

Caspian Corrosion Control

journal home page: <http://ccc-az.com>

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ БУТИЛОВЫХ СПИРТОВ В СООТВЕТСТВУЮЩИЕ КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ

З.А.Шабанова

НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Oxidative Dehydrogenation of Butyl Alcohols to Corresponding Carbonyl Compounds Over the Modified Zeolite

Z.A.Shabanova

«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan

Abstract

The catalytic properties of modified synthetic (A, X, Y) and natural (MOR, Clp) zeolites have been studied in the reactions of oxidative dehydrogenation of butyl alcohols to corresponding carbonyl compounds. It has been established that bimetallic zeolite catalysts show higher activity in these reactions. It has been developed theoretically based general kinetic model of processes. The numerical values of the constant models calculated.

Keywords:

Oxidative dehydrogenation;
Butyl alcohol;
Kinetics;
Mechanism.

В связи с ростом спиртового сырья, образующегося из отходов пищевой и деревообрабатывающей промышленности, исследование процессов окисления алифатических спиртов создаёт объективные предпосылки для широкого применения этих спиртов в качестве сырья для получения различных ценных продуктов. В качестве катализаторов для процессов гетерогенно-каталитического окислительного дегидрирования алифатических спиртов в соответствующие карбонильные соединения применяют металлы (Cu, Ag, Au, Fe, Mo и др.), оксиды переходных металлов ($\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}$, V_2O_5 , Cr_2O_3 , MoO_3 и др.), смеси оксидов, а также соли переходных металлов (ванадаты, вольфраматы, станнаты и молибдаты цинка, кобальта, висмута и др.) [1–4]. На этих контактах процессы протекают при высоких температурах с относительно низкой селективностью по целевому продукту.

В последнее время природные и синтетические цеолиты, содержащие ионообменные катионы переходных металлов (Cu, Pd и др.), стали широко исследоваться в качестве катализаторов парциального окисления алифатических спиртов в альдегиды [5–7]. Использование полифункциональных металл-цеолитных катализаторов в этих реакциях приводит к сокращению расхода сырья, к сни-

жению эксплуатационных расходов на выделение и очистку получаемого продукта, и защиту окружающей среды.

В данной статье обобщены результаты по подбору активного металлцеолитного катализатора для реакций окислительного дегидрирования (ОД) бутиловых спиртов и изучению кинетических закономерностей протекания реакций.

Экспериментальная часть

В работе исследовалась каталитическая активность модифицированных катионами переходных металлов (Cu, Pd) синтетических цеолитов NaA, CaA, NaX, NaY, природные цеолиты – клиноптилолит (Клп) и морденит (MOR) в реакциях окислительного дегидрирования бутанола-1, бутанола-2 и 2-Метилпропанола-1. Модифицирование цеолитов катионами меди и палладия осуществлялось последовательно методом ионного обмена в водных растворах CuCl_2 и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Количество введенных катионов составляло для меди 0.5–5.0%, а для палладия 0.1–1.0% от массы цеолита. Перед ионным обменом природные цеолиты обрабатывались 1 н раствором HCl. Количество введенного катиона было определено ионоспектральным методом анализа на ICP-MS Agilent 7700.

Эксперименты проводились на проточной установке при атмосферном давлении в интервалах температур 280–380 °С, мольных

E-mail: zumrud-042425@mail.ru

соотношений реагентов 1.00:(0.33–2.00):(1.33–4) и объёмных скоростей реакционной смеси 1000–5000 ч⁻¹. Анализ исходных реагентов и продуктов реакции осуществлялся хроматографическим методом на GC-MS Agilent 7890.

Катализатор с размерами частиц 0.23 – 0.63 мм загружали в реактор в количестве 3 см³ и активировали его в токе азота при 400 °С (3 ч), затем снижали температуру до температуры реакции и с определенной объёмной скоростью подавали реакционную смесь.

