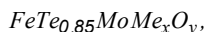


Винахід відноситься до гетерогенного окислювального каталізу, а саме, - окислення трет-бутилового спирту молекулярним киснем до метакролеїну на гетерогенному каталізаторі. Метакролеїн має самостійне застосування, а також використовується, як проміжний продукт у виробництві метакрилової кислоти.

Відомий каталізатор складу $\text{Mo}_{12}\text{BiFeCo}_4\text{Ni}_{4,35}\text{Ti}_{0,6}\text{P}_{0,08}\text{O}_{48}$, на якому при окисненні трет-бутилового спирту при 633 К в оптимальних умовах вихід метакролеїну складає 84,1 % (Способ получения метакролеина из трет. бутанола. - Яп.патент (С07 С 47/20 / № 51-12605 от 1.09.1971 / РЖХим., 1977, 6Н45).

Прототипом даного винаходу є залізо-телур-молібден-окисний каталізатор / А.с.1003886 СССР МКИ В0 37.04. Способ приготовления катализатора для получения метакролеина. В.М.Жизневский, В.А.Кожарский, Д.К.Толопо (СССР).- № 3249377/ 23-04; Заявл.16.03.81; Опубл. 15.03.83. Бюл. № 10. - 20 с.) з атомним співвідношенням активних компонентів $\text{Fe}:\text{Te}:\text{Mo} = 1:0,85:1$, каталітичні властивості якого наведені в таблиці.

Метою винаходу є збільшення виходу цільового продукту - метакролеїну. Поставлене завдання у винаході вирішується введенням додатково до складу каталізатора промотуючої домішки іонів лужноземельних металів в кількості, що відповідає складу каталізатора емпіричної формули:



де: Me - лужноземельний метал;

$x = 0,01-0,1$;

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

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

Приклади конкретного виконання.

Приклад 1. Приготування каталізатора.

Каталізатор складу $\text{FeTe}_{0,85}\text{Mo}_x\text{O}_y$ виготовляли таким чином. В 100 см³ нагрітої до 353 К води розчиняли 12,36 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а потім вносили розчин 28,18 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 50 см³ води та 13,55 г $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для промотування каталізатора до виготовленого розчину при перемішуванні прикапували розчин необхідної кількості нітрату лужноземельного металу в 15 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 в "хробачки", які 24 год сушили при кімнатній температурі, 4 год - при 420 К і 5 годин прожарювали при 673 К. Одержаний каталізатор подрібнювали і відбирали фракцію 1-3 мм, яку завантажували в проточний реактор і активували при 670 К і часі контакту 2,60 с сумішшю 2,5% об трет-бутилового спирту в повітрі.

Приклад 2. Випробування каталізатора.

В проточний реактор з внутрішнім діаметром 18 мм завантажували 10 см³ активованого каталізатору без промотору і визначали його каталітичні властивості, пропускаючи суміш 2,5% об трет-бутилового спирту і повітря. Випробування проводили при різних температурах і різному часі контакту.

Аналогічні дослідження на каталізаторі, промотованому іонами лужноземельних металів, проведено в умовах оптимальних для кожного з каталізаторів. Результати випробувань представлені в таблиці.

Таблица

Каталітичні властивості $\text{FeTe}_{0,85}\text{MoMe}_x\text{O}_y$ каталізаторів в реакції окислення трет-бутилового спирту

Каталізатор	Час контакту, С	Т, К	Конверсія і C_4H_8 , %	Селективність по метакролеїну, %	Вихід метакролеїну, %
X=0	1,25	693	72	70	50,4
		663	65,0	68,1	44,2
		633	38,1	70,0	26,6
	1,80	693	84,0	70,1	58,8
		663	68,1	68,0	46,2
		633	40,0	70,1	28,0
	3,30	693	91,0	68,1	61,9
		663	74,1	68,1	50,5
		633	43,0	70,1	30,1
Me=Be X=0,01	3,3	693	93,0	68,8	64,0
		663	79,3	73,8	58,5
		633	45,0	71,1	32,0
Me=Be X=0,1	3,3	693	99,7	89,2	88,9
		663	99,1	94,1	93,2
		633	94,6	95,5	90,4
Me=Be	3,3	693	99,4	78,1	77,7

X=0,5		663 633	99,5 98,8	89,1 92,5	88,6 91,3
Me=Mg X=0,05	1,25	693 663 633	96,0 88,8 57,0	86,3 86,5 80,7	82,7 76,8 46,0
Me=Mg X=0,2	1,25	693 663 633	99,1 91,6 49,3	93,1 92,3 87,6	92,3 84,5 43,2
Me=Mg X=0,5	1,25	693 663 633	96,0 93,7 89,3	75,9 80,7 81,7	72,9 75,6 72,9
Me=Ca X=0,01	3,3	693 663 633	98,3 97,3 91,1	95,4 94,6 96,2	93,8 92,0 87,6
Me=Ca X=0,05	3,3	693 663 633	99,1 98,8 92,9	94,5 95,6 95,7	93,6 94,5 88,9
Me=Ca X=0,1	3,3	693 663 633	99,2 98,8 91,7	85,2 91,5 93,4	84,5 90,4 85,6
Me=Sr X=0,01	1,8	693 663 633	88,2 71,3 43,6	75,0 69,0 78,7	66,2 49,2 34,3
Me=Sr X=0,05	1,8	693 663 633	99,9 99,6 98,0	89,2 91,6 94,5	89,1 91,2 92,6
Me=Sr X=0,1	1,8	693 663 633	99,8 98,5 91,3	87,8 91,5 94,1	87,6 90,2 85,9
Me=Ba X=0,01	3,3	693 663 633	97,6 87,1 70,3	81,6 84,2 86,4	79,6 73,3 60,8
Me=Ba X=0,05	3,3	693 663 633	99,9 99,7 95,6	58,5 80,6 79,8	58,4 80,4 76,3

Продовження таблиці

Каталізатор	Час контакту, С	Т, К	Конверсія і C ₄ H ₈ , %	Селективність по метакролеїну, %	Вихід метакролеїну, %
Me=Ba X=0,1	3,3	693 663 633	99,8 99,4 89,3	69,8 75,3 79,5	69,6 74,9 71,0

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

Максимальний вихід метакролеїну на пропущений трет-бутиловий спирт 94,5 % одержується на промотованому кальцієм каталізаторі емпіричної формули $\text{FeTe}_{0,85}\text{MoCa}_{0,05}\text{O}_y$ при температурі 663 К і часі контакту 3,3 с. При цьому конверсія ізобутилену складає 98,8 %, а селективність по метакролеїну 95,6 %.