

УДК 541.128.13

doi:10.20998/2413-4295.2017.53.16

КІНЕТИКА ПРОЦЕСУ ОКИСНЮВАЛЬНОГО АМОНОЛІЗУ ІЗОБУТИЛОВОГО СПИРТУ НА Fe-Te_{0,85}-Mo-(BaCl₂)_{0,1} ОКСИДНОМУ КАТАЛІЗАТОРІ

О. О. МАЦЬКІВ^{1*}, В. В. ІВАСІВ², Р. В. НЕБЕСНИЙ², Л. Й. СОЛОДЯК³

¹Кафедра цивільної безпеки, НУ «Львівська політехніка», м. Львів, УКРАЇНА

²Кафедра технології органічних продуктів, НУ «Львівська політехніка», м. Львів, УКРАЇНА

³Кафедра фундаментальних дисциплін, ЛФ Дніпропетровського Національного університету залізничного транспорту ім. ак. В. Лазаряна, м. Львів, УКРАЇНА

* email: o.olex.ul@gmail.com

АНОТАЦІЯ Вивчено кінетичні закономірності реакції окиснювального амонілізу ізобутилового спирту до метакрилонітрилу на Fe-Te_{0,85}-Mo-(BaCl₂)_{0,1} оксидному каталізаторі. Розраховані константи швидкостей, енергії активації та теплоти адсорбції реакції утворення продуктів окиснювального амонілізу ізобутилового спирту на Fe-Te-Mo-O_x каталізаторі, промотованому BaCl₂, з оптимальним за виходом метакрилонітрилу співвідношенням Ba/Mo = 0,1 та запропоновано кінетичну модель, яка задовільно описує окиснювальний амоніліз ізобутилового спирту до метакрилонітрилу.

Ключові слова: ізобутиловий спирт; метакролеїн; метакрилонітрил; окиснювальний амоніліз; кінетична модель.

KINETIC OF THE AMMOXIDATION PROCESS OF ISOBUTYL ALCOHOL ON Fe-Te_{0,85}-Mo-(BaCl₂)_{0,1} OXIDE CATALYST

O. MATSKIV^{1*}, V. IVASIV², R. NEBESNYI², L. SOLODYAK³

¹ Department of Civil Safety, Lviv Polytechnic National University, Lviv, UKRAINE

² Department of Technology of organic products, Lviv Polytechnic National University, Lviv, UKRAINE

³ Department of Fundamental Subjects, LF of Dnipropetrovsk National University of Railway Transport named after academician V. Lazaryan, Lviv, UKRAINE

ABSTRACT The kinetic regularities of the ammoxidation of isobutyl alcohol to methacrylonitrile on Fe-Te_{0,85}-Mo-(BaCl₂)_{0,1} oxide catalyst were studied. The effect of temperature and concentrations of the initial reagents (isobutyl alcohol and NH₃) on the formation rate of the reaction products (methacroleine, methacrylonitrile and CO₂) and the conversion rate of the reagents was established. It is shown that with the increase of temperature and concentration of isobutyl alcohol conversion rate of the alcohol and formation rate of the reaction products increases. The established dependence of formation rate of the products of the isobutyl alcohol ammoxidation on the concentration of NH₃ shows that the formation rate of methacrylonitrile is proportional to the concentration of NH₃, and with the increase of NH₃ concentration, the formation rate of methacroleine is greatly reduced. The formation rate of CO₂ at lower temperatures is practically independent of the concentration of NH₃. The orders of the reactions of products formation with respect to isobutyl alcohol and NH₃ are determined. Kinetic equations for the process are derived based on Mars-van Krevelen mechanism. Rate constants, activation energy and heat of adsorption were calculated by linearization of the kinetic equations using obtained experimental data on the reactions of formation of the products of the ammoxidation of isobutyl alcohol on Fe-Te-Mo-O_x catalyst, promoted by BaCl₂, with optimum by methacrylonitrile yield ratio Ba/Mo = 0.1. A kinetic model is proposed that satisfactorily describes the ammoxidation of the isobutyl alcohol to methacrylonitrile and therefore can be used for the technological calculations of the process design.

Keywords: isobutyl alcohol; methacroleine; methacrylonitrile; ammoxidation; kinetic model.