Результаты исследований по окислительно-превращению спиртов на металлцеолитных катализаторах показали, что направление реакции зависит от различных факторов: типа и структурных особенностей цеолита, природы и количества введенного катиона, условий проведения реакции.

Исследования каталитических активностей природных цеолитов различного типа в реак-

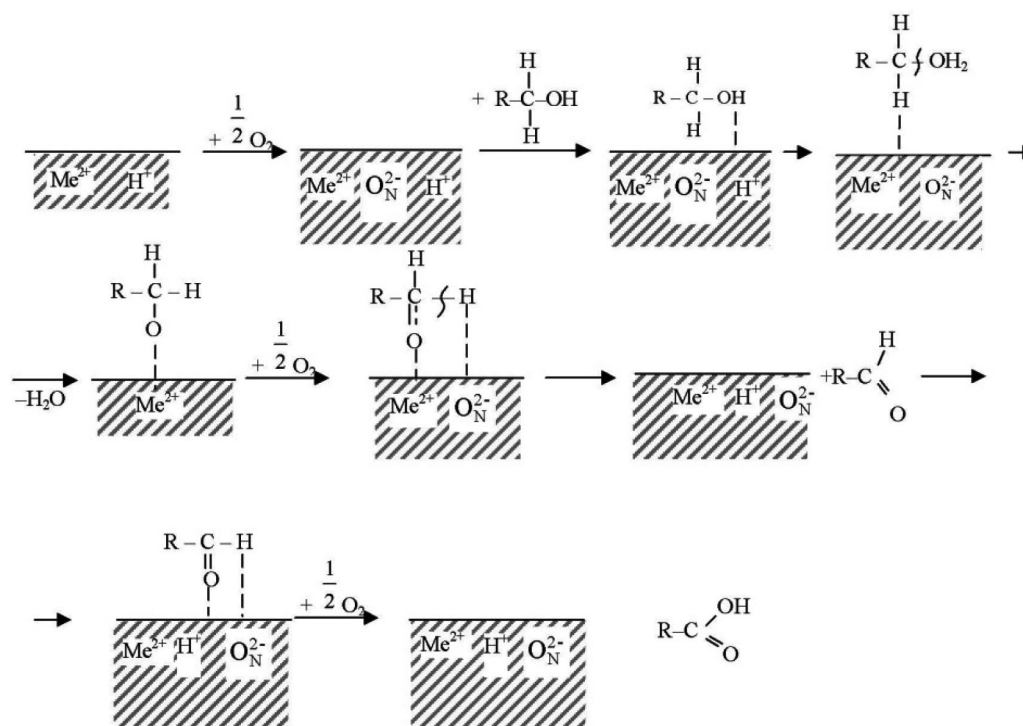
циях ОД бутиловых спиртов показали, что исходные Na⁺ – формы цеолитов проявляют низкую каталитическую активность по сравнению с их модифицированными формами. Введение в состав цеолита катионов Cu²⁺ и Pd²⁺ приводит как к повышению конверсии спирта, так и увеличению селективности процесса по целевому продукту.

В результате исследования каталитической активности катализаторов, приготовленных на основе синтетических цеолитов NaA и CaA, содержащих различные количества катионов меди (0.5–5.0 мас.%), установлено, что оптимальная концентрация катионов меди по выходу карбонильных соединений составляет 3.0 мас.% для катализатора CuCaA и 5.0 мас.% для катализатора CuNaA, и катализатор CuCaA обладает более высокой каталитической активностью по сравнению с катализатора CuNaA (табл.1). Введение кати-

Таблица 1

Результаты опытов по ОД ИБС на модифицированных природных цеолитах при ИБС:O₂:N₂=1.00:0.33:1.33, T=350 °С, V=2000 ч⁻¹
(X – конверсия спирта, S_{ИМА} – селективность по ИМА)

