

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 542.943.7:547.264

Ю.Н. Тюрин

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ТРЕТ-БУТИЛОВОГО СПИРТА НА ИМПУЛЬСНОЙ УСТАНОВКЕ

При окислении *трет*-бутилового спирта на селективных катализаторах в интервале температур 300 - 380 °C образуются метакролеин и продукты глубокого окисления.

Исследование реакции окисления на проточно-циркуляционной установке показало, что избирательность по метакролеину падает с увеличением концентрации *трет*-бутилового спирта и температуры процесса [1].

Чтобы установить некоторые особенности процесса окисления *трет*-бутилового спирта кислородом воздуха на катализаторе ИК-9-4, показавшем высокую эффективность при окислении изобутилового и *трет*-бутилового спиртов в безградиентных условиях [2,3], исследование проводили на импульсной установке.

Импульсная установка состояла из узла подачи импульсов в реактор (двух шестиходовых кранов), реакторного блока и аналитической части, состоящей из двух хроматографов ЛХМ-8 МД. Газ-носитель гелий из баллона подавали через шестиходовой кран в стеклянный реактор, помещённый в изотермическую печь, а затем в один из хроматографов. Органические вещества (изобутилен и метакролеин) анализировали на хроматографе с ионизационно-пламенным детектором, а неорганические (кислород, азот, оксид и диоксид углерода) – на хроматографе с детектором по теплопроводности. Система шестиходовых кранов позволяла в любой момент времени

подавать импульсы восстановительной, реакционной и окислительной смесей. Температуру реакции и концентрацию *трет*-бутилового спирта в импульсах изменяли в пределах 280 - 360 °C и 0,5 – 6,0 об. %.

Надо отметить, что в импульсном режиме, так же как на проточно-циркуляционной установке [3,4], *трет*-бутиловый спирт легко дегидратируется в изобутилен (при указанных температурах степень дегидратации составляла около 100 %), поэтому для оценки процесса окисления *трет*-бутилового спирта использовали зависимости избирательностей по продуктам от степени превращения изобутилена, полученного в результате полной дегидратации спирта.

Первая методика исследования реакции на импульсной установке предполагала:

- восстановление катализатора смесью *трет*-бутилового спирта и гелия при некоторых температуре и концентрации *трет*-бутилового 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*-бутиловым спиртом:

- наблюдается прочная адсорбция вещества, которое при контакте с воздухом даёт только продукты полного окисления, а при контакте с восстановитель-

ной или реакционной смесью – в большей степени метакролеин;

- кислород катализатора участвует в реакции окисления спирта, а продукты не отличаются от тех, которые получены при окислении *трет*-бутилового спирта кислородом воздуха на проточно-циркуляционной установке;

- максимальная и стационарная степени восстановленности катализатора при постоянной температуре пропорциональны концентрации *трет*-бутилового спирта в импульсе.

При подаче импульсов реакционной смеси на окисленный катализатор в зависимости от количества импульсов участвует в реакции окисления либо кислород катализатора, либо кислород газовой смеси, либо тот и другой кислород. В первом импульсе, несмотря на наличие кислорода газовой смеси, 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 реакции на импульсной установке предусматривала подачу определённого количества импульсов восстановительной смеси с целью восстановления поверхности катализатора, затем подачу импульса реакционной смеси и определение ката-

литических свойств в зависимости от степени восстановленности катализатора.

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

- восстановление катализатора при конкретной температуре определённым количеством импульсов восстановительной смеси;

- подача на катализатор импульса реакционной смеси (концентрация *трет*-бутилового спирта около 1,5 об. %) при той же температуре с анализом органических продуктов;

- подача 30 импульсов окислительной смеси при 360 °C;

- подача того же количества импульсов восстановительной

Таблица 1
Окисление *трет*-бутилового спирта при 340 °C при разной степени восстановленности катализатора

| n | θ | x | Φ _{МА} | Φ _{CO} | Φ _{CO2} |
|----|-----|------|-----------------|-----------------|------------------|
| 0 | 0 | 100 | 55,9 | 21,7 | 22,5 |
| 3 | 1,6 | 100 | 70,1 | 11,9 | 18,1 |
| 5 | 2,4 | 100 | 77,5 | 9,8 | 12,7 |
| 10 | 3,8 | 78,3 | 80,3 | 7,6 | 12,1 |
| 15 | 4,7 | 65,9 | 82,1 | 6,7 | 11,7 |

* n – количество импульсов восстановительной смеси; θ – степень восстановленности катализатора, % монослоя; x – степень превращения изобутилена, %; Φ_{МА}, Φ_{CO}, Φ_{CO2} – избирательности по метакролеину, оксиду и диоксиду углерода, мол. %.

степени восстановленности катализатора уменьшаются степень превращения изобутилена и избирательности по продуктам глубокого окисления, а избирательность по метакролеину увеличивается.

По третьей методике газом-

ра по концентрациям оксидов углерода и кислорода в импульсах.

Результаты исследования процесса окисления *трет*-бутилового спирта при двух концентрациях приведены в табл. 2, 3.

Таблица 2
Зависимость степени восстановленности катализатора и каталитических свойств от температуры окисления *трет*-бутилового спирта с концентрацией 2,6 ± 0,3 об. %

| T, °C | V ₁ | V ₂ | V ₂ /V ₁ | θ _{стаци} | x | Φ _{МА} | Φ _{CO} | Φ _{CO2} |
|-------|----------------|----------------|--------------------------------|--------------------|------|-----------------|-----------------|------------------|
| 280 | 6,54 | 5,70 | 0,87 | 3,72 | 83,9 | 89,4 | 6,9 | 3,7 |
| 300 | 4,43 | 4,21 | 0,95 | 2,74 | 96,6 | 80,8 | 9,8 | 9,4 |
| 320 | 1,28 | 1,90 | 1,48 | 1,24 | 97,9 | 73,1 | 11,7 | 15,2 |
| 340 | 0,22 | 1,35 | 6,14 | 0,88 | 98,8 | 63,4 | 15,2 | 21,4 |
| 360 | 0,06 | 0,57 | 9,50 | 0,37 | 99,8 | 49,6 | 19,0 | 31,4 |

* V₁, V₂ – расход кислорода на окисление адсорбированного вещества и катализатора, мл.

