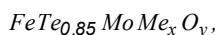


Винахід відноситься до гетерогенного каталізу, а саме, - окислення трет-бутилового спирту молекулярним киснем на гетерогенному каталізаторі до метакролеїну, який має самостійне використання, а також застосовується, як проміжний продукт при виробництві метакрилової кислоти.

Відомий каталізатор складу  $Mo_{12}BiFeCo_4Ni_{4,35}Ti_{0,6}P_{0,08}$  [48], на якому при окисленні трет-бутилового спирту при 633 К в оптимальних умовах вихід метакролеїну складає 84,1 % (Способ получения метакролеина из трет. бутанола. - Патент Японии № 51-12605 C07 C47/20 от 1.09.1971 // РЖХим, 1977, 6Н45).

Прототипом даного винаходу є залізо-телур-молібден-окисний каталізатор (А.с.1003886 СССР, МКИ В037.04. Способ приготовления катализатора для получения метакролеина. - В.М.Жизневский, В.А.Кожарский, Д.К.Толопо (СССР) № 3249377/23-04; Заявл. 16.03.81 ; Оpubл. 15.03.83. Бюл № 10. - 20 с.) з атомним співвідношенням активних компонентів  $Fe:Te:Mo = 1:0,85:1$ , каталітичні властивості якого наведені в таблиці.

Метою винаходу є збільшення виходу цільового продукту - метакролеїну. Поставлене завдання у винаході вирішується введенням додатково до його складу промотуючої домішки іонів лужних металів в кількості, що відповідає емпіричній формулі:



де:  $Me$  - лужний метал,

$x = 0,01 \div 0,1$ ;

$y$  - кількість атомів кисню, необхідна для насичення валентностей елементів, що входять до складу каталізатора.

Введення промотору, впливаючи на рухливість поверхневого кисню та кислотні властивості поверхні, дозволяє збільшити активність і селективність каталізатора.

Приклади конкретного виконання.

Приклад 1. Приготування каталізатору.

Каталізатор  $FeTe_{0,85}MoO_x$  готували за такою методикою. В 100 см<sup>3</sup> нагрітої до 353 К води розчинили 12,36 г  $(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ , а потім вносили розчин 28,18 г  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  в 50 см<sup>3</sup> води та 13,55 г  $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$ .

Для промотування каталізатора до виготовленого розчину при перемішуванні прикапували розчин необхідної кількості нітрату лужного металу в 10 мл води.

Одержаний розчин випарювали на водяній бані, періодично помішуючи, сушили 4 години при 423 К і прожарювали 5 годин при 673 К. Масу старанно розтирали, зволожували до пастоподібного стану і формували "хробачки", які сушили 24 год при 423 К і прожарювали 5 годин при 673 К. Одержаний каталізатор подрібнювали і відбирали фракцію 1-3 мм, яку завантажували в проточний реактор і активували до постійної активності (8 годин), пропускаючи суміш 2,5 % об трет-бутилового спирту в повітрі при 673 К і часі контакту 2,6 с.

Приклад 2. Випробування каталізаторів.

В проточний реактор внутрішнім діаметром 18 мм завантажували 10 см<sup>3</sup> каталізатора без про-мотору і пропускали суміш 2,5% об трет-бутило-вого спирту у повітрі. Випробування проводили при різних температурах і часах контакту.

Аналогічні дослідження проведені на каталізаторах промотованих іонами лужних металів.

Результати випробувань, наведені в таблиці, одержані в умовах, оптимальних для кожного каталізатору.

Таблица

Каталітичні властивості  $FeTe_{0,85}MoMe_xO_y$  каталізаторів в реакції окислення трет-бутилового спирту

Склад каталізатору	Час контакту, с <sup>-1</sup>	Т, К	Конверсія і-С <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , %	Селективність за метакролеїном, %	Вихід метакролеїну, %
X=0	1,80	693	84,0	70,1	58,8
		663	68,1	68,0	46,2
		633	40,0	70,1	28,0
	2,60	693	88,1	68,1	59,8
		663	71,0	68,1	48,3
		633	42,1	70,0	29,4
Me=Li X=0,01	1,80	693	99,6	83,5	83,2
		663	96,3	87,4	84,2
		633	91,2	85,7	78,1

Me=Li X=0,05	1,80	693 663 633	99,9 99,9 99,6	72,4 84,2 88,2	72,4 84,1 87,8
Me=Li X=0,1	1,8	693 663 633	97,0 86,0 67,3	75,7 80,5 74,1	73,4 69,2 49,9
Me=Na X=0,01	2,6	693 663 633	98,2 97,7 87,0	79,8 81,1 84,1	78,4 79,2 73,2
Me=Na X=0,1	2,6	693 663 633	98,2 92,9 82,3	81,7 83,2 84,9	80,3 77,3 69,9
Me=Na X=0,5	2,6	693 663 633	52,4 37,1 22,3	73,2 68,6 67,7	38,4 25,4 15,1
Me=K X=0,01	2,6	693 663 633	97,2 82,3 65,1	68,7 75,3 80,3	66,8 61,9 52,3
Me=K X=0,05	2,6	693 663 633	99,5 98,4 91,4	85,9 88,3 90,0	85,4 86,9 82,2
Me=K X=0,1	2,6	693 663 633	87,7 78,7 47,8	81,1 81,6 79,6	71,2 64,2 38,0

У всіх наведених в таблиці дослідів спостерігалась 100 % конверсія трет-бутилового спирту в ізобутилен. Порівняння каталітичних властивостей непромотованого і промотованого іонами лужних металів залізо-телурумолібден-окисного каталізатору показує, що промотування суттєво підвищує його активність і селективність.

Максимального виходу метакролеїну - 87,8 % на пропущений трет-бутиловий спирт досягнуто при часі контакту 1,8 с і температурі 633 К на промотованому літій каталізаторі емпіричної формули  $FeTe_{0,85}MoLi_{0,05}O_y$ . Конверсія ізобутилену при цьому складала 99,6 %, а селективність за метакролеїном - 88,2 %.