катализатора состава $\text{Mo}_{10}\text{Co}_{2,5}\text{Vi}_{2,0}\text{V}_{2,5}\text{Fe}_{1,5}\text{K}_{0,20}$, на котором избирательность по метакролеину достигла около 73 % при 70%-ной степени превращения *трет*-бутилового спирта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Novitaka M., Masaki T., Masakazu I. Direct oxidation of isobutane into methacrylic acid and methacrolein over $\text{Cs}_{2,5}\text{Ni}_{0,08}$ – substituted $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994. №12. С. 1411–1412.
2. Марголис Л.Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1977. 328 с.
3. Пат. 58–23370 Япония, МКИ С07С 47/22. Получение метакролеина / Симидзу Хитоси и др. (Япония). – №49–11424. Заявлено 29.01.74. Опубл. 14.05.83.
4. Тюрин Ю.Н., Лебедева Е.М., Корчак В.Н. Парциальное окисление *трет*-бутилового спирта в метакролеин // Журн. прикладн. химии. 1989. Т.62. №1. С. 118–122.

□ Автор статьи:

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