Цеолит	Ca ²⁺	Pd ²⁺	Конверсия спирта, %			Выход продуктов реакции, %		
			Бутанол-1	Бутанол-2	2-метил-пропанол-1	Бутаналь	Бутанон	2 метил-пропаналь
CLp	Na-form		13.1	11.1	19.9	7.5	3.4	13.3
	DA-form		21.9	23.3	30.6	18.2	15.6	24.8
	–	0.1	44.9	45.3	51.1	22.4	20.3	29.5
	0.5	0.025	55.2	53.1	59.1	35.4	31.6	40.9
	0.5	0.1	66.5	64.3	71.6	41.8	39.9	49.7
	0.5	0.5	57.8	56.7	62.3	36.1	33.4	42.2
	1.0	0.1	48.3	45.5	51.6	32.3	25.7	42.9
MOR	DA-form		29.1	26.6	33.8	11.5	5.6	24.3
	–	0.1	42.2	38.1	45.1	13.3	5.9	25.3
	0.5	0.1	57.7	53.3	60.6	25.9	6.3	36.9
	0.1	0.1	58.4	54.9	62.4	20.7	18.7	32.3
	2.0	0.1	52.3	49.9	56.4	19.6	16.6	30.1
CaA	-	-	6.4	5.9	8.1	4.6	5.3	7.2
	0.5	-	17.8	16.3	18.2	6.5	8.9	16.7
	3.0	-	56.1	52.3	60.2	39.9	25.2	53.5
	3.0	-	61.2	57.1	65.3	41.2	37.2	59.1
	5.0	-	48.3	44.6	52.3	33.6	40.6	42.9
	3	0.1	64.4	61.7	78.3	59.9	41.9	68.2
	3	1.0	69.1	65.8	82.5	65.1	70.1	76.2
NaA	3.0	-	37.4	35.6	52.1	30.8	25.1	41.4
	5.0	-	49.1	44.1	60.1	38.6	33.2	49.6
	5	0.1	56.9	61.9	78.9	42.6	39.9	59.2
	5	1.0	60.3	65.2	80.1	45.8	42.2	62.5
NaX	0.5	0.1	35.1	30.4	46.1	31.3	22.8	39.1
	2.0	0.1	43.6	36.4	52.3	35.4	29.1	43.4
	2.0	0.5	46.9	43.7	59.6	41.1	31.9	49.1
NaY	0.5	0.1	37.2	32.1	49.1	31.9	25.2	42.1
	2.0	0.1	40.6	38.4	54.1	38.7	30.5	48.9
	3.0	0.1	38.2	36.6	53.7	36.4	28.8	46.4
	2.0	0.5	46.3	42.2	61.1	28.3	29.3	32.6



онов палладия (0.1–1.0 мас.%) в состав катализаторов типа А, модифицированных катионами меди приводит к повышению активности катализатора. Введение 0.1 мас.% Pd^{2+} в состав катализатора CuCaA (3.0 мас.% Cu^{2+}) приводит к повышению выхода 2 метил пропанала от 53.5 до 68.2%, а с дальнейшим увеличением концентрации ионов палладия до 1.0 мас.% в состав того же катализатора при тех же условиях реакции выход повышается до 76.2% при селективности процесса (СИМА) 93.4%. Такая же закономерность наблюдается при окислительном дегидрировании бутанола-1 и бутанола-2.

В результате сравнительного исследования каталитической активности моно- и биметаллцеолитных катализаторов, приготовленных на основе синтетических цеолитов NaX и NaY , в изученных реакциях установлено, что биметаллцеолитные катализаторы также проявляют более высокие каталитические активности по выходу целевых продуктов, однако, приготовленных на основе NaY выхода более высокие, чем на образцах приготовленных на основе NaX . При изучении влияния концентрации катионов меди и палладия на каталитическую активность цеолитов NaX и NaY , установлена оптимальная концентрация этих катионов по выходу целевых продуктов, которая составляет 2.0 и 0.1 мас.% соответственно.

