

УДК 542.934.7:547.264

Ю. Н. Тюрин

ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТРЕТ- И ИЗОБУТИЛОВОГО СПИРТОВ В МЕТАКРОЛЕИН

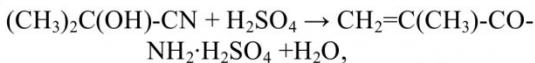
Введение

Метакролеин имеет практическое значение в основном для синтеза метакриловой кислоты – ценного мономера для производства полиметакрилатов. Эфир метакриловой кислоты (метилметакрилат) долгое время получали ацетонциангидрином методом.

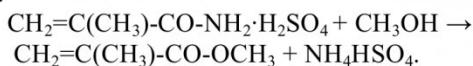
Вначале из ацетона и синильной кислоты получают ацетонциангидрин:



При обычном гидролизе ацетонциангидрина даёт α -оксизомасляную кислоту, но при обработке его 100%-ной серной кислотой – амид метакриловой кислоты:



который при добавлении метанола и воды превращается в метилметакрилат и гидросульфат аммония:



Способ многостадиен, токсичен, обладает большим расходом серной кислоты, которую приходится утилизировать в виде малоценного сульфата аммония.

В 60-х годах прошлого столетия сделана попытка осуществить жидкофазное окисление изобутилена в метакриловую кислоту смесью тетраоксида азота в азотной кислоте, где принимал участие автор [1, 2]. Стадии данного процесса:

- гомогенное окисление изобутилена указанной смесью при 10–15 °C в α -нитратоизомасляную кислоту;
- кислотный гидролиз α -нитратоизомасляной кислоты в α -оксизомасляную кислоту;
- выделение кристаллизацией и очистка α -оксизомасляной кислоты;
- каталитическая парофазная дегидратация α -оксизомасляной кислоты в метакриловую кислоту.

Этот процесс многостадиен, характеризуется большой энергоёмкостью при получении холода для первой стадии, большой коррозией аппаратуры и рядом других недостатков. Хотя выход метакриловой кислоты был около 75–80 %, но этот способ не нашел промышленного применения по экономическим соображениям.

Поэтому с конца 70-ых годов прошлого столетия в нашей стране и за рубежом ведутся интенсивные работы по созданию новых, более экономичных способов получения метакриловой кислоты и её эфиров на основе нефтехимического сы-

ря. Наиболее перспективным является катализитический способ окисления изобутилена кислородом воздуха [3, 4].

На кафедре технологии основного органического синтеза ГУ КузГТУ в течение ряда лет проводилась работа по подбору катализаторов для парциального окисления изобутилена и *трет*-бутилового спирта [5] и исследованию процессов окисления *трет*- и изобутилового спиртов в метакролеин [6–12].

Сообщения об исследовании процесса окисления *трет*-бутилового спирта в метакролеин на катализаторах неполного окисления изобутилена появились несколько позже работ по окислению самого изобутилена [13, 14].

Интерес к этому процессу вызван тем, что в сравнимых условиях суммарный выход непредельных кислородсодержащих продуктов был выше при окислении *трет*-бутилового спирта, чем при окислении изобутилена [15]. Кроме того, применение *трет*-бутилового спирта в процессе его окисления в метакролеин позволяет расширить сырьевую базу и снизить материальные и транспортные расходы.

Методика исследования

Исследование парциального окисления изобутилена, *трет*- и изобутилового спиртов в метакролеин проводилось 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 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. Система дозировки позволяла варьировать концентрации окисляемых веществ, паров воды и кислорода в циркуляционном контуре.

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 ана-

лизировали 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.

В качестве катализаторов окисления использовались три катализатора сложного состава, хорошо зарекомендовавших себя в процессах получения непредельных альдегидов.

Массивный катализатор ИХФ-38, состоящий из соединений кобальта, висмута, железа, молибдена, сурьмы и калия. Катализаторы ИХФ-41, близкий по составу к ИХФ-38, и ИК-9-4 были нанесёнными.

При работе на фракции катализатора 0,5–1 мм диффузионных осложнений не происходит.

Гомогенное окисление *трем*-бутилового спирта не наблюдалось вплоть до температуры 400 °C.

Механизм катализа окисления *трем*- и изобутилового спиртов в метакролеин был исследован в импульсной установке на катализаторе ИК-9-4. Импульсная установка состояла из узла подачи импульсов в реактор, реакторного узла и аналитической части.

Газ-носитель гелий из баллона подавали через шестиходовой кран в стеклянный реактор, помещенный в изотермическую печь, а затем в один из двух хроматографов.

Органические вещества анализировали на хроматографе ЛХМ-8МД с ионизационно-пламенным детектором, а кислород, азот, оксид и диоксид углерода – на хроматографе с детектором по теплопроводности.

Система шестиходовых кранов позволяла подавать в любой момент времени импульсы воздуха, восстановительной (*трем*-бутиловый спирт + гелий) и реакционной смеси (*трем*-бутиловый спирт + воздух).

Температуру реакции и концентрацию *трем*-бутилового спирта в импульсах изменяли в пределах 300–360 °C и 0,5–7,0 об. % соответственно. В импульсном режиме, так же как на проточно-циркуляционной установке, *трем*-бутиловый спирт легко дегидратируется в изобутилен, степень его превращения во всех случаях составляла 100 %. В связи с этим для оценки процесса окисления бралась степень превращения изобутилена, получающегося в результате дегидратации спирта.

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

Первая методика исследования реакций 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.

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 50 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.

Анализ результатов окисления *трем*-бутилового спирта и изобутилена

Сравнение путей образования метакролеина при окислении *трем*-бутилового спирта и изобутилена проводилось на одной и то же порции катализатора. Для этого было исследована зависимость степени их превращения и избирательности по метакролеину и оксидам углерода от времени контакта при 340 °C.

По этим данным получена зависимость избирательности по продуктам от степени превращения изобутилена.

трем-Бутиловый спирт легко дегидратируется в изобутилен и его степень превращения даже при малых временах контакта всегда была 100 %; в циркуляционном контуре *трем*-бутиловый спирт отсутствовал, в связи с этим нами бралась степень превращения изобутилена для оценки процесса окисления спирта.

Анализ полученных зависимостей избирательности по продуктам от степени превращения изобутилена показывает, что *трем*-бутиловый спирт быстро дегидратируется в изобутилен, а последний окисляется по последовательно-параллельной схеме: изобутилен окисляется параллельно в метакролеин и продукты полного окисления, а метакролеин доокисляется до оксидов углерода и воды.

Экстраполяция значений избирательности к нулевой степени превращения изобутилена даёт долю параллельно образующихся продуктов.

Таблица 1. Влияние концентрации паров воды на окисление *трем-бутилового спирта* при времени контакта 2,75 с и температуре 340 °C

Исходная концентрация, об. %				Степень превращения, %	Избирательность по продуктам, %	
трет- C_4H_9OH	H ₂ O	O ₂	N ₂		Метакролеин	Оксиды углерода
4,1	10	17,9	68,0	67,6	85,0	12,0
4,1	20	18,1	57,8	66,0	84,5	12,4
4,1	30	18,2	47,7	59,5	84,4	12,6
3,9	40	17,8	38,3	63,0	84,0	13,0

Эта доля составляет для метакролеина и продуктов глубокого окисления соответственно 0,96 и 0,03 при окислении *трем*-бутилового спирта, а при окислении изобутилена – 0,90 и 0,09.

Кроме указанных продуктов образуются ацетальдегид, ацетон и уксусная кислота, суммарная доля которых не превышает 0,03. С увеличением степени превращения изобутилена избирательность по метакролеину падает, а по продуктам глубокого окисления — растёт, что свидетельствует о доокислении метакролеина в оксиды углерода.

