

УДК 541.128.547.264

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ втор-БУТИЛОВОГО СПИРТА НА ЦЕОЛИТЕ NaY, МОДИФИЦИРОВАННОМ КАТИОНАМИ МЕДИ, ЦИНКА И ПАЛЛАДИЯ

А.М.Алиев, Ф.А.Агаев, А.А.Сарыджанов, У.А.Мамедова

*Институт химических проблем им.М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана  
AZ1143, Баку пр. Г.Джавида, 29, тел:5393871, факс:5108593  
e-mail: [itpcht@itphct.ab.az](mailto:itpcht@itphct.ab.az)*

*Изучены кинетические закономерности реакции парциального окисления втор-бутилового спирта (ВБС) в метилэтилкетон на катализаторе CuZnPdNaY (3.0 мас.% Cu<sup>2+</sup>, 4.0 мас.% Zn<sup>2+</sup> и 1.0 мас.% Pd<sup>2+</sup>) при различных температурах (280-340<sup>0</sup>C), объемных скоростях (2000-4000ч<sup>-1</sup>) и парциальных давлениях ВБС (P<sub>ВБС</sub>=0.12-0.36 атм.) и кислорода (P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0.12-0.24 атм.). Установлено, что кривая зависимости выхода МЭК от парциальных давлений реагентов имеет экстремальный характер и его максимальный выход достигается при P<sub>ВБС</sub>=0.24 атм. и P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0.16 атм. при исследуемых температурах.*

**Ключевые слова:** кинетика, окисление, втор-бутиловый спирт, метилэтилкетон.

Гетерогенно-каталитическое окислительное превращение первичных и вторичных спиртов является весьма перспективным методом получения карбонильных соединений (альдегиды, кетоны, кислоты и т.д.). В основном эти процессы проводятся при высоких температурах на металлических и оксидных формах переходных элементов которые проявляют относительно низкую активность и селективность [1-2]. В последнее время синтетические цеолиты, модифицированные переходными металлами, стали широко исследовать в качестве катализаторов [3-6] для вышеуказанных реакций, в которых одновременно со снижением темпера-

туры процесса увеличивается выход целевых продуктов и селективность процесса.

Однако реакция парциального окисления втор-бутилового спирта (ВБС) в метилэтилкетон (МЭК) на металл-цеолитных катализаторах мало изучена.

Ранее нами сообщалось [7], что наибольшую каталитическую активность в реакции окислительного дегидрирования ВБС в МЭК проявляет катализатор CuPdNaY, модифицированный катионами цинка.

Целью настоящей работы является изучение кинетических закономерностей парциального окисления ВБС в МЭК на указанном выше катализаторе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор CuZnPdNaY с содержанием 3.0 мас.% Cu<sup>2+</sup>, 4.0 мас.% Zn<sup>2+</sup> и 1.0 мас.% Pd<sup>2+</sup> был приготовлен на основе цеолита NaY (SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=5.0) методом ионного обмена в водных растворах CuCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> и [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> с последующей сушкой (80-120<sup>0</sup>C, 5 час.) и прокаливанием на воздухе при температурах 350, 500, 600<sup>0</sup>C по три часа.

Опыты проводили на проточной установке, непосредственно соединенной с аналитическим узлом, при атмосферном

давлении. В реактор загружали 2см<sup>3</sup> катализатора с размером частиц 0.23-0.63мм, активировали в токе азота при температуре 400<sup>0</sup>C (3 ч), затем снижали температуру до температуры реакции и с определенной объёмной скоростью подавали реакционную смесь. Исходное сырье при помощи микродозатора марки NE-1600, подавали в смеситель, расположенный в термостатированном шкафу, снабженном электроспиралью нагрева и вентилятора, стабильная

температура в термостате поддерживается с помощью микроэлектротерморегулятора марки MICROMAX. В смеситель отдельно поступает кислород и газ-разбавитель азот. После смешения исходная смесь поступает в одну из колен реактора. Реактор также помещен в термостатированный шкаф, температура которого регулировалась с помощью терморегулятора марки DIMMER.