Из вышеизложенных результатов следует, что среди исследованных катализаторов в изученных условиях максимальную каталитическую активность и селективность проявляет CuPdCaA с содержанием 3.0 мас.% Cu^{2+} и 1.0 мас.% Pd^{2+} . Кинетические закономерности протекания реакций изучались на этом

образце.

Кинетические закономерности исследования при атмосферном давлении в интервалах температур 280–380 °С, объёмных скоростей 1000–4000 ч⁻¹, при различных парциальных давлениях и в условиях отсутствия внутренне- и внешне- диффузионного торможения.

Был предложен стадийный механизм для реакций парциального окисления низших алифатических спиртов на модифицированных цеолитных катализаторах: (в схеме матрица цеолита представлена штрихами, Бренстедовские кислотные центры – H^+ , катионы металлов – Me^{2+} , нуклеофильный кислород – $\text{O}_2\text{-N}$): [9, 10].

Предполагая элементарность стадий в условиях стационарности $r_1=r_2=r_3=r_4$ и постоянства общего числа поверхностных участков $\sum \theta_i=1$, уравнения для скорости образования альдегида или кетона, полученные на основе вышеприведенного механизма имеют следующий вид:

$$r_a = k_1 P_{\text{O}_2} \left[\frac{\sqrt{1 + 4 \left(\frac{k_1 P_{\text{O}_2}}{2k_2 P_{\text{cn}}} + \frac{k_1 P_{\text{O}_2}}{2k_3} \right)} - 1}{2 \left(\frac{k_1 P_{\text{O}_2}}{2k_2 P_{\text{cn}}} + \frac{k_1 P_{\text{O}_2}}{2k_3} \right)} \right]^2$$

Численные значения констант кинетического уравнения, рассчитанные на основе экспериментальных кинетических данных представлены в таблице 2.

При численных значениях констант кинетического уравнения, приведенных в таблице 2, относительные погрешности экспериментальных и расчётных данных не превышала 7-12%.

Таблица 2

Численные значения констант кинетического уравнения

$\ln k_i^0$				E_i , ккал/моль			
$\ln k_1^0$	16.5	7.19	28.024	E_1	8.5	5.15	11.794
$\ln k_2^0$	13.9	4.03	7.869	E_2	6.9	6.47	7.001
$\ln k_3^0$	15.9	7.67	24.169	E_3	9.7	5.28	8.623

На основании проведённых исследований можно заключить: предложенная кинетическая модель в изученном диапазоне варьирования параметров достаточно хорошо описы-

вает механизм протекания реакции и может быть использована при разработке математической модели процесса.

Литература

1. Исмагилов З.Р., Добрынкин Н.М., Поповский В.В. и др. // V конф. по окислительному гетерогенному катализу. Тез. докл. Баку: Азинефтехим, 1981. Т. 2. С. 177.
2. Брайловский С.М., Тёмкин О.Н., Трофимова Ю.Н. // Проблемы кинетики и катализа. 1985. Т. 19. С. 146.
3. Ханмамедова Ф.М., Ахундова Г.Н., Туаршева Г.О. // Азерб. хим. журнал. 1986. № 2. С. 19.
4. Аллахвердова Н.Х., Керимов Х., Алхазов Т.Г. // Кинетика и катализ. 1992. Т. 33. № 3. С. 586.
5. Матиев К.И., Алиев А.М., Меджидова С.М. // Азерб. нефтяное хоз-во. 1998. № 1. С. 40.
6. Мсхиладзе А.Г., Ахалбедашвили Л.Г., Алапшвили М.Г., Тулиани И.П. // Хим. журн. Грузии. 2007. №7. С. 51.
7. Алиев А. М., Фатуллаева С. С., Кулиев А.Р. и др. // Тр. 2ой междунар. научн. конф. Тонкий органический синтез и катализ. Тез. докл. Баку. 2002. С. 159.
8. Зулфугарова С.М., Тагиев Д.Б., Аскеров А.Г. // Докл. АН Азерб. ССР. 1989. Т. 45. № 2. С. 46.
9. Aliyev A.M., Shakhtakhtinsky T.N., Alikhanova Z.A. et al. // World 6th Congress on oxidation catalysis. Towards an integrated approach in innovation and development. Poster session A Lille– France. July 5-10. 2009. P. 110.
10. Шахтактинский Т.Н., Алиханова З.А., Алиев А.М. // Азерб. хим. журн. 2009. № 2. С. 16.