Результаты окисления *трем*-бутилового спирта в интервале температур 320–380 °С и составе исходной смеси, об. %: *трем*-бутиловый спирт – 2, пары воды – 15, кислород – 18 и азот – 65 показывают, что избирательность по метакролеину при невысоких степенях превращения (до 10%) практически не зависит от температуры и составляет около 94–95 %; с увеличением степени превращения избирательность по метакролеину падает, а по оксидам углерода соответственно растёт, тем резче, чем выше температура.

Для выбора условий получения метакролеина исследовано влияние паров воды и концентрации *трем-бутилового спирта* на избирательность процесса при разных температурах.

В табл. 1 представлены результаты по окислению *tert*-бутилового спирта при разном содержании паров воды в циркуляционном контуре, которые показывают, что они в исследуемом диапазоне от 10 до 40 об. % практически не влияют на процесс получения метакролеина.

Влияние концентрации *трет*-бутилового спирта на степень превращения и избирательность по продуктам исследовано при трёх температурах: 340, 360 и 380 °С. Полученные результаты свидетельствуют о том, что степень превращения и избирательность по метакролеину тем выше, чем ниже концентрация изобутилена в циркуляционном контуре. Влияние температуры на указанные величины тем больше, чем выше концентрация изобутилена.

Итак, в результате анализа полученных данных можно заключить:

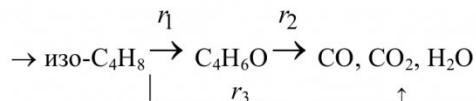
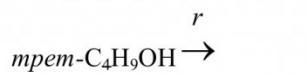
- при окислении *трет*-бутилового спирта избирательность по метакролеину и его выход выше, чем при окислении изобутилена;

- схема протекания процессов окисления *трет*-бутилового спирта и изобутилена идентична, не считая быстрой стадии дегидратации *трет*-бутилового спирта в изобутилен;
 - в обоих случаях концентрация паров воды слабо влияет на степень превращения окисляемого вещества и на избирательность по продуктам реакций;
 - высокая избирательность по метакролеину достигается при низкой концентрации окисляемого *трет*-бутилового спирта;
 - в обоих случаях температура влияет на степень превращения и избирательность по продуктам.

Исследование процесса окисления *трет*- бутилового спирта

Наиболее полно проведено исследование процесса окисления *трет*-бутилового спирта. Исследовано поведение катализатора в нестационарном и стационарном состоянии, получены данные по кинетике окисления *трет*-бутилового спирта в упомянутых условиях, установлен механизм процесса при окислении его на импульсной установке.

Продуктами окисления *трет*-бутилового спирта являются метакролеин и оксиды углерода. Дальнейшее изучение данного процесса на проточно-циркуляционной установке в интервале температур 320–380 °С подтвердило указанную схему превращения *трет*-бутилового спирта:



и позволило установить, что избирательность по продуктам при бесконечно малой степени превращения изобутилена практически не зависит от температуры реакции и составляет по метакролеину около 95 %. С увеличением степени превращения избирательность по метакролеину падает и тем сильнее, чем выше температура.

Для определения концентрационной зависимости скорости окисления *трет*-бутилового спирта, которая совпадает с общей скоростью расходования изобутилена, скоростей накопления

метакролеина и образования продуктов глубокого окисления, были проведены исследования процесса при температурах 340, 360 и 380 °C и разных концентрациях изобутилена и кислорода в контуре.

На рис. 1 приведены зависимости скорости расходования изобутилена при трёх температурах от его концентрации в контуре, из которых видно, что в области малых концентраций изобутилена (область 1, $p_{\text{ИБ}} < 0,3 \text{ ммоль/л}$) скорость пропорциональна концентрации изобутилена, а в областях больших значений (область 3, $p_{\text{ИБ}} > 0,8 \text{ ммоль/л}$) скорость не зависит от концентрации изобутилена.

$$r_{\text{ИБ}}, \text{ммоль/л}\cdot\text{с}$$

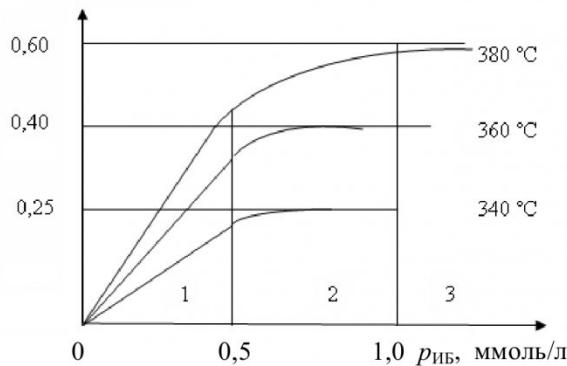


Рис. 1. Зависимость общей скорости расходования изобутилена от его текущей концентрации при окислении трет-бутилового спирта при температурах 340–380 °C

Кроме того, имеется переходная область (область 2), в которой порядок реакции по изобутилену лежит в интервале 0–1. Окисление трет-бутилового спирта при разных концентрациях (ммоль/л) изобутилена 0,1–1,5 и кислорода 3–36 показало независимость скорости расходования изобутилена в области 1 от концентрации кислорода, а в областях 2 и 3 порядок реакции по кислороду больше нуля.

Таким образом, в области 1 скорость окисления трет-бутилового спирта или расходования изобутилена описывается уравнение первого порядка $r_{\text{ИБ}(1)} = k_{\text{РИБ}}$. Константы скорости расходования изобутилена, рассчитанные методом наименьших квадратов, составили $0,63 \pm 0,04$, $0,87 \pm 0,04$ и $1,19 \pm 0,03 \text{ с}^{-1}$ при температурах 340, 360 и 380 °C соответственно. Из температурной зависимости константы скорости были рассчитаны значения энергии активации и предэкспоненциальногомножителя

$$\begin{aligned} r_{\text{ИБ}(1)} &= \\ &= \exp[\{10,066 \pm 0,654\} - \{6457 \pm 414\} / T] r_{\text{ИБ}} \end{aligned} \quad (1)$$

В области 3 порядок реакции по кислороду в интервале температур 340–380 °C близок 0,5 (рис. 2), а в переходной области 2 он изменяется от 0 до 0,5.

Тот факт, что общая скорость расходования изобутилена в области 1 зависит только от концентрации изобутилена, а в области 3 – только от концентрации кислорода, может свидетельствовать об окислительно-восстановительном механизме превращения трет-бутилового спирта в продукты окисления. Тогда лимитирующей стадией в области 1 может быть восстановление окисленных центров катализатора, а в области 3 – окисление восстановленных центров катализатора при условии равновесной адсорбции изобутилена и кислорода. При этом, по-видимому, имеет место диссоциативная адсорбция кислорода, поскольку порядок реакции по кислороду в этой области равен одной второй.