Вступ

Метакрилати є важливими мономерами хімічної промисловості. Полімерні матеріали на їхній основі характеризуються доброю прозорістю, ударною міцністю, здатністю пропускати УФ – випромінювання і стійкістю до старіння, тому широко застосовуються у різноманітних галузях промисловості, а виробництво метакрилатних мономерів і полімерних матеріалів на їхній основі займає одне з головних місць у хімічній промисловості будь-якої розвинутої країни світу.

Найперспективнішим методом виробництва метакрилатних мономерів є каталітичне окиснення

ізобутилену (ІБ) або трет-бутилового (ТБС) спирту у дві стадії – спочатку до метакролеїну (МА), а потім до МАК. Оскільки значні кількості ІБ витрачаються на отримання високооктанової домішки до бензинів – метилтретбутилового етеру (МТБЕ), а також для алкілування бутанів з утворенням розгалужених вуглеводнів C₈, які мають високе октанове число, то пошук нових джерел сировини для виробництва метакрилатів є актуальною проблемою. Альтернативною до ізобутилену та трет-бутилового спирту сировиною для одержання МАК та її похідних може бути ізобутиловий спирт (ІБС), який міститься в «сивушній олії» – побічному продукті одержання етанолу зброджуванням крохмалистої чи цукристої

сировини. Потужність спиртових заводів України є досить високою, тому отримують значні кількості ІБС, який на даний час, в основному, використовується як розчинник. Тому актуальним є дослідження можливості використання ІБС для одержання метакрилатів, зокрема, окиснювальний амонізі (ОАМ) ізобутилового спирту до метакрилонітрилу.

Типовими каталізаторами окиснювального амонізу є складні змішані оксидні системи на основі оксидів перехідних металів [1]. Зокрема, часто використовуються каталітичні системи, що містять оксид молібдену [2-6] та оксид заліза [7-8]. Також відомий позитивний вплив додавання оксиду телуру до складу каталізатора на його каталітичну активність в процесі ОАМ [9].

В наших роботах [10-11] було досліджено окиснення та ОАМ ІБС на Fe:Te:Mo (1:0,85:1) оксидному каталізаторі. Було визначено кращий за виходом МАН каталізатор – Fe-Te_{0,85}-Mo-Va_{0,1}O_x та оптимальні умови процесу (T = 673 К, τ_к = 3,4 с), за яких конверсія ІБС становить 100 %, селективність за метакролеїном – 20 %, селективність за метакрилонітрилом – 72 % (91 % при рециркуляції утвореного метакролеїну) [11]. Для розроблення основ технології ОАМ ІБС необхідно вивчити кінетичні закономірності цього процесу.

Мета роботи

Метою даної роботи є вивчення кінетичних закономірностей процесу окиснювального амонізу ізобутилового спирту для розроблення основ технології ОАМ ІБС на Fe-Te_{0,85}-Mo-Va_{0,1}O_x - каталізаторі, який, згідно з роботою [11], є ефективним в реакції ОАМ ізобутилену.

Виклад основного матеріалу

Дослідження виконували імпульсним методом у диференціальному реакторі з псевдозрідженим шаром каталізатора у кінетичній області перебігу реакції, яку перевіряли методом подрібнення зерен каталізатора та зміною лінійної швидкості потоку при постійному часі контакту (τ_к). Аналіз продуктів реакції здійснювали хроматографічним методом.

Кінетичні закономірності визначали за трьох температур: 613, 643 та 673 К. Вивчали вплив концентрацій вихідних реагентів (ІБС та NH₃) на швидкість утворення продуктів реакції (МА, МАН і СО₂) та швидкість перетворення реагентів.

Результати досліджень показано на рис. 1 - 8. Бачимо (рис. 1), що із збільшенням концентрації ІБС швидкість перетворення спирту зростає, особливо з підвищенням температури. Така сама залежність спостерігається і для швидкостей утворення МА і СО₂ (рис. 2 і 4). За результатами експериментів швидкість утворення МАН особливо зростає з підвищенням температури до 673 К (рис. 3), а із збільшенням

концентрації ІБС спочатку зростає, а потім майже не змінюється, особливо за нижчих температур. Сповільнення швидкості при високих концентраціях ІБС можна пояснити гальмуванням процесу внаслідок блокування активних центрів каталізатора надлишком ІБС.