Продукты реакции, выходящие из реактора, отбирали на анализ из пробоотборной петли, находящейся на шестиходовом кране, через каждый 30

мин. после начала реакции. Анализ проводили на газовом хроматографе Agilent 7820А с колонкой DP-624, со скоростью газоносителя (He) 1.5 мл/мин и давлением 27.5 psi.

Кинетику реакции исследовали в интервале температур 280-340<sup>0</sup>С, объемных скоростях 2000-4000ч<sup>-1</sup>, парциальных давлениях реагентов: P<sub>ВБС</sub>=0.12-0.36 атм., P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0.12-0.24 атм. и в условиях, обеспечивающих протекание реакции в кинетической области. Степень чистоты ВБС марки "ч.д.а" равнялась 99.5%.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Окислительное превращение ВБС в присутствии вышеуказанного катализатора протекает по двум основным направлениям: парциальное окисление до МЭК и глубокое окисление до диоксида углерода(CO<sub>2</sub>). Наряду с этим в ходе реакции образуется незначительное количество бутилена(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>). Выход этих продуктов зависит от условий проведения реакции - температуры, объемной скорости подачи реакционной смеси и

мольных соотношений реагентов. В таблицах 1 и на рисунках 1-3 представлены результаты изучения кинетических закономерностей реакции.

Как видно из таблицы 1, увеличение P<sub>ВБС</sub> при постоянном P<sub>O<sub>2</sub></sub> приводит к повышению селективности по МЭК, а увеличение P<sub>O<sub>2</sub></sub> (P<sub>ВБС</sub>=0.24атм.) приводит к снижению последнего при всех исследованных температурах.

**Табл. 1.** Влияние парциальных давлений ВБС и кислорода на выход (А) продуктов реакции, конверсию спирта (Х) и селективность процесса (S) по МЭК на катализаторе CuZnPdNaY при V<sub>0</sub>=2500ч<sup>-1</sup> и температурах 280-340<sup>0</sup>С

Т°С	Парциальные давления реагентов, атм		Х,%	А,%			S,%
	P <sub>ВБС</sub>	P <sub>N<sub>2</sub></sub>		МЭК	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	CO <sub>2</sub>	
				P <sub>O<sub>2</sub></sub> =0.16 атм.			
280	0.12	0.72	86.6	78.7	0.3	7.6	90.8
	0.28	0.56	82.2	80.5	0.9	0.8	97.9
	0.36	0.48	78.0	76.6	1.2	0.2	98.2
300	0.12	0.72	93.3	84.4	0.6	8.3	90.5
	0.28	0.56	89.6	86.6	1.8	1.2	96.7
	0.36	0.48	84.5	82.8	2.1	0.6	97.9
320	0.12	0.72	94.6	81.3	1.1	12.2	85.9
	0.28	0.56	90.3	85.2	2.3	2.8	94.3
	0.36	0.48	85.6	81.8	3.6	0.2	95.7
340	0.12	0.72	95.1	77.2	1.6	16.3	81.2
	0.28	0.56	92.1	83.9	4.3	3.9	91.1
	0.36	0.48	87.1	81.1	5.1	0.9	93.1
				P <sub>ВБС</sub> =0.24 атм.			
280	0.12	0.64	78.8	77.8	0.4	0.6	98.7
	0.20	0.56	86.7	81.5	1.3	3.5	94.9
	0.24	0.52	87.2	80.7	2.6	3.9	92.5
	0.12	0.64	85.7	83.8	0.8	1.1	97.8

300	0.20	0.56	93.7	86.7	2.2	4.8	92.6
	0.24	0.52	94.2	84.7	3.6	5.9	89.9
320	0.12	0.64	86.1	82.8	1.2	2.1	96.2
	0.20	0.56	94.3	84.6	3.2	6.5	89.7
	0.24	0.52	95.5	82.4	5.2	7.9	86.3
340	0.20	0.56	96.2	81.7	4.7	8.8	85.9
	0.24	0.52	97.8	79.8	7.4	10.7	81.5

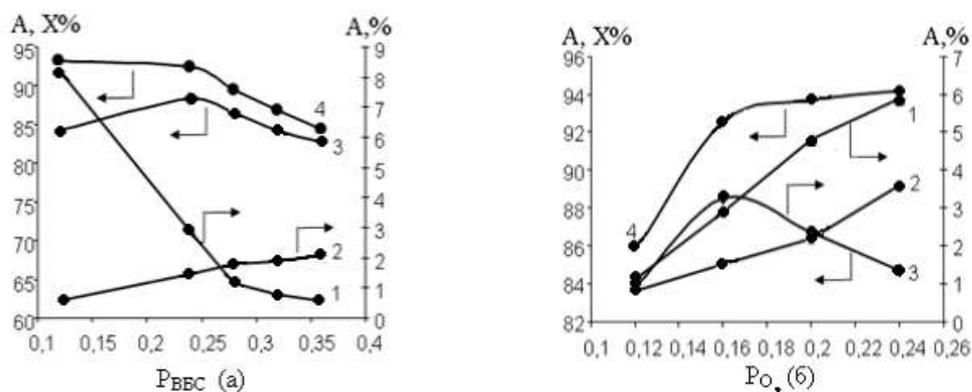
Из рис.1а видно, что при температуре 300<sup>0</sup>С, объемной скорости 2500ч<sup>-1</sup> при постоянном P<sub>O<sub>2</sub></sub> (0.16 атм.) и варьировании P<sub>ВБС</sub> от 0.12 до 0.36 атм. зависимость выхода МЭК имеет экстремальный характер и проходит через максимум. Максимальный выход МЭК (88.5%) достигается при P<sub>ВБС</sub>=0.24 атм. Дальнейшее повышение парциального давления спирта от 0.24 до 0.36 атм. приводит к уменьшению выхода МЭК от 88.5 до 82.8%.

Уменьшение выхода МЭК при высоких P<sub>ВБС</sub> объясняется тем, что при заданном P<sub>O<sub>2</sub></sub> относительно высокие P<sub>ВБС</sub> препятствует координации кислорода к активным центрам металлцеолитного катализатора. С повышением P<sub>ВБС</sub> реакция окисления ВБС в СО<sub>2</sub> замедляется, а в

бутилен незначительно увеличивается. При высоких температурах (320-340<sup>0</sup>С) выход бутилена существенно повышается (в пределах 2-5%). Относительно высокие выхода СО<sub>2</sub> при малых P<sub>ВБС</sub> можно объяснить протеканием реакции в избытке кислорода, а бутилена при высоких P<sub>ВБС</sub> связано с протеканием реакции в недостатке кислорода.

Результаты исследования влияния P<sub>O<sub>2</sub></sub> в интервале 0.12-0.24 атм. на выход продуктов исследуемой реакции при P<sub>ВБС</sub>=0.24 атм. (300<sup>0</sup>С, V=2500ч<sup>-1</sup>) представлены на рис. 1б.

Из рис.1б видно, что увеличение P<sub>O<sub>2</sub></sub> от 0.12 до 0.16 приводит к повышению выхода МЭК~на 5.0%, а дальнейшее увеличение P<sub>O<sub>2</sub></sub> до 0.24 атм. приводит к снижению выхода МЭК~на 3-4%.



**Рис. 1.** Зависимость выхода (А,%): 1-диоксида углерода, 2-бутилена, 3-метилэтилкетона и 4-конверсия процесса (Х,%) от парциальных давлений втор-бутилового спирта (а) и кислорода (б) при T=300<sup>0</sup>С, V<sub>0</sub>=2500ч<sup>-1</sup>

Аналогичный характер кривых зависимостей выходов продуктов реакции от P<sub>O<sub>2</sub></sub> и P<sub>ВБС</sub> наблюдается также при других исследуемых температурах (табл.1). Из полученных результатов

следует, что оптимальными парциальными давлениями реагентов, при которых достигается наибольший выход МЭК, является P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0.16 атм. P<sub>ВБС</sub>=0.24 атм.