Более подробно был изучен процесс окисления трет-бутилового спирта в области 1. Согласно схеме превращений, изобутилен окисляется по параллельным реакциям в метакролеин и продукты глубокого окисления, а образующийся метакролеин доокисляется также в продукты глубокого окисления. Тогда скорость накопления метакролеина ($W_{\text{МА}}$) равна разности скоростей его образования (r_1) и расходования (r_2)

$$W_{\text{МА}} = r_1 - r_2, \quad (2)$$

а скорость окисления трет-бутилового спирта в продукты глубокого окисления ($W_{\text{ПГО}}$) равна сумме скоростей окисления изобутилена (r_3) и метакролеина (r_2) в эти продукты

$$W_{\text{ПГО}} = r_3 + r_2. \quad (3)$$

Окисление при разных концентрациях трет-бутилового спирта и кислорода и небольших степенях превращения изобутилена (15–20 %), когда

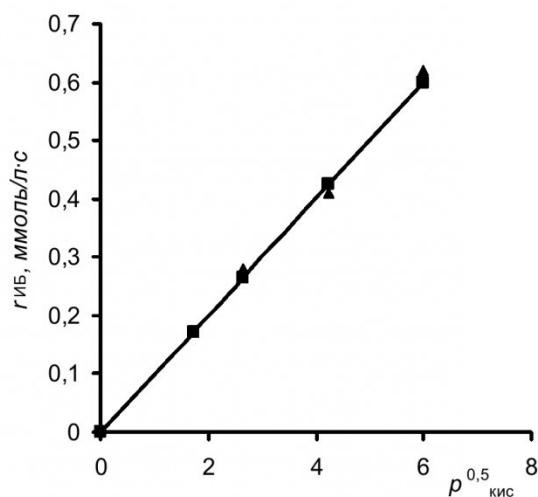


Рис. 2. Зависимость общей скорости расходования изобутилена при температуре 340 °C от концентраций кислорода, ммоль/л: 3, 7, 18 и 36

стадией доокисляется метакролеина можно пренебречь, что в области 1 скорости r_1 и r_3 , как и общая скорость расходования изобутилена, пропорциональны концентрации изобутилена и не

Таблица 2. Экспериментальные (мол. доля) и расчетные данные по окислению *трет*-бутилового спирта на нестационарно работающем катализаторе при разных температурах

320 °C			340 °C			360 °C			380 °C		
x	S _{MA}	k _{2/k}									
0,704	0,871	0,0383	0,524	0,884	0,0682	0,378	0,877	0,137	0,345	0,843	0,241
0,764	0,843	0,0392	0,641	0,841	0,0728	0,576	0,803	0,135	0,561	0,704	0,273
0,825	0,802	0,0392	0,810	0,706	0,0812	0,706	0,706	0,144	0,683	0,610	0,258
0,897	0,708	0,0393	0,883	0,595	0,0791	0,804	0,596	0,145	0,711	0,564	0,278

Таблица 3. Зависимость максимального выхода метакролеина и степени превращения от температуры

Температура, °C	Стационарное состояние			Нестационарное состояние		
	k _{2/k}	(y _{MA}) _{MAX}	x _{MAX}	k _{2/k}	(y _{MA}) _{MAX}	x _{MAX}
		мольная доля	мольная доля		мольная доля	мольная доля
260	0,0052	0,924	0,9947	0,0037	0,930	0,9964
280	0,0074	0,916	0,9923	0,0085	0,912	0,9918
300	0,0103	0,906	0,9902	0,0186	0,881	0,9828
320	0,0140	0,894	0,9868	0,0383	0,834	0,9664
340	0,0187	0,881	0,9827	0,0763	0,768	0,9383
360	0,0245	0,865	0,9777	0,1420	0,688	0,8972
380	0,0316	0,849	0,9718	0,2574	0,594	0,8392

зависят от концентрации кислорода

$$r_1 = k_1 p_{\text{ИБ}}, \quad (4)$$

$$r_3 = k_3 p_{\text{ИБ}}. \quad (5)$$

Скорость окисления метакролеина в оксидах углерода при трёх температурах, как показало исследование, пропорциональна концентрации метакролеина и не зависит в области 1 от концентрации кислорода, т.е.

$$r_2 = k_2 p_{\text{МА}}. \quad (6)$$

После подстановок в уравнения (2) и (3) соответствующих выражений $r_1 - r_3$ получаем:

$$W_{\text{МА}} = k_1 p_{\text{ИБ}} - k_2 p_{\text{МА}}, \quad (7)$$

$$W_{\text{ПГО}} = k_3 p_{\text{ИБ}} + k_2 p_{\text{МА}}, \quad (8)$$

$$\frac{W_{\text{МА}}}{p_{\text{МА}}} = k_1 \frac{p_{\text{ИБ}}}{p_{\text{МА}}} - k_2, \quad (9)$$

$$\frac{W_{\text{ПГО}}}{p_{\text{МА}}} = k_3 \frac{p_{\text{ИБ}}}{p_{\text{МА}}} + k_2. \quad (10)$$

Из экспериментальных данных, используя уравнения (9) и (10), были определены значения констант $k_1 - k_3$. Согласно предложенной схеме превращений, дифференциальная избирательность по метакролеину ($S_{\text{МА}}$) составит:

$$S_{\text{МА}} = \frac{W_{\text{МА}}}{r} = \frac{r_1 - r_2}{r} = \frac{dy_{\text{МА}}}{dx} = , \quad (11)$$

$$= 0,95 - \frac{k_2}{k} \Phi_{\text{МА}} \frac{x}{1-x} = 0,95 - \frac{k_2}{k} \frac{y_{\text{МА}}}{1-x}$$

где k – константа общей скорости окисления *трет*-бутилового спирта; $y_{\text{МА}}$ – выход метакролеина; $\Phi_{\text{МА}}$ – интегральная избирательность по

метакролеину; x – степень превращения изобутилена.

Из теории химических процессов известно [16], что реакции, в которых дифференциальная избирательность по целевому продукту падает с увеличением степени превращения, следует проводить в аппаратах, близких к модели реактора идеального вытеснения. Поэтому представлял интерес пересчёт данных, полученных в системе идеального смешения, на реактор идеального вытеснения.

Решив дифференциальное уравнение (11), получим зависимость выхода метакролеина от степени превращения в интегральном реакторе:

$$y_{\text{МА}} = \frac{0,95}{1 - k_2/k} [(1-x)^{k_2/k} - (1-x)]. \quad (12)$$

Анализ последнего уравнения показывает, что при изменении степени превращения от 0 до 1 выход метакролеина проходит через максимум, величина и положение которого с учетом начальной избирательности по целевому продукту зависит только от отношения констант скоростей k_2/k :

$$y_{\text{МА}_{\text{max}}} = 0,95 \left(\frac{k_2}{k} \right)^{\frac{k_2/k}{1-k_2/k}}, \quad (13)$$

$$x_{\text{max}} = 1 - \left(\frac{k_2}{k} \right)^{\frac{1}{1-k_2/k}}. \quad (14)$$

Как показывает анализ уравнения (13), выход метакролеина тем выше, чем меньше отношение констант k_2/k . В свою очередь указанное отноше-

ние констант зависит от температуры реакции и состояния катализатора. Наши исследования по парциальному окислению олефинов в непредельные альдегиды и кислоты [9, 17] свидетельствуют о том, что свежеприготовленные катализаторы, как правило, обладают повышенной активностью, но меньшей избирательностью по сравнению с катализаторами, которые были уже в работе. Не стал исключением и рассматриваемый в данной работе катализатор.

Из кривых, полученных при непрерывной работе катализатора в течение 210 ч, видно, что активность и селективность в первые 50 ч работы значительно изменяются. Так, избирательность по метакролеину за 30 ч работы катализатора увеличилась с 60 до 94 %, а константа скорости за 50 ч уменьшилась более чем в 3 раза. После 100 ч работы свойства катализатора заметно не меняются, это состояние катализатора принято за стационарное. Чтобы оценить выход метакролеина в реакторе идеального вытеснения на стационарно и нестационарно работающих катализаторах, необходимо знать, как это следует из уравнений (12) и (13), отношение констант скоростей k_2/k . Для стационарно работающего катализатора это отношение рассчитано из констант k и k_2 , полученных при изучении кинетики окисления трет-бутилового спирта [8] и метакролеина при разных температурах (рис. 1), и может быть описано следующим уравнением:

$$k_2/k = 95 \exp(-5230/T). \quad (15)$$

Для нестационарно работающего катализатора (предварительное время работы 14 ч) время проведения эксперимента на одном образце было ограничено до 6 ч. Поэтому с целью уменьшения числа опытов для определения k_2/k было использовано следующее уравнение:

$$k_2/k = \left(\frac{0,95}{S_{MA}} - 1 \right) \left(\frac{1-x}{x} \right), \quad (16)$$