References

1. Ismagilov Z.R., Dobrinkin N.M., Popovskii V.V. i dr. // V konf. po okislitelnomu gete-rogenному katalizu. Tez. dokl. Baku. Azineftehim. 1981. T. 2. S. 177.
2. Brailovskii S.M., Tëmkin O.N., Trofimova Yu.N. // Problemi kinetiki i kataliza. 1985. T. 19. S. 146.
3. Hanmamedova F.M., Ahundova G.N., Tuarsheva G.O. // Azerb. him. jurnal. 1986. № 2. S. 19.
4. Allahverdova N.H., Kerimov H., Alhazov T.G. // Kinetika i kataliz. 1992. T. 33. № 3. S. 586.
5. Matiev K.I., Aliev A.M., Medjidova S.M. // Azerb. neftyanoe hoz_vo. 1998. № 1. S. 40.
6. Mshiladze A.G., Ahalbedashvili L.G., Alapishvili M.G., Tuliani I.P. // Him.URN. Gruzii. 2007. №7. S. 51.
7. Aliev A. M., Fatullaeva S.S., Kuliev A.R. i dr. // Tr. 2oi mejdunar. nauchn. konf. Tonkii or_ganicheskii sintez i kataliz. Tez. dokl. Baku. 2002. C. 159.
8. Zulfugarova S.M., Tagiev D.B., Askerov A.G. // Dokl. AN Azerb. SSR. 1989. T. 45. № 2. C. 46.
9. Aliyev A.M., Shakhtakhtinsky T.N., Alikhanova Z.A. et al. // World 6th Congress on oxidation catalysis. Towards an integrated approach in innovation and development. Poster session A Lille– France. July 5-10. 2009. P. 110.
10. Shahtahtinskii T.N., Alihanova Z.A., Aliev A.M. // Azerb. him.URN. 2009. № 2. C. 16.

**Окислительное дегидрирование бутиловых спиртов
в соответствующие карбонильные соединения
на модифицированных цеолитах**

З.А.Шабанова

НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Реферат

Изучены каталитические свойства модифицированных синтетических (А, Х, Y) и природных (MOR, Clp) цеолитов в реакциях окислительного дегидрирования бутиловых спиртов в соответствующие карбонильные соединения. Установлено, что биметаллцеолитные катализаторы проявляют более высокую активность в этих реакциях. Разработана теоретически обоснованная общая кинетическая модель процессов. Рассчитаны численные значения констант модели.

Ключевые слова: окислительное дегидрирование; бутиловый спирты; кинетика; механизм.

**Modifikasiya olunmuş seolitlər üzərində butil
spirtlərinin uyğun karbonilli birləşmələrə
oksidləşdirici dehidrogenləşməsi**

Z.A.Şabanova

«Neftqazelmətdəqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Modifikasiya olunmuş sintetik (A, X, Y) və təbii (MOR, Clp) seolitlərin butil spirtlərinin uyğun karbonilli birləşmələrə oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyalarında katalitik aktivliyi öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, bimetalseolit katalizatorları bu reaksiyalarda yüksək aktivlik göstərir. Proseslərin nəzəri cəhətdən əsaslandırılmış ümumi kinetik modeli tərtib olunmuşdur. Modelin konstantlarının ədədi qiymətləri tapılmışdır.

Açar sözlər: oksidləşdirici dehidrogenləşmə; butil spirti; kinetika; mexanizm.