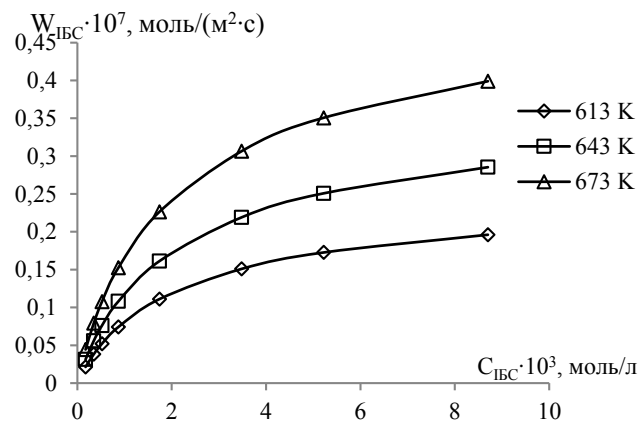


Рис. 1 – Залежність швидкості перетворення ІБС від концентрації ІБС. τ_к = 1,2 с, C_{NH₃} = 2,68·10⁻³ моль/дм³, CO₂ = 8,81·10⁻³ моль/дм³

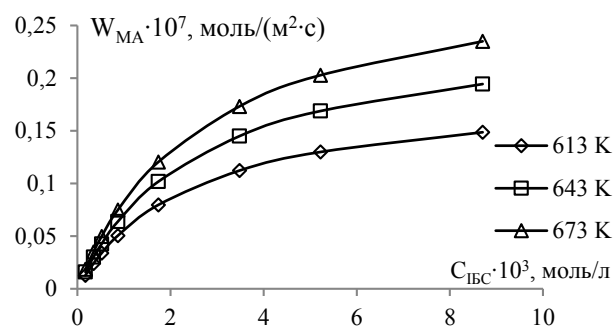


Рис. 2 – Залежність швидкості утворення МА від концентрації ІБС. τ_к = 1,2 с, C_{NH₃} = 2,68·10⁻³ моль/дм³, CO₂ = 8,81·10⁻³ моль/дм³

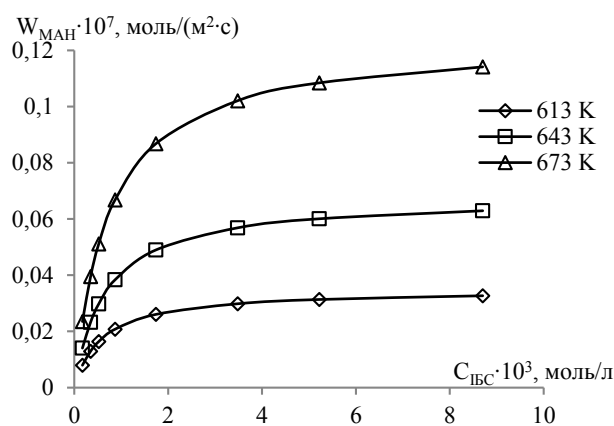


Рис. 3 – Залежність швидкості утворення МАН від концентрації ІБС. τ_к = 1,2 с, C_{NH₃} = 2,68·10⁻³ моль/дм³, CO₂ = 8,81·10⁻³ моль/дм³

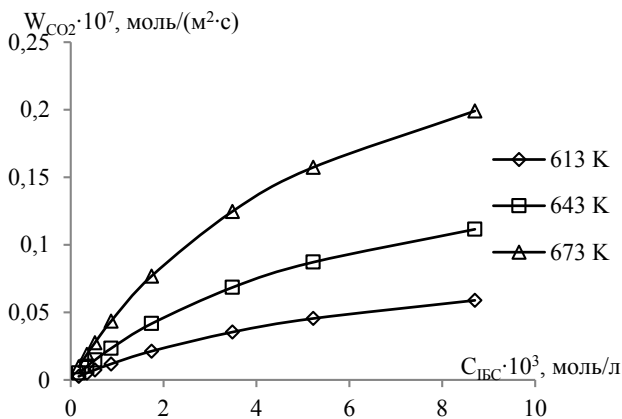


Рис. 4 – Залежність швидкості утворення CO_2 від концентрації ІБС. $\tau_k = 1,2$ с, $C_{NH_3} = 2,68 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $CO_2 = 8,81 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

За логарифмічною залежністю $\ln W_i$ від $\ln C_{IBC}$ визначені порядки реакцій утворення продуктів за ІБС: швидкість утворення МА – 0,6; швидкість утворення МАН – 0,4; швидкість утворення CO_2 – 0,8; швидкість перетворення ІБС – 0,56.