полученное из уравнения (11) с учетом того, что в проточно-циркуляционной установке интегральная и дифференциальная избирательности равны. Экспериментальные и расчетные данные по окислению трет-бутилового спирта на нестационарно работающем катализаторе представлены в табл. 2. Средние арифметические значения отношений констант при 320, 340, 360 и 380 °C составили соответственно 0,039, 0,075, 0,140 и 0,262. Обработка последних позволила выразить отношение констант скоростей как функцию температуры в следующем виде:

$$k_2/k = 3,9 \cdot 10^7 \exp(-12300/T). \quad (17)$$

По уравнениям (13) и (14) с учетом уравнений (15) и (17) рассчитаны $(y_{MA})_{MAX}$ и x_{MAX} при разных температурах. Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что максимальный выход метакролеина и степень превращения, при которой он достигается, на стационарно ра-

ботающем катализаторе слабо зависят от температуры. Напротив, в случае нестационарного состояния катализатора температура существенно влияет на выход метакролеина. Так, если при низких температурах 260–280 °C максимальный выход метакролеина на обоих образцах катализатора совпадает, то при 360–380 °C он значительно ниже на нестационарном катализаторе.

Полученные результаты показывают, что в промышленных условиях предварительную работу катализатора целесообразно начинать при температуре 300 °C, чтобы иметь достаточно высокий выход метакролеина и не увеличивать заметно времени его предварительной работы. Затем постепенно в течение 90 ч довести температуру до 340 °C.

При изучении кинетики окисления трет-бутилового спирта было предположено, что процесс протекает по окислительно-восстановительному механизму. В рамках дальнейшего изучения механизма этой реакции проведено исследование в импульсной установке, позволяющей провести катализ (окисление трет-бутилового спирта кислородом воздуха) и отдельных стадий этого процесса: восстановление (окисление спирта кислородом катализатора) и окисление (окисление восстановленного катализатора кислородом воздуха) на катализаторе ИК-9-4.

При подаче импульсов реакционной смеси с концентрацией трет-бутилового спирта 2,09 об. % при 340 °C степень превращения и избирательности по продуктам зависят от количества импульсов.

С увеличением количества импульсов, поданных в реактор, избирательность по метакролеину

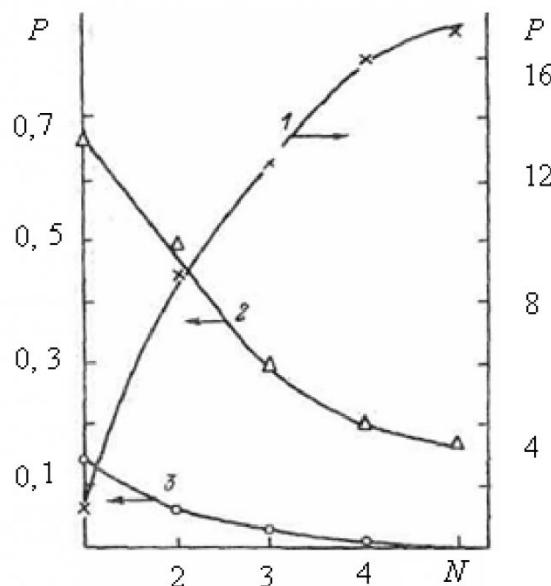


Рис. 3. Зависимость концентрации P (об. %) от количества импульсов воздуха N при окислении катализатора, восстановленного трет-бутиловым спиртом при 340 °C.
1 – O_2 , 2 – CO_2 , 3 – CO .

растет, по продуктам глубокого окисления заметно падает, а степень превращения остается практически постоянной. Значительный разбаланс по углеродсодержащим продуктам в каждом импульсе можно объяснить прочной адсорбцией вещества на катализаторе, поэтому избирательность по адсорбированному веществу определяли как разность между единицей и суммой избирательностей по метакролеину и продуктам глубокого окисления.

То, что на катализаторе адсорбируется некоторое количество вещества, подтверждено наличием углеродсодержащих продуктов на выходе из реактора при подаче импульсов воздуха на восстановленный катализатор (рис. 3).

Для выяснения влияния концентрации *трет*-бутилового спирта в импульсе восстановительной смеси и температуры на процесс восстановления катализатора проведены исследования при 340 и 360 °С и разных концентрациях спирта: 2–6,5 и 1–7,0 об. % соответственно, а также при постоянной концентрации *трет*-бутилового спирта около 2 об. % и температурах 300, 320, 340 и 360 °С.

На рис. 4 приведены зависимости степени превращения *трет*-бутилового спирта и восстановления поверхности катализатора при 340 °С и различной концентрации *трет*-бутилового спирта в восстановительной смеси от количества импульсов.

Степень восстановления поверхности катализатора рассчитывали как отношение количества кислорода катализатора (мл), вступившего в реак-

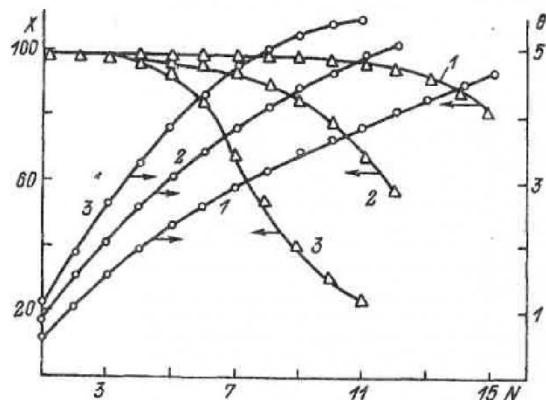


Рис. 4. Зависимость степени превращения x (%) и степени восстановления поверхности катализатора θ (% монослоя) от количества импульсов восстановительной смеси N при 340 °С. Концентрация *трет*-бутилового спирта в импульсе (об. %): 1 – 3,37, 2 – 4,12, 3 – 6,45.

цию окисления, к объему кислорода, покрывающему при адсорбции 1 м² поверхности (0,238 мл) [18], и к общей поверхности загруженного в реактор катализатора, умноженное на 100 %. Из рис. 4 видно, что чем выше концентрация *трет*-бутилового спирта в импульсе восстановительной смеси, тем сильнее падает степень превращения и возрастает степень восстановления поверхности

катализатора в зависимости от количества импульсов. То же наблюдается при восстановлении катализатора при 360 °С и различной концентрации *трет*-бутилового спирта. Аналогичные зависимости получены при восстановлении катализатора *трет*-бутиловым спиртом при разных температурах.

С увеличением количества импульсов восстановительной смеси степень превращения падает тем резче, чем ниже температура, а степень восстановления поверхности катализатора тем больше, чем выше температура процесса.

Итак, процесс восстановления катализатора *трет*-бутиловым спиртом показал, что кислород катализатора участвует в реакции окисления спирта, а продукты реакции не отличаются от продуктов, полученных при окислении *трет*-бутилового спирта кислородом воздуха на проточно-циркуляционной установке.

Однако характер участия кислорода в реакции различен и зависит от количества импульсов восстановительной смеси. Так, в первых импульсах протекает в большей мере реакция глубокого окисления с участием энергетически слабо связанных кислорода, но по мере его удаления с поверхности катализатора, т.е. с увеличением степени восстановления поверхности катализатора, направление реакции изменяется в сторону селективного окисления.

Характерно, что 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 в газовой фазе, реакция протекает только за счет кислорода катализатора (рис. 5, кривая 2). По мере увеличения количества импульсов общий расход кислорода на реакцию практически не изменяется (кривая 1), но увеличивается в общем расходе доля кислорода газовой смеси (кривая 3).