Таблица 3
Зависимость степени восстановленности катализатора и каталитических свойств от температуры окисления *трет*-бутилового спирта с концентрацией 0,7 ± 0,1 об. %

| T, °C | V ₁ | V ₂ | V ₂ /V ₁ | θ _{стаци} | x | Φ _{МА} | Φ _{CO} | Φ _{CO2} |
|-------|----------------|----------------|--------------------------------|--------------------|------|-----------------|-----------------|------------------|
| 280 | 0,063 | 0,744 | 11,81 | 0,49 | 99,8 | 88,3 | 6,3 | 5,4 |
| 320 | 0,022 | 0,312 | 14,18 | 0,20 | 100 | 69,0 | 14,1 | 16,9 |
| 360 | 0,007 | 0,127 | 18,14 | 0,08 | 100 | 45,4 | 21,0 | 33,6 |

смеси при температуре опыта;

- подача импульса реакционной смеси при той же температуре с анализом неорганических веществ.

Результаты исследования каталитических свойств в зависимости от степени восстановленности катализатора представлены в табл. 1.

Как видно из приведённых результатов, с повышением сте-

пени восстановленности катализатора уменьшаются степень превращения изобутилена и избирательности по продуктам глубокого окисления, а избирательность по метакролеину увеличивается.

По третьей методике газом-

на по концентрациям оксидов углерода и кислорода в импульсах.

Приведённые в табл. 2,3 результаты показывают, что с увеличением концентрации *трет*-бутилового спирта в реакционной смеси и снижением температуры процесса растёт стационарная степень восстановленности катализатора.

В ранее опубликованной работе [5] было установлено, что с повышением температуры процесса стационарная степень

восстановленности катализатора растёт (методика 1), что противоречит результатам, полученным по методике 3.

По методике 1 определяли кривые расхода кислорода на стадиях восстановления и окисления катализатора в зависимости от степени восстановленности катализатора. При пересечении этих кривых появляется возможность определить расход кислорода в режиме восстановления-окисления и стационарную степень восстановленности катализатора.

Характерной особенностью процесса окисления *трет*-бутилового спирта является то, что на катализаторе адсорбируется органический слой, причём можно полагать, что при восстановлении катализатора по методике 1 адсорбированное вещество менее окислено, чем при окислении реакционной смеси по методике 3.

Кроме того, с увеличением температуры восстановления катализатора и катализа растёт подвижность объёмного кислорода, что может оказывать

влияние на стационарную степень восстановленности катализатора.

Из табл. 2,3 видно, что с увеличением температуры уменьшается расход кислорода как на окисление катализатора, так и на окисление адсорбированного вещества, а их отношение заметно возрастает.

Полагаю, что методика 3 более приемлема для определения стационарной степени восстановленности катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бадебкина Е.М., Тюрин Ю.Н., Фрейдин Б.Г. Получение метакролеина на сложном оксидном катализаторе // Журн. прикладн. химии. 1986. Т.59. №8. С. 1822-1826.
2. Тюрин Ю.Н., Лебедева Е.М., Мансурова С.В. Окисление изобутилового спирта в метакролеин // Журн. прикладн. химии. 1988. Т.61. №11. С. 2487-2492.
3. 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.
4. Тюрин Ю.Н., Лебедева Е.М., Корчак В.Н. Кинетика парциального окисления *трет*-бутилового спирта на многокомпонентном катализаторе // Кинетика и катализ. 1988. Т.29. №2. С. 387-391.
5. Тюрин Ю.Н., Кочукова Е.В. Окисление *трет*-бутилового спирта на импульсной установке // Журн. прикладн. химии. 1992. Т.65. №2. С. 381-386.

Автор статьи:

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

УДК 552.57:54.02

Х.А. Исхаков, В.Н. Кочетков, В.П. Корнилова

САПРОПЕЛИТОВЫЕ УГЛИ - ЦЕННОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Разработка экономически приемлемых технологий получения жидкых моторных топлив и других высокоценных химических продуктов из углей является в настоящее время актуальной задачей, т.к. на ближайшее 50 лет следует иметь в виду значительное истощение месторождений нефти и природного газа.

В России глубокой химической переработке подвергаются каменные угли, пригодные для получения металлургического кокса. Что касается химических продуктов коксования, то в связи с быстрым развитием нефте-

химии эти продукты как сырье для химической промышленности временно отошли на второй план. Однако, в перспективе необходимо ожидать значительного оживления технологий глубокой переработки углей (особенно это касается бурых углей гумусового ряда, липто-биолитов и сапропелитов).

В этом плане внимание исследователей привлекает Барзасское месторождение сапропелитов в Кемеровской области.

Месторождение характеризуется образованием древнейших своеобразных углей девонского возраста, расположено на

северо-восточной окраине Кузнецкого бассейна вдоль реки Яя и ее правового притока реки Барзас; через месторождение проходит железная дорога Кемерово - Анжеро-Судженск.

Источником образования барзасских углей явились планктон и своеобразная водоросль - барзасская рогожка, поэтому угли отличаются неодинаковостью петрографического и химического состава. Различают листоватый, клареновидный, плотный, брекчиевидный угли, а также так называемый "кучерячик" - разновидность плойчатого угля.