Вивчаючи вплив NH_3 на швидкість перетворення ІБС (рис. 5) бачимо, що зі збільшенням концентрації аміаку швидкість перетворення ІБС спочатку зменшується, а потім за нижчих температур майже не залежить від концентрації NH_3 , а при 673 К починає ледь збільшуватися.

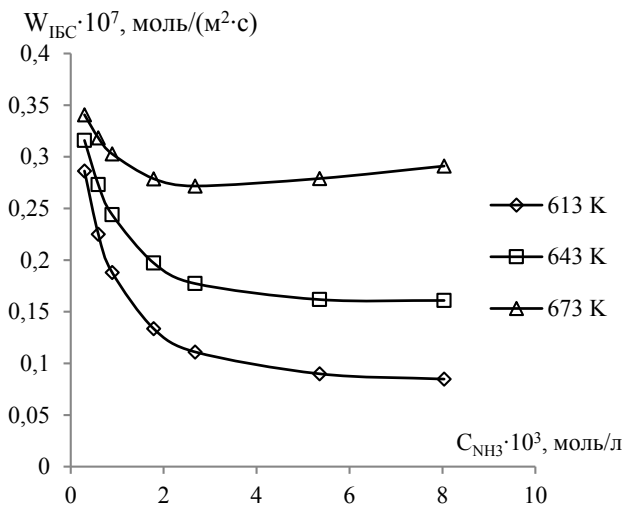


Рис. 5 – Залежність швидкості перетворення ІБС від концентрації NH_3 . $\tau_k = 1,2$ с, $C_{IBC} = 1,74 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $CO_2 = (7,7 - 9,3) \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

Залежність швидкості утворення продуктів реакції ОАМ ІБС від концентрації NH_3 показує, що із збільшенням концентрації аміаку швидкість утворення МА різко зменшується (рис. 6), а швидкість утворення CO_2 за нижчих температур практично не залежить від концентрації NH_3 , лише при 673 К вона незначно зменшується (рис. 8). Для реакції утворення МАН спостерігається протилежна залежність (рис. 7)

– швидкість утворення МАН пропорційна концентрації NH_3 . Особливо вона зростає при підвищеній температурі – 673 К. Встановлено, що порядок реакції утворення МАН за NH_3 складає 0,8.

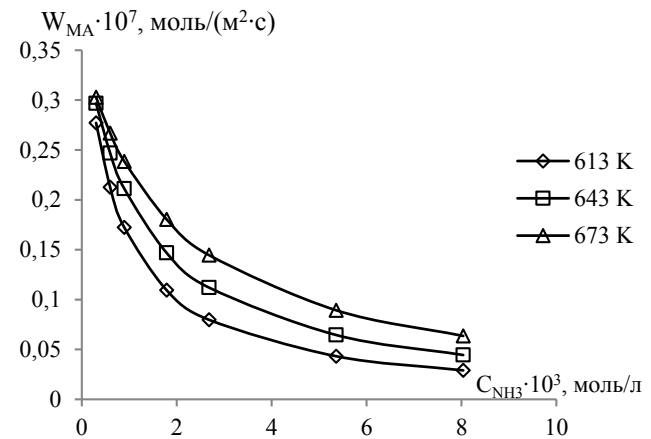


Рис. 6 – Залежність швидкості утворення МА від концентрації NH_3 . $\tau_k = 1,2$ с, $C_{IBC} = 1,74 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $CO_2 = (7,7 - 9,3) \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

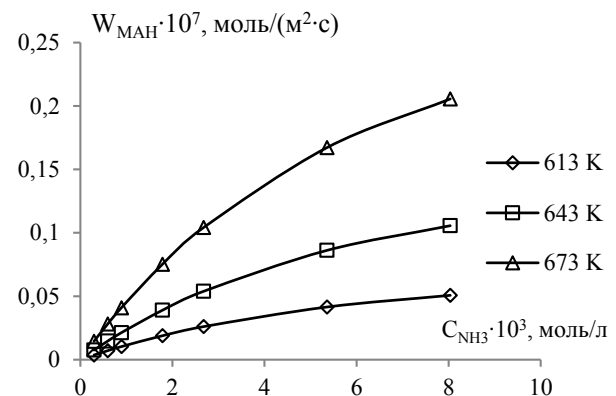


Рис. 7 – Залежність швидкості утворення МАН від концентрації NH_3 . $\tau_k = 1,2$ с, $C_{IBC} = 1,74 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $CO_2 = (7,7 - 9,3) \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