Таблица 4. Окисление *трет*-бутилового спирта в импульсном режиме при 340 °С и разной степени восстановления поверхности катализатора

№ *	θ (% монослоя)	Катализ, %			
		x	S_{MA}	S_{CO_2}	S_{CO}
0	0	100	55,9	22,5	21,7
3	1,6	100	70,1	18,1	11,9
5	2,4	100	77,5	12,7	9,8
10	3,8	78,3	80,3	12,1	7,6
15	4,7	65,9	82,1	11,3	6,7

* номер импульса восстановительной смеси

Очевидно, что в проточном режиме работы стационарное состояние катализатора достигается в том случае, когда расход кислорода газовой смеси равен общему расходу кислорода, при этом, если процесс описывается окислительно-

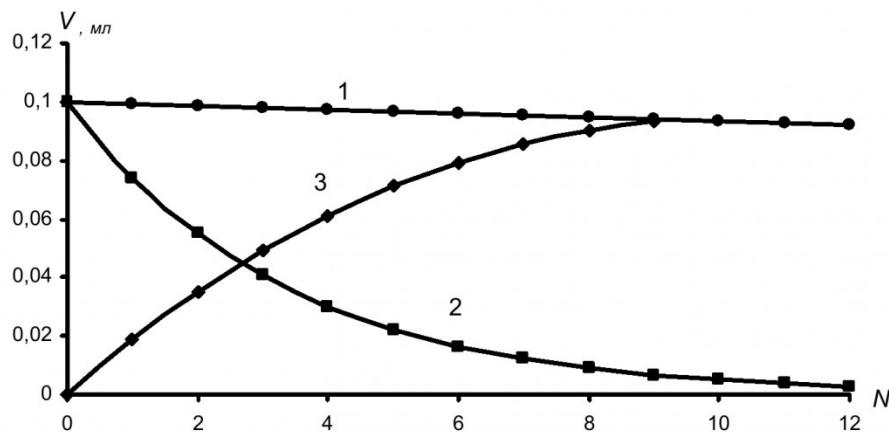


Рис. 5. Зависимость расхода кислорода (V , мл) при окислении трет-бутилового спирта в нестационарных условиях от количества импульсов реакционной смеси N при 340°C . Расход кислорода: 1 – общий, 2 – с поверхности катализатора, 3 – из газовой фазы.

восстановительным механизмом, надо полагать, что кислород газовой фазы участвует в реакции за счет попаременного окисления восстанавливаемой трет-бутиловым спиртом поверхности.

Отсюда следует, что стационарное состояние селективного катализатора должно быть восстановленным.

О влиянии степени восстановления поверхности катализатора на процесс окисления трет-бутилового спирта свидетельствуют результаты, приведённые в табл. 4.

Исследование выполнено по следующему циклу: подача на катализатор определённого числа импульсов восстановительной смеси, после чего ввод одного импульса реакционной смеси с анализом продуктов на одном хроматографе, затем подъём температуры до 360°C и обработка катализатора 50 импульсами воздуха, добиваясь исходного окисленного состояния катализатора, затем снижение температуры до рабочей, подача такого же, как в первом случае, количества импульсов восстановительной смеси, после чего ввод одного импульса реакционной смеси с анализом продуктов на другом хроматографе. Как видно из приведённых результатов, с повышением степени восстановления поверхности катализатора уменьшается степень превращения изобутилена

на и избирательность по продуктам глубокого окисления, а избирательность по метакролеину растёт.

Следует отметить, что в режиме «катализ» отсутствовал разбаланс по углероду, а избирательность по метакролеину выше таковой в режиме «восстановление» фактически на величину, характеризующую прочную адсорбцию вещества

. Следовательно, при подаче импульса реакционной смеси на восстановленный катализатор глубокого окисления адсорбированного вещества не происходит, как в случае подачи импульса воздуха (рис. 3).

Известно, что ассоциативный механизм реакции окисления отличается от окислительно-восстановительного тем, что в первом случае скорость или расход кислорода при катализе выше таковых при восстановлении и окислении катализатора, а во втором – они должны совпадать.

Для установления механизма окисления трет-бутилового спирта определен расход кислорода при катализе и отдельно при восстановлении и окислении катализатора при 360°C и различной концентрации спирта в импульсах, а также при концентрациях трет-бутилового спирта около 2 об. % и температурах 300, 320, 340 и 360°C . Кривые расхода кислорода на стадиях восстановления

Таблица 5. Влияние концентрации паров воды на окисление изобутилового спирта на катализаторе ИХФ-41 при времени контакта 1,95 с и температуре 300°C

Исходная концентрация, об. %			Степень превращения, % C	Избирательность по продуктам, %		
	изо- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	H_2O		изо- C_4H_8	Метакролеин	Оксиды углерода
1,8	2	96,2	88,3	38,4	40,3	21,4
1,8	5	93,2	87,9	37,0	39,6	23,4
1,7	15	83,3	88,2	34,2	43,6	22,2
1,9	40	58,1	91,9	29,8	43,9	26,3
1/8	40	58,2	92,0	30,8	42,7	26,5

и окисления в зависимости от степени восстановления поверхности катализатора при их пересечении дают возможность определить расход кислорода в режиме «восстановление – окисление» и сравнить его с расходом кислорода в режиме «катализ» при степени восстановления поверхности катализатора, отвечающей точке пересечения указанных кривых.

Исследование показало, что расход кислорода в указанных режимах в пределах точности эксперимента совпадает, что может свидетельствовать об окислительно-восстановительном механизме окисления *трем*-бутилового спирта, а от температуры и концентрации *трем*-бутилового спирта зависят как максимальная, так и стационарная степени восстановления поверхности катализатора.

В результате исследования процесса окисления *трем*-бутилового спирта было установлено:

- скорость расходования изобутилена при окислении *трем*-бутилового спирта зависит от его концентрации в контуре, определены три области протекания реакции, описываемые различными кинетическими уравнениями;

- схема протекания процесса не зависимо от области протекания одна и та же: *трем*-бутиловый спирт быстро дегидратируется в изобутилен, который окисляется по последовательно-параллельной схеме: изобутилен окисляется параллельно в метакролеин и продукты глубокого окисления, а метакролеин доокисляется до оксидов углерода и воды;

- катализатор, не бывший в работе, – не стационарен, стационарное состояние катализатора устанавливается в зависимости от температуры после 50–100 ч работы;

- процесс окисления *трем*-бутилового спирта следует проводить в интегральном реакторе, близком по структуре потока реакционной смеси к реактору идеального вытеснения, при этом выход метакролеина заметно повышается;

- процесс окисления *трем*-бутилового спирта протекает по окислительно-восстановительному механизму, при этом наблюдается на поверхности катализатора 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 спирта, а продукты, получаемые в импульсной установке, не отличаются от тех, которые получены при окислении спирта на проточно-циркуляционной установке;

- максимальная и стационарная степени восстановления поверхности катализатора зависят как от температуры, так и от концентрациям *трем*-бутилового спирта в импульсе.

Исследование процесса окисления изобутилового спирта

Метакролеин можно получать при катализическом окислении изобутилового спирта [19], так как в условиях реакции спирт дегидратируется в изобутилен. Следует отметить, что дегидратация изобутилового спирта идет значительно труднее, чем *трем*-бутилового спирта, и это обстоятельство может оказывать влияние на процесс получения метакролеина. 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 [20], то есть второе направление вполне реально.

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

Из сравнения результатов, полученных при окислении в одинаковых условиях *трем*- и изобутилового спиртов на железотеллурмолибденоксидном катализаторе [19], следует, что избирательность по метакролеину при окислении изобутилового спирта на 15–20 % ниже, чем при окислении *трем*-бутилового спирта, но с увеличением концентрации спирта она растет, тогда как при окислении *трем*-бутилового спирта избирательность падает.