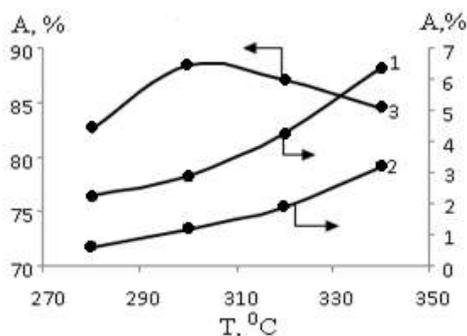


Рис. 2. Зависимость выхода (А,%): 1-диоксида углерода, 2-бутилена, 3-метилэтилкетона от температуры реакции при мольном соотношении ВЭС:О<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1:0,66:2,5 и V<sub>0</sub>=2500 ч<sup>-1</sup>.

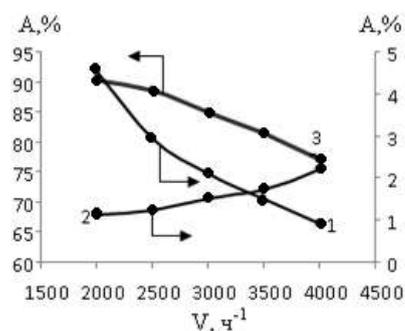


Рис. 3. Зависимость выхода (А,%): 1-диоксида углерода, 2-бутилена, 3-метилэтилкетона от объемной скорости при мольном соотношении ВЭС:О<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1:0,66:2,5 и T=300<sup>0</sup>С.

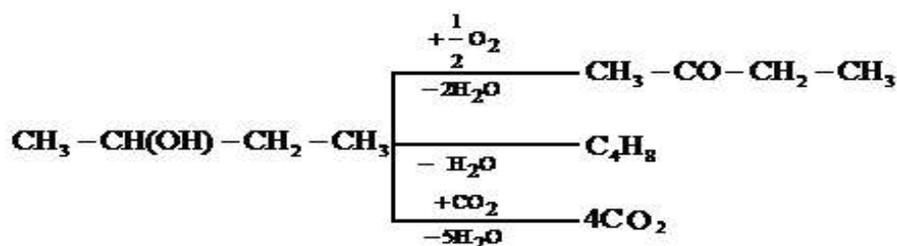
Влияние температуры и объемной скорости на ход реакции исследовано при оптимальных P<sub>ВЭС</sub> и P<sub>О<sub>2</sub></sub>, результаты которых представлены на рис. 2, 3.

Из рис.2 следует, что с повышением температуры от 280 до 320<sup>0</sup>С выход МЭК растет на 4-5%, а с дальнейшим повышением температуры (340<sup>0</sup>С) выход МЭК незначительно снижается. Конверсия спирта, выход

СО<sub>2</sub> и С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub> во всех исследованных интервалах температур непрерывно растет.

С повышением объемной скорости от 2000 до 4000 ч<sup>-1</sup> выход МЭК и СО<sub>2</sub> падает, а бутилена незначительно повышается, это наглядно видно в интервале объемной скорости 3000-4000ч<sup>-1</sup> (рис.3).

Полученные экспериментальные данные позволяют предположить следующую схему протекания реакции:



#### ЛИТЕРАТУРА

1. Брайловский С.М., Тёмкин О.Н., Трофимова. Окисление спиртов на металлах подгруппы меди. // Проблемы кинетики и катализа. 1985. т.19. С.146-175.
2. Ханмамедова Ф.М., Ахундова Г.Н., Туаришева Г.О. Влияние некоторых параметров на окисление этилового спирта на оксидном катализаторе. // Азерб. хим. Журнал. 1986. № 2. С.19-23.
3. Шахтахтинский Т.Н., Алиев А.М., Кулиев А.Р. и др. Подбор активного катализатора и кинетика реакции парциального окисления изоамилового спирта. // Кинетика и катализ. 1996. т. 37. №2. С. 286-293.
4. Leon G.A., Vande Water, Jan C. Vander Waat et al. Improved catalytic activity upon Ge incorporation into ZSM-5 zeolites. //Journal of catalysis. 2004. vol. 223. p. 170-178.
5. Brazlauskas M., Kitrys S. Synthesis and properties of CuO/zeolite sandwich type adsorbent-catalysts. //Chinese Journal of Catalysis. 2008. vol.29 is1. p.25-30.
6. Aliyev A.M., Shakhtakhtinsky T.N., Ghorbanpour A.A. et.al. Vapor-phase oxidation of aliphatic alcohols over

modified zeolite catalysts. // 6<sup>th</sup> World Congress on oxidation catalysis. Towards an integrated approach in innovation and development. Poster session A. Lille–France, July 5-10 2009. p.110-111, 1B-92.

7. Алиев А.М., Салаев Я.Б., Сарыджанов А.А. Окислительное дегидрирование бута-

нола-2 на металлцеолитных катализаторах. // V Международная конференция РХО им. Д.И. Менделеева "Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности". Тезисы докладов. М. 2013. С. 47-48.

### **MİS, SİNK VƏ PALLADIUM İONLARI İLƏ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ NaY SEOLİTİ ÜZƏRİNDƏ İKİLİ BUTİL SPİRTİNİN PARSİAL OKSİDLƏŞMƏSİNİN KİNETİKASININ TƏDQIQI**

*A.M.Əliyev, F.A.Ağayev, Ə.Ə.Sarıcanov, Ü.Ə.Məmmədova*

*CuZnPdNaY (3.0 kütl.% Cu<sup>2+</sup>, 4.0 kütl.% Zn<sup>2+</sup> və 1.0 kütl.% Pd<sup>2+</sup>) katalizatoru üzərində müxtəlif temperatur (280-340<sup>0</sup>C), həcmi sürət (2000-4000s<sup>-1</sup>) və ikili butil spirti (P<sub>IBS</sub>=0.12-0.36 atm.) və oksigenin (P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0.12-0.24 atm.) parsial təziqləri intervalında ikili butil spirtinin metiletilketona parsial oksidləşməsi reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, metiletilketonun reagentlərin parsial təziqlərindən asılılığı ekstremal xarakterlidir və onun maksimal çıxımı tədqiq olunan temperaturlarda, P<sub>IBS</sub>=0.24 atm. və P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0.16 atm şəraitində müşahidə olunur. Açar sözlər: kinetika, oksidləşmə, ikili butil spirti, metiletilketon.*

### **RESEARCH INTO OF KINETICS OF PARTIAL OXIDATION OF sec-BUTYL ALCOHOL ON ZEOLITE NaY, MODIFIED BY CATIONS OF COPPER, ZINC AND PALLADIUM**

*A.M.Aliyev, F.A.Agayev, A.A.Sarydzhanov, U.A.Mamedova*

*Kinetic regularities of the reaction of partial oxidation of sec-butyl alcohol (SBA) in methylethylketone on zeolite CuPdNaY (3.0 wt.% Cu<sup>2+</sup>, 4.0 wt.% Zn<sup>2+</sup> and 1.0 wt.% Pd<sup>2+</sup>) at various temperatures (280-340<sup>0</sup>C), bulk velocities (2000-4000h<sup>-1</sup>) and partial pressures of SBA (P<sub>SBA</sub>=0.12-0.36 atm. ) and oxygen (P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0.12-0.24 atm.) have been explored. It revealed that the dependence of the yield of MEK from partial pressures of reagents has extreme character and its maximum yield at the said temperatures was obtained at P<sub>SBA</sub>=0.24 atm. and P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0.16 atm.*

**Keywords:** kinetics, oxidation, sec-butyl alcohol, methylethylketone.

*Поступила в редакцию 02.09.2013.*