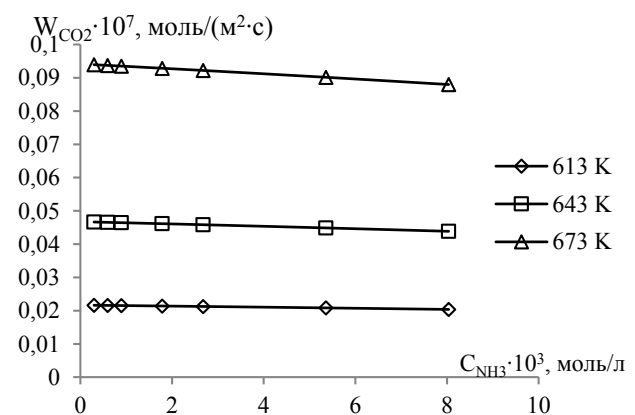


Рис. 8 – Залежність швидкості утворення CO_2 від концентрації NH_3 . $\tau_k = 1,2$ с, $C_{IBC} = 1,74 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $CO_2 = (7,7 - 9,3) \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

Обговорення результатів

При виведенні кінетичних рівнянь реакцій утворення продуктів взято до уваги, що реакція перебігає за стадійним окисно-відновним механізмом і швидкість її можна описати рівнянням, запропонованим Марсом Ван-Кревеленом:

$$W_{IBC} = k_1 [R] \Theta, \quad (1)$$

де Θ – ступінь покриття поверхні каталізатора киснем:

$$\Theta = \frac{k_2 [O_2]}{\nu k_1 [R] + k_2 [O_2]}, \quad (2)$$

де k_1 – константа швидкості стадії відновлення, k_2 – константа швидкості стадії реокиснення активного центру поверхні, ν – стехіометричний коефіцієнт; у нашому випадку $\nu = 1$, $[R]$ і $[O_2]$ – концентрації ІБС та кисню.

Отже, швидкість реакції окиснення ІБС (W_{IBC}) описується рівнянням:

$$W_{IBC} = \frac{k_1 C_{IBC} \cdot k_2 C_{O_2}}{k_1 C_{IBC} + k_2 C_{O_2}} \quad (3)$$

Згідно результатів експериментів, рівняння швидкості утворення МАН можна описати рівнянням, в яке входить компонента, що описує вплив концентрації аміаку на швидкість утворення МАН:

$$W_{MAH} = \frac{k_1 C_{IBC} \cdot k_2 C_{O_2}}{k_1 C_{IBC} + k_2 C_{O_2}} \cdot \frac{k_3 C_{NH_3}}{1 + b_1 C_{NH_3}}, \quad (4)$$

де k_3 – константа швидкості, що враховує вплив аміаку, b_1 – адсорбційний коефіцієнт.

У випадку утворення МА (рис. 6), із збільшенням концентрації NH_3 спостерігається зниження швидкості утворення МА в результаті його доокиснення до МАН. Отже, швидкість утворення МА можна записати таким рівнянням:

$$W_{MA} = \frac{k_2 C_{IBC} \cdot k_3 C_{O_2}}{k_2 C_{IBC} + k_3 C_{O_2}} \cdot \frac{1}{a_1 + b_2 C_{NH_3}} \quad (5)$$

У цьому рівнянні a_1 враховує швидкість реакції при відсутності NH_3 , а b_2 – адсорбційний коефіцієнт.

Реакція утворення CO_2 (рис. 8) також гальмується NH_3 і для її швидкості пропонується рівняння:

$$W_{CO_2} = \frac{k_4 C_{IBC} \cdot k_5 C_{O_2}}{k_4 C_{IBC} + k_5 C_{O_2}} \cdot \frac{1}{a_2 + b_3 C_{NH_3}} \quad (6)$$

Константи цих рівнянь розраховували таким чином: при постійній концентрації NH_3 другим множником рівнянь можна знехтувати і рівняння (4) буде таким:

$$W_i = \frac{k_1 C_{IBC} \cdot k_2 C_{O_2}}{k_1 C_{IBC} + k_2 C_{O_2}} \quad (7)$$

Перетворюючи його в лінійну форму, отримуємо:

$$\frac{C_{IBC}}{W_i} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \frac{C_{IBC}}{C_{O_2}} \quad (8)$$

Лінійною апроксимацією залежності $\frac{C_{IBC}}{W_i}$ від

$\frac{C_{IBC}}{C_{O_2}}$ визначаємо k_1 і k_2 .