Методика исследование процесса окисления изобутилового спирта аналогична исследованию окисления *трем*-бутилового спирта в метакролеин на трех катализаторах сложного состава: ИХФ-38, ИХФ-41 и ИК-9-4. В отличие от *трем*-бутилового спирта гомогенное окисление изобутилового спирта наблюдалось при более низких температурах. Так, при температуре 300 °C и времени пребывания реакционной смеси в пустом реакторе 1 с степень превращения изобутилового спирта составила 11,8 %. В тех случаях, когда время контакта было небольшим (0,003–0,01 с), а время пребывания в реакторе составляло 0,3–1 с, для оценки каталитических свойств образцов из общих результатов вычитали долю гомогенного окисления. При окислении *трем*-бутилового спирта на катализаторе ИХФ-38 пары воды практически не влияют на процесс получения метакролеина. Что касается процесса окисления изобутилового спирта в метакролеин, то для него влия-

ние паров воды не исследовалось.

В табл. 5 представлены результаты по окислению изобутилового спирта на катализаторе ИХФ-41 при разном содержании паров воды в циркуляционном контуре, которые показывают, что с увеличением концентрации паров воды от 2 до 40 % степень превращения и избирательности по метакролеину и оксидам углерода незначительно растут, а избирательность по изобутилену падает. При окислении изобутилового спирта на катализаторах ИХФ-38 и ИК-9-4 получены аналогичные зависимости.

Для установления путей образования продуктов при окислении изобутилового спирта была исследована зависимость степени превращения и избирательности по продуктам от времени контакта. По этим данным получены зависимости избирательности по продуктам от степени превращения изобутилового спирта (рис. 6).

Анализ представленных на рис. 6 зависимостей показывает, что окисление изобутилового

доокисляется в условиях реакции в оксиды углерода.

С увеличением степени превращения избирательность по изобутилену падает, по метакролеину проходит через максимум, а по продуктам глубокого окисления интенсивно растёт при степенях превращения более 60 %.

Это может свидетельствовать об окислении изобутилена в метакролеин и оксиды углерода и доокислении метакролеина в продукты глубокого окисления.

Этот вывод подтверждается схемой превращения *трем-бутилового спирта* на катализаторе ИХФ-38 [6].

При высоких степенях превращения на всех катализаторах образуется некоторое количество метакриловой и уксусной кислот, которые, по-видимому, получаются из метакролеина и доокисляются в продукты глубокого окисления.

Полученные результаты позволяют предположить в общем виде возможную схему превра-

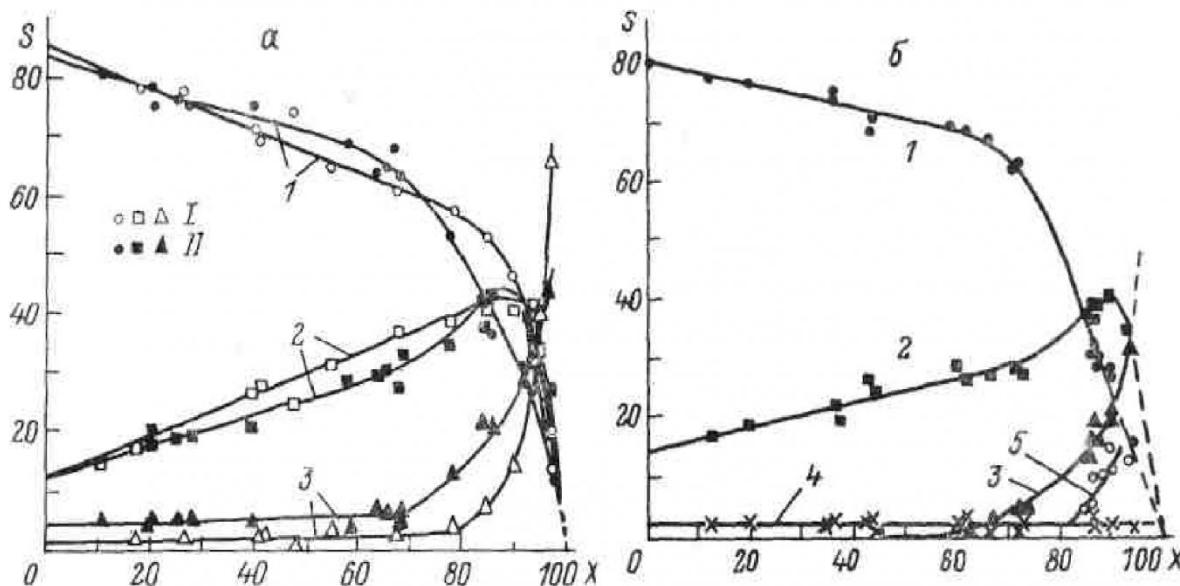
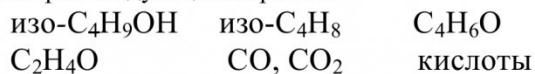


Рис. 6. Зависимость избирательности S (%) от степени превращения x (%) при окислении изобутилового спирта на катализаторах ИХФ-38 при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (I), ИХФ-41 при $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ (II) (а) и ИК-9-4 при $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б). Избирательность: 1 – изобутилен; 2 – метакролеин; 3 – оксиды углерода; 4 – ацетальдегид; 5 – уксусная кислота.

спирта включает ряд последовательных и параллельных стадий. Состав и доля параллельно образующихся из изобутилового спирта продуктов зависят от природы катализатора. Так, при окислении на катализаторах ИХФ-38 и ИХФ-41 эта доля для изобутилена, метакролеина и продуктов глубокого окисления соответственно составляет 85,5 и 82,0, 12,5 и 12,5, 1,5 и 4,0 % (рис. 6, а), а на катализаторе ИК-9-4 – 81,0, 14,5 и 0 % (рис. 6, б). В последнем случае параллельно образуется ацетальдегид в количестве до 2,5 %. По-видимому, ацетальдегид в небольшом количестве образуется на всех катализаторах по схеме: изобутиловый спирт \rightarrow изомасляный альдегид \rightarrow ацетальдегид и

щеница изобутилового спирта на изученных катализаторах следующим образом:



Влияние концентрации изобутилового спирта на степень превращения и избирательность по продуктам исследовано при четырех температурах: 300, 320, 340 и $360\text{ }^{\circ}\text{C}$. Анализ полученных данных позволяет установить, что с повышением температуры реакции независимо от природы катализатора растут степень превращения изобутилового спирта и избирательность по продуктам глубокого окисления, а избирательность по изобу-

тилену и метакролеину падает; с повышением концентрации изобутилового спирта наблюдается обратная тенденция: падает степень превращения и избирательность по CO , CO_2 и растет избирательность по промежуточным продуктам. Таким образом, полученные результаты подтверждают вывод о том, что с повышением концентрации изобутилового спирта увеличивается избирательность по метакролеину [14].

Для сравнения процессов окисления *трет*- и изобутилового спиртов в одинаковых условиях было исследовано влияние концентрации спирта или смеси спиртов на скорости их окисления и накопления метакролеина при разных температурах.

Полученные зависимости скоростей при окислении спиртов на катализаторе ИХФ-41, температурах 300 и 340 °C показывают, что при небольших концентрациях спирта в исходной смеси (до 1 ммоль/л) эти скорости пропорциональны концентрации окисляемого вещества.

В этой области концентраций скорости окисления слабо зависят как от природы окисляемого спирта, так и от температуры. При окислении смеси *трет*- и изобутилового спиртов в мольном соотношении 1 : 1 получены промежуточные результаты.

Это может свидетельствовать о независимости процессов окисления *трет*- и изобутилового спиртов друг от друга.

Скорости накопления метакролеина в большей степени, чем скорости окисления, зависят от природы спирта и температуры, причем с ростом температуры в области невысоких концентра-

ций спирта эти скорости падают.

Таким образом, окисление в метакролеин изобутилового спирта при невысоких его концентрациях является менее эффективным процессом, чем окисление *трет*-бутилового спирта.

Исследование кинетики окисления изобутилового спирта позволило установить константы скоростей отдельных стадий в интервале температур 300–380 °C.

Выход основных продуктов в интегральном реакторе в зависимости от степени превращения изобутилового спирта можно определить по следующим уравнениям:

$$y_{\text{ИБ}} = c(z - z^a), \quad (18)$$

$$y_{\text{МА}} = (f - d)z + dz^a - fz^b, \quad (19)$$

$$y_{\text{ПГО}} = f(z^b - 1) - e(z^a - 1) + hx, \quad (20)$$

где k_1 – константа скорости дегидратации изобутилового спирта в изобутилен; k_2 , k_3 – константы скорости окисления изобутилового спирта в метакролеин и продукты глубокого окисления; k_4 , k_5 – константы скорости окисления изобутилена в продукты глубокого окисления и метакролеин; k_6 – константа скорости окисления метакролеина в продукты глубокого окисления; $k = k_1 + k_2 + k_3$ – общая константа скорости расходования изобутилового спирта в продукты по параллельным реакциям; $z = 1 - x$; $a = (k_4 + k_5) / k$; $b = k_6 / k$; $c = k_1 / (k_4 + k_5 - k)$; $d = k_1 k_5 / [(k_4 + k_5 - k)(k_4 + k_5 - k_6)]$; $e = (k_6 d - k_4 c) / (k_4 + k_5)$; $f = [k_1 k_5 + k_2(k_4 + k_5 - k_6)] / [(k_6 - k)(k_4 + k_5 - k_6)]$.

Таблица 6. Выход продуктов (мольная доля) окисления изобутилового спирта в РИС и РИВ при температуре 380 °C

x	Дифференциальный реактор (РИС)			Интегральный реактор (РИВ)		
	$y_{\text{ИБ}}$	$y_{\text{МА}}$	$y_{\text{ПГО}}$	$y_{\text{ИБ}}$	$y_{\text{МА}}$	$y_{\text{ПГО}}$
0	0	0	0	0	0	0
0,1	0,0784	0,0114	0,0102	0,0798	0,0101	0,0101
0,5	0,3076	0,1231	0,0732	0,3595	0,0851	0,0554
0,7	0,3255	0,2297	0,1507	0,4541	0,1596	0,0862
0,95	0,1090	0,2228	0,6275	0,3983	0,3695	0,1822
0,99	0,0246	0,0665	0,9089	0,2618	0,4548	0,2734
0,999	0,0025	0,0074	0,9990	0,1299	0,4634	0,4057
0,9999	0,0003	0,0007	0,9991	0,0627	0,4112	0,5260

Таблица 7. Зависимость максимального выхода метакролеина и степени превращения от температуры при окислении изобутилового спирта в РИС и РИВ

$t, ^\circ\text{C}$	Дифференциальный реактор (РИС)		Интегральный реактор (РИВ)	
	$(y_{\text{МА}})_{\text{MAX}}$	x_{MAX}	$(y_{\text{МА}})_{\text{MAX}}$	x_{MAX}
	мольная доля	мольная доля	мольная доля	мольная доля
320	0,414	0,925	0,595	0,99999
340	0,373	0,919	0,552	0,99989
360	0,336	0,882	0,511	0,99928
380	0,301	0,861	0,471	0,99723

$k_6]$; $h = [k_3 + k_6c + k_6(k_2 + k_5c)/k(k_6 - k)]$.

Выходы изобутилена и метакролеина, как следует из уравнений (18) и (19), равны нулю при степенях превращения изобутилового спирта, равных 0 и 1, и достигают максимальных значений при соответствующих степенях превращения, а выход продуктов глубокого окисления непрерывно растёт от 0 до 1 при увеличении степени превращения от 0 до 1. В табл. 6 приведены результаты расчёта выходов всех продуктов окисления изобутилового спирта при разных степенях превращения в дифференциальном (РИС) и интегральном (РИВ) реакторах.

Расчёты показывают, что независимо от типа реактора повышение температуры приводит к снижению выходов изобутилена и метакролеина и повышению выхода продуктов глубокого окисления. С другой стороны, при всех температурах переход от РИС к РИВ увеличивает максимальные выходы изобутилена и метакролеина. Следовательно, для повышения выхода метакролеина как целевого продукта следует проводить процесс окисления изобутилового спирта в реакторе идеального вытеснения при более низких температурах.

В табл. 7 представлены результаты расчёта максимального выхода метакролеина и степени превращения, при которых достигается максимум, от температуры при проведении процесса окисления изобутилового спирта в РИС и РИВ.

Данные табл. 7 показывают, что максимальный выход метакролеина при окислении изобутилового спирта в РИВ при всех температурах на 17–18 % выше такового в РИС. Таким образом, проведение процесса окисления изобутилового спирта в интегральном реакторе, близком по модели к реактору идеального вытеснения, при температурах не выше 330 °C и степени превращения

около 100 % приведёт к значительному увеличению выхода метакролеина.

Некоторые особенности окисления *трет*- и изобутилового спиртов в метакролеин

Итак, существуют определенные различия в процессах окисления изобутилена, *трет*- и изобутилового спиртов в метакролеин. Эти различия особенно заметны при окислении указанных спиртов, но отсутствие достаточной информации не позволяет сделать правильный вывод о причинах этих различий.

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.

При окислении *трет*- и изобутилового спиртов на Fe-Te-Mo-O катализаторе в одинаковых условиях избирательность по метакролеину при окислении изобутилового спирта была ниже, чем при окислении *трет*-бутилового спирта, но с увеличением концентрации спирта она растёт, тогда как при окислении *трет*-бутилового спирта она падает.

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

Таблица 8. Окисление *трет*- и изобутилового спиртов воздухом на катализаторе

<i>t</i> , °C	Окисление <i>трет</i> -бутилового спирта			Окисление изобутилового спирта		
	<i>c</i> _{ИБ}	<i>r</i> _{ок}	<i>r</i> _{МА}	<i>c</i> _{ИБ}	<i>r</i> _{ок}	<i>r</i> _{МА}
300	0,03	0,07	0,064	0,03	0,025	0,02
320	0,03	0,15	0,13	0,03	0,03	0,023
340	0,05	0,30	0,24	0,05	0,06	0,045

Примечание. *c*_{ИБ}, *r*_{ок}, *r*_{МА} – концентрация изобутилена (ммоль/л) и скорости окисления спиртов и получения метакролеина (ммоль/л·с).

Таблица 9. Параметры реакций окисления *трет*- и изобутилового спиртов кислородом воздуха на двух катализаторах

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

дегидратация исходного спирта и окисление изобутилена в метакролеин.

Очевидно, что окисление *трем*-бутилового спирта может идти только по металлической группе независимо от того, находится ли окисляемое вещество в виде *трем*-бутилового спирта, изобутилена, *трем*-бутилкатаиона или иной промежуточной адсорбированной частицы. Поскольку *трем*-бутиловый спирт довольно легко дегидратируется в изобутилен при более низких температурах, чем окисление метильной группы (на исследованных катализаторах полная дегидратация *трем*-бутилового спирта протекает при температурах 150–200 °C), то первое направление маловероятно.

Итак, имеющиеся данные и теоретические соображения позволяют сделать вывод, что основным направлением при окислении *трем*- и изобутилового спиртов является их дегидратация в изобутилен и окисление его или каких-то других промежуточных адсорбированных частиц в метакролеин.

Если стадия дегидратации *трем*- 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 *трем*-бутилового спирта, что не подтверждается результатами по окислению этих спиртов на катализаторе (табл. 8).

Кинетические исследования проводили в проточно-циркуляционной установке при температурах 280–360 °C. При окислении изобутилового спирта возможно его гомогенное окисление, кото-

рое 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 *трем*- и изобутилового спиртов и их доверительные интервалы.

Полученные константы скоростей показывают, во-первых, что активность катализатора № 2, выше активности катализатора № 1 при окислении *трем*-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 *трем*-бутилового спирта. Различие в скоростях окисления указанных спиртов увеличивается с повышением температуры, что свидетельствует о разных значениях энергий активации этих процессов на одном и том же катализаторе.

В табл. 9 приведены параметры реакций окисления *трем*- и изобутилового спиртов на двух катализаторах.

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

В табл. 10 и 11 представлены результаты по

Таблица 10. Окисление *трем*-бутилового спирта (ТБС) 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	0,057
2,22	4,20	1,35	0,085	0,083
3,28	5,05	1,60	0,142	0,136

Таблица 11. Окисление изобутилового спирта (ИБС) 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

окислению *трем-* и изобутилового спиртов в импульсной установке при разных концентрациях окисляемого спирта и температуре 360 °C.

Из табл. 10, 11 видно, что при одинаковой концентрации спиртов максимальная и стационарная степени восстановления поверхности катализаторов меньше при окислении изобутилового спирта.

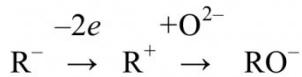
Многочисленные кинетические, структурные и спектроскопические исследования сформировали представление о том, что катализатор селективного окисления должен осуществлять: хемосорбцию олефина, отщепление *α*-Н, внедрение кислорода и редокс-пары.

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 , Sn , Zn и др. [21].

По мнению Соколовского В. Д. [22], первичная активация С–Н связи происходит при взаимодействии с кислотно-основной парой поверхности.

При этом в качестве электрофила (E^+) может выступать катион металла, а в качестве нуклеофилы (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 редокспары, потенциал восстановления которой больше соответствующего потенциала элемента. С другой стороны редокс-элемент является центром восстановления атмосферного кислорода.

Дегидратация *трем*-бутилового спирта при его окислении в метакролеин протекает легко, в этом случае лимитирующей стадией процесса окисления является активация С–Н связи в метильной группе. Полученные значения энергий активации на двух катализаторах (табл. 9) близки к наблюдаемой энергии активации аллильного окисления пропилена [23].

Дегидратация изобутилового спирта проходит труднее, чем дегидратация *трем*-бутилового спирта.

Энергия активации дегидратации изобутилового спирта примерно в 2–6 раза выше таковой для дегидратации *трем*-бутилового спирта на разных катализаторах, причём карбкатион $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2^+$ изомеризуется в более устойчивый карбкатион $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$.

Установлено, что в стадии дегидратации, изомеризации и активации С–Н связи участвуют разные по силе кислотно-основные пары. По мнению Танабе К. [24], 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. 10 и 11), а кислород катализатора увеличивает кислотность центров, то в катализаторе в зависимости от состава реакционной смеси и температуры содержатся кислотные центры разной силы.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леонтьев, Я. А., Уставщикова Б. Ф., Тюрин Ю. Н., Фролов А. Ф., Морозов Л. А. Разделение смесей в синтезе α -оксиизомасляной кислоты // Учёные записки ЯТИ «Химия и химическая технология». Ярославль, 1970. – С. 81–89.
2. Тюрин, Ю. Н., Леонтьев Я. А., Морозов Л. А. Термический анализ систем α -оксиизомасляная кислоты – вода (α -ОИК – вода) и α -оксиизомасляная кислоты – метакриловая кислота (α -ОИК – МАК) // Журн. приклад. химии, 1969. – № 10. – С. 2303–2306.
3. Марголис, Л. Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1977. – 328 с.
4. Важина, Т. Г., Корчак В. Н., Тимошенко В. И., Крылов О. В., Слинько М. Г. Кинетические закономерности окисления изобутилена на висмуткобальтжелезомолибденовом катализаторе // Кинетика и катализ, 1985. – Т.26. – № 6. – С. 1378–1386.

5. Тюрин, Ю. Н. Модификация катализатора окисления *трет*-бутилового спирта в метакролеин // Вестн. Кузбасского гос. тех. унив. 2005. – № 1. – С. 70–73.
6. Бадебкина, Е. М., Тюрин Ю. Н., Фрейдин Б. Г. Получение метакролеина на сложном оксидном катализаторе // Журн. приклад. химии, 1986. – № 8. – С. 1822–1825.
7. Бадебкина, Е. М., Тюрин Ю. Н. Кинетика каталитического окисления *трет*-бутилового спирта // Материалы молодых учёных хим. фак. МГУ. М. 25–28 января 1986 г. / Деп. В ВИНИТИ АН СССР № 7574–В86. Опубл. в деп. научн. Работах, 1987. – № 6. – С. 135–138.
8. 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.
9. Тюрин, Ю. Н., Лебедева Е. М., Корчак В. Н. Парциальное окисление *трет*-бутилового спирта в метакролеин // Журн. приклад. химии, 1989. – № 1. – С. 118–122.
10. Тюрин, Ю. Н. Исследование процесса окисления изобутилового спирта в метакролеин // Вестн. Кузбасского гос. тех. унив. 1999. – № 2. – С. 88–91.
11. Тюрин, Ю. Н., Кочукова Е. В. Окисление *трет*-бутилового спирта на импульсной установке // Журн. приклад. химии, 1992. – № 2. – С. 381–386.
12. Тюрин, Ю. Н. Некоторые особенности окисления *трет*- и изобутилового спиртов в метакролеин // Вестн. Кузбасского гос. тех. унив., 2006. – № 3. – С. 101–104.
13. Macho, V., Kavala M., Matuskova M., Polievke M. // Chem. Prum. – № 11. – Р. 575–578.
14. Кожарский, В. А., Жизневский В. М., Толопко В. К. Окисление *трет*-бутилового спирта в метакролеин // Журн. приклад. химии, 1984. – № 1. – С. 197–199.
15. Пат. 4219670 США. Получение непредельных альдегидов и непредельных карбоновых кислот. Опубл. 26.09.1980. РЖХим., 1981. – 7Н32П.
16. Лебедев, Н. Н., Манаков М. Н., Щвец В. Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза / под ред. Н. Н. Лебедева, 2-е изд., перераб. М.: Химия, 1985. – 375 с.
17. Тюрин, Ю. Н., Андрушкевич Т. В. Окисление пропилена в акриловую кислоту на кобальтмolibдентеллурофосфоросисном катализаторе // Нефтехимия. – Т. 17. – № 5. – С. 744–748.
18. Щукин, В. П., Веняминов С. А., Боресков Г. К. Изучение попеременного восстановления и окисления поверхности катализаторов // Кинетика и катализ, 1971. – Т. 12. – № 3. – С. 621–628.
19. Кожарский, В. А., Жизневский В. М., Мокрый Е. Н. Окисление изобутилового спирта на Fe–Te–Mo–O катализаторе // Вест. ЛПИ. Химия, технология веществ и их применение. Львов, 1985. – Вып. № 191. – С. 108–110.
20. Кожарский, В. А., Гелеван Ф. М., Толопко Д. К. Окислительное дегидрирование изомасляного альдегида // Нефтепереработка и нефтехимия, 1986. – № 31. – С. 22–27.
21. 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.
22. Соколовский, В. Д. Принципы подбора катализаторов селективных окислительных превращений органических соединений С–Н по связям // Проблемы современного катализа. Новосибирск, 1988. – С 353–363.
23. Жермен, Дж. Каталитические превращения углеводородов. М.: Мир, 1972. – 308 с.
24. 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 КузГТУ:
E-mail: may63@rambler.ru