



УКРАЇНА

(19) UA (11) 31213 (13) U

(51) МПК (2006)

B01J 23/70

B01J 23/88 (2007.01)

B01J 23/78 (2007.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) КАТАЛІЗАТОР ОКИСНЮВАЛЬНОГО АМОНОЛІЗУ ТРЕТ-БУТИЛОВОГО СПИРТУ ДО МЕТАКРИЛОНІТРИЛУ

1

2

(21) u200714616

(22) 24.12.2007

(24) 25.03.2008

(46) 25.03.2008, Бюл.№ 6, 2008 рік

(72) ЖИЗНЕВСЬКИЙ В'ЯЧЕСЛАВ МИХАЙЛОВИЧ,
UA, ІВАСЬКІВ ІВАН ДМИТРОВИЧ, UA, МАЙКОВА
СВІТЛАНА ВІТАЛІЙВНА, UA, ІВАСІВ ВОЛОДИМИР
ВАСИЛЬОВИЧ, UA(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА
ПОЛІТЕХНІКА", UA

(56)

(57) Каталізатор окиснювального амонілізу трет-бутилового спирту до метакрилонітрилу, що містить оксиди Fe та Mo, який відрізняється тим, що він додатково містить оксиди Te та Ba, причому склад каталізатора відповідає емпіричній формулі $FeTe_{0,85}MoBa_xO_y$, де $x - 0,05-0,5$, $y -$ число атомів кисню в системі, що відповідає валентності атомів металів, що входять до складу каталізаторів.

Корисна модель належить до каталізу, зокрема каталізаторів окиснювального амонілізу трет-бутилового спирту (ТБС) до метакрилонітрилу (МАН), котрий має широке застосування як сировина для виробництва метилметакрилатних полімерів.

Відомий каталізатор окиснювального амонілізу ТБС, що містить оксиди Mo, Bi, Fe і Co і ін. елементів нанесені на SiO_2 . Трет-бутиловий спирт окиснюють киснем у присутності аміаку при температурі 440°C. Конверсія трет-бутилового спирту становить 99,1-99,6%, селективність за основним продуктом 71,5-72,1%, вихід МАН - 70,9-71,8% [Пат. США №5663113, опубл. 2.09.1997].

Відомий каталізатор окиснювального амонілізу ТБС, що містить оксиди Mo, Fe, він також містить Bi, K і P, нанесені на SiO_2 . Окиснювальний амоніліз трет-бутилового спирту здійснюють при температурі 430°C. Конверсія трет-бутилового спирту становить 90,2-99,8%, селективність за основним продуктом 50,5-82,1%, вихід МАН - 48,8-81,5% [Пат. США №4541964, опубл. 17.09.1985].

Однак даний каталізатор складний у приготуванні, містить у своєму складі цінні елементи, а також на вищенаведеному каталізаторі вихід за цільовими продуктами є низьким.

В основу корисної моделі поставлене завдання удосконалити каталізатор окиснювального амонілізу трет-бутилового спирту

до метакрилонітрилу, у якому введення нових оксидів дозволило б підвищити вихід та селективність за цільовим продуктом.

Поставлене завдання вирішується тим, що каталізатор окиснювального амонілізу ТБС до МАН, що містить оксиди заліза та молібдену, згідно з корисною моделлю, додатково містить оксиди телуру та барію, склад каталізатора відповідає емпіричній формулі $FeTe_{0,85}MoBa_xO_y$, де $x - 0,05-0,5$, $y -$ число атомів кисню в системі, що відповідає валентності атомів металів, що входять до складу каталізатора.

Це забезпечує високий вихід МАН, як цільового продукту. Поліпшення каталітичних властивостей, очевидно, пов'язано з тим, що барій як промотор блокує сильні кислотні центри міцної хемосорбції олефінів з утворенням продуктів повного і деструктивного окиснення та створює основні центри активації кисню. Результатами рентгенофазового та термогравіметричного досліджень показано, що активною і селективною фазою $FeTe_{0,85}MoBa_xO_y$ каталізатора при окиснювальному амонілізі є хімічні сполуки: $Te-Mo-O_y$ та потрійна сполука $Fe-Te-Mo-O_y$, що може бути сіллю заліза 6- або 12- молібден телурової кислоти.

Для одержання каталізаторів були використані:

 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, ЧДА, [ГОСТ 3765-78]; $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$, Ч, [ТУ 6-09-01-144];

(13) U

(11) 31213

(19) UA

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, CH_3COCl , BaCl_2 , CH_3COOH [ТУ 6-09-03-573].

Здійснювали окиснювальний амоніфікаційний процес модельної суміші, що містить (мол. %): ТБС - 2, аміаку - 3, кисню - 5 в He .

Суть корисної моделі ілюструється такими прикладами:

Приклад 1.

Наважки:

$\text{FeTe}_{0,85}\text{MoBa}_{0,1}\text{O}_y$

4,56г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

5г $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

10,35г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

0,28г BaCl_2

розчиняли в 100cm^3 дистильованої води при 353К. Отриману суміш випаровували на водяній бані з періодичним перемішуванням до сухого залишку, висушували в сушильній шафі, поступово підвищуючи температуру з 333 до 393К протягом 4год. і прожарювали 5год. при 723К в муфельній печі. Отриману масу розтирали, зволожували та формували в "хробики", які протягом 24год. сушили при кімнатній температурі, а далі - в сушильній шафі при 313К протягом 2год. та прожарювали 5год. при 720К. Отриманий каталізатор подрібнювали, відбирали фракцію 1-3мм. В результаті отримали каталізатор, склад якого можна описати емпіричною формулою $\text{FeTe}_{0,85}\text{MoBa}_{0,1}\text{O}_y$.

Приклад 2.

Аналогічно до схеми приготування каталізатора готують і каталізатор складу:

$\text{FeTe}_{0,85}\text{MoBa}_{0,1}\text{O}_y$

4,56г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

5г $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

10,35г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

0,14г BaCl_2

Приклад 3.

Та складу:

$\text{FeTe}_{0,85}\text{MoBa}_{0,1}\text{O}_y$

4,56г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

5г $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

10,35г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

1,4г BaCl_2

Приклад 4.

3г оксидного каталізатора - $\text{FeTe}_{0,85}\text{MoBa}_{0,1}\text{O}_y$, де $x=0,1$, завантажують в проточний диференційний реактор повного витіснення, який являє собою трубку з нержавіючої сталі (1=180мм, внутрішній діаметр - 4мм), що розміщена в електропечі. Проводять окиснювальний амоніфікаційний процес модельної суміші. При цьому спочатку ТБС повністю дегідратується до ізобутилену. При температурі 583К, часі контакту - 3,6с досягнуто вихід МАН - 90,0% при конверсії ізобутилену - 95,0%, селективність за МАН - 94,7 %.

Приклад 5.

Аналогічно проводили окиснювальний амоніфікаційний процес модельної суміші на каталізаторі - $\text{FeTe}_{0,85}\text{MoBa}_{0,1}\text{O}_y$, $x=0,05$, маса 3г. При температурі 673К, часі контакту - 3,6с досягнуто вихід МАН - 59,3% при конверсії ізобутилену - 93,0%, селективність за МАН - 63,8%.

Приклад 6.

Аналогічно проводили окиснювальний амоніфікаційний процес модельної суміші на каталізаторі - $\text{FeTe}_{0,85}\text{MoBa}_{0,1}\text{O}_y$, $x=0,5$, маса 3г. При температурі 613К, часі контакту - 3,6с досягнуто вихід МАН - 78,3% при конверсії ізобутилену - 95,0%, селективність за МАН - 82,4%.