Досліджуючи вплив концентрації NH_3 на швидкість утворення МАН при постійній концентрації ІБС та O_2 перший множник рівняння (4) позначаємо А:

$$A = \frac{k_1 C_{IBC} \cdot k_2 C_{O_2}}{k_1 C_{IBC} + k_2 C_{O_2}} \quad (9)$$

Знаючи k_1 і k_2 вираховуємо А і перетворюємо рівняння (4) у лінійну форму:

$$\frac{A \cdot C_{NH_3}}{W_{MAH}} = \frac{1}{k_3} + \frac{b_1}{k_3} C_{NH_3} \quad (10)$$

Лінійною апроксимацією залежності $\frac{A \cdot C_{NH_3}}{W_{MAH}}$

від C_{NH_3} визначаємо k_3 і b_1 . У випадку МА та CO_2 також визначали А, розраховували його значення і за лінійною апроксимацією залежності $\frac{A_i}{W_i}$ від C_{NH_3}

при постійних C_{IBC} та C_{O_2} визначали a_1 та b_1 .

Енергії активації, теплоти адсорбції та передекспоненційні множники реакцій визначали з лінійної апроксимації $\ln k_i$ від $1/T$.

Розраховані константи швидкостей, енергії активації та теплоти адсорбції наведені в табл. 1.

Порівнюючи енергії активації ($E_{акт}$) утворених продуктів, бачимо, що $E_{акт}$ для МА є найменшою, тому з підвищенням температури селективність за МА буде спадати. $E_{акт}$ утворення МАН та CO_2 є доволі високою, отже з підвищенням температури їх селективність буде збільшуватися, однак, оскільки E_{CO_2} більша ніж E_{MAN} , то з підвищенням температури селективність за CO_2 буде зростати у більшій мірі, тому необхідно обмежити підвищення температури. Коефіцієнт кореляції визначених кінетичних рівнянь з експериментальними даними становить 0,96 - 0,98.

Таблиця 1 – Константи швидкостей та кінетичні параметри реакції утворення продуктів окиснювального амонілізу ІБС на Fe-Te-Mo-O_x каталізаторі, промотованому BaCl₂, з оптимальним за виходом МАН співвідношенням Ва/Мо = 0,1

T _p , K	ІБС		МА				МАН				CO ₂			
	k ₁ ·10 ⁴ , дм ³ /м ² ·с	k ₂ ·10 ⁴ , дм ³ /м ² ·с	k ₃ ·10 ⁴ , дм ³ /м ² ·с	k ₄ ·10 ⁴ , дм ³ /м ² ·с	a ₁	b ₁ , дм ³ /моль	k ₅ ·10 ⁴ , (дм ³) ² /моль·м ² ·с	k ₆ ·10 ⁴ , (дм ³) ² /моль·м ² ·с	k ₇ , (дм ³) ² /моль·м ² ·с	b ₂ , дм ³ /моль	k ₈ ·10 ⁴ , дм ³ /м ² ·с	k ₉ ·10 ⁴ , дм ³ /м ² ·с	a ₂	b ₃ , дм ³ /моль
613	1,27	0,27	0,79	0,22	0,18	324,2	0,59	0,04	474,6	127,3	0,15	0,12	0,99	7,6
643	1,85	0,39	0,98	0,29	0,26	256,9	1,02	0,08	519,7	124,1	0,31	0,22	0,90	7,4
673	2,62	0,54	1,14	0,35	0,34	197,3	1,67	0,14	564,6	121,2	0,58	0,38	0,83	7,2
E, кДж/моль	41,6	40,2	20,8	27,8	36,3	-28,3	59,4	72,4	9,9	-2,8	75,8	65,1	-10,5	-3,1
k ₀	0,443	0,072	0,0047	0,0051	223	1,26	6,78	5,84	3327	73,49	43,59	4,26	0,127	4,12

Примітка: E – енергія активації для констант швидкості k_i або теплота адсорбції для адсорбційних коефіцієнтів b_i.

Висновки

Таким чином, встановлено, що із збільшенням температури та концентрації ІБС швидкість перетворення спирту і утворення продуктів реакції зростає. Залежність швидкості утворення продуктів реакції ОАМ ІБС від концентрації NH₃ показує, що швидкість утворення МАН пропорційна концентрації NH₃, а із збільшенням концентрації NH₃ швидкість утворення МА різко зменшується, швидкість утворення CO₂ за нижчих температур практично не залежить від концентрації NH₃. Запропоновані кінетичні рівняння (4 – 6) можна вважати кінетичною моделлю даного процесу, яка задовільно описує окиснювальний амоніліз ІБС до МАН і яку можна використати для розроблення основ технології ОАМ ІБС.

Список літератури

- Brazdil, J.** A critical perspective on the design and development of metal oxide catalysts for selective propylene ammoxidation and oxidation / **J. Brazdil** // *Applied Catalysis A: General*. – 2017. – № 543. – P. 225-233. – doi:10.1016/j.apcata.2017.06.022.
- Guerrero-Pérez, M.** Alumina supported Mo–V–Te–O catalysts for the ammoxidation of propane to acrylonitrile / **M. Guerrero-Pérez, L. Alemany** // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – № 341(1-2). – P. 119-126. – doi:10.1016/j.apcata.2008.02.032.
- Thanh-Binh, N.** Ammoxidation of acrolein to acrylonitrile over bismuth molybdate catalysts / **N. Thanh-Binh, J. Dubois, S. Kaliaguine** // *Applied Catalysis A: General*. – 2016. – № 520. – P. 7-12. – doi:10.1016/j.apcata.2016.03.030.
- Woo, J.** A study of M1/M2 phase synergy in the MoVTe(Nb,Ta)O catalysts for propane ammoxidation to acrylonitrile / **J. Woo, U. Sanghavi, A. Vonderheide, V. Gulians** // *Applied Catalysis A: General*. – 2016. – № 515. – P. 179-189. – doi:10.1016/j.apcata.2016.01.038.
- Yu, J.** Propane ammoxidation over Mo–V–Te–Nb–O M1 phase: Density functional theory study of propane oxidative dehydrogenation steps / **J. Yu, Y. Xu, V. Gulians** // *Catalysis Today*. – 2014. – № 238. – P. 28-34. – doi:10.1016/j.cattod.2014.02.053.
- Kubo, J.** Propane ammoxidation with lattice oxygen of Mo–V–O-based complex metal oxide catalysts / **J. Kubo, N. Watanabe, W. Ueda** // *Chemical Engineering Science*. – 2008. – № 63(6). – P. 1648-1653. – doi:10.1016/j.ces.2007.11.011.
- Nagaraju, P.** Effect of P/Fe ratio on the structure and ammoxidation functionality of Fe-P-O catalysts / **P. Nagaraju, C. Srilakshmi, N. Pasha, N. Lingaiah, I. Suryanarayana, P. Prasad** // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – № 334(1-2). – P. 10-19. – doi:10.1016/j.apcata.2007.04.024.
- Bulánek, R.** Ammoxidation of propane over Fe-zeolites: Effect of reaction variables and catalyst composition and structure / **R. Bulánek, K. Raabová, G. Košová-Kučerová, L. Čapek** // *Catalysis Today*. – 2009. – № 141(3-4). – P. 254-259. – doi:10.1016/j.cattod.2008.03.035.
- Guerrero-Pérez, M.** Effect of tellurium addition to supported Mo-V-O catalysts for the ammoxidation of propane to acrylonitrile / **M. Guerrero-Pérez, M. Herrera, I. Malpartida, M. Larrubia, L. Alemany** // *Catalysis Today*. – 2008. – № 133-135. – P. 919-924. – doi:10.1016/j.cattod.2007.12.101.
- Жизневський, В. М.** Газофазне окиснення

ізобутилового спирту на Fe-Te-Mo-оксидному каталізаторі / **В. М. Жизневський, В. В. Гуменецький, О. О. Мацьків, В. В. Івасів** // *Каталіз і нефтехімія*. – 2006. – № 1. – С. 85-89.

11. **Жизневський, В. М.** Метаакрилонітрil. Одержання окиснювальним амонілізом ізобутилового спирту / **В. М. Жизневський, О. О. Мацьків, І. Д. Івасків, В. В. Івасів** // *Хімічна промисловість України*. – 2007. – № 3. – С. 3-7.

Bibliography (transliterated)

1. **Brazdil, J.** A critical perspective on the design and development of metal oxide catalysts for selective propylene ammoxidation and oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 2017, **543**, 225-233, – doi:10.1016/j.apcata.2017.06.022.
2. **Guerrero-Pérez, M., Alemany, L.** Alumina supported Mo–V–Te–O catalysts for the ammoxidation of propane to acrylonitrile. *Applied Catalysis A: General*, 2008, **341**(1-2), 119-126, – doi:10.1016/j.apcata.2008.02.032.
3. **Thanh-Binh, N., Dubois, J., Kaliaguine, S.** Ammoxidation of acrolein to acrylonitrile over bismuth molybdate catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2016, **520**, 7-12, – doi:10.1016/j.apcata.2016.03.030.
4. **Woo, J., Sanghavi, U., Vonderheide, A., Guliants, V.** A study of M1/M2 phase synergy in the MoVTe(Nb,Ta)O catalysts for propane ammoxidation to acrylonitrile. *Applied Catalysis A: General*, 2016, **515**, 179-189, – doi:10.1016/j.apcata.2016.01.038.
5. **Yu, J., Xu, Y., Guliants, V.** Propane ammoxidation over Mo–V–Te–Nb–O M1 phase:

- Density functional theory study of propane oxidative dehydrogenation steps. *Catalysis Today*, 2014, **238**, 28-34, – doi:10.1016/j.cattod.2014.02.053.
6. **Kubo, J., Watanabe, N., Ueda, W.** Propane ammoxidation with lattice oxygen of Mo–V–O-based complex metal oxide catalysts. *Chemical Engineering Science*, 2008, **63**(6), 1648-1653, – doi:10.1016/j.ces.2007.11.011.
 7. **Nagaraju, P., Srilakshmi, C., Pasha, N., Lingaiah, N., Suryanarayana, I., Prasad, P.** Effect of P/Fe ratio on the structure and ammoxidation functionality of Fe-P-O catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2008, **334**(1-2), 10-19, – doi:10.1016/j.apcata.2007.04.024.
 8. **Bulánek, R., Raabová, K., Košová-Kučerová, G., Čapek, L.** Ammoxidation of propane over Fe-zeolites: Effect of reaction variables and catalyst composition and structure. *Catalysis Today*, 2009, **141**(3-4), 254-259. – doi:10.1016/j.cattod.2008.03.035.
 9. **Guerrero-Pérez, M., Herrera, M., Malpartida, I., Larrubia, M., Alemany, L.** Effect of tellurium addition to supported Mo-V-O catalysts for the ammoxidation of propane to acrylonitrile. *Catalysis Today*, 2008, **133-135**, 919-924. – doi:10.1016/j.cattod.2007.12.101.
 10. **Zhiznevsky, V. M., Gumenetsky, V. V., Matskiy, O. O., Ivasiv, V. V.** Gazofazne okisnennja izobutilovogo spirту na Fe-Te-Mo-oksидnomu katalizatori. *Kataliz i neftehimija*, 2006, **1**, 85-89.
 11. **Zhiznevsky, V. M., Matskiy, O. O., Ivas'kiv, I. D., Ivasiv, V. V.** Metakrilonitril. Oderzhannja okisnjuval'nim amonolizom izobutilovogo spirту. *Himichna promislovist' Ukraini*, 2007, **3**, 3-7.

Відомості про авторів (About Authors)

Мацьків Олена Олександрівна – кандидат технічних наук, Національний університет «Львівська політехніка», асистент кафедри цивільної безпеки; м. Львів, Україна, e-mail: o.olex.ul@gmail.com.

Olena Matskiy – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Lviv Polytechnic National University, Assistant of Department of Civil Safety; Lviv, Ukraine; e-mail: o.olex.ul@gmail.com.

Небесний Роман Володимирович – кандидат технічних наук, Національний університет «Львівська політехніка», провідний науковий співробітник кафедри технології органічних продуктів; м. Львів, Україна; e-mail: nebesnyi@lp.edu.ua.

Roman Nebesnyi – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Lviv Polytechnic National University, Leading Research Fellow of Department of Technology of organic products; Lviv, Ukraine; e-mail: nebesnyi@lp.edu.ua.

Івасів Володимир Васильович – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, Національний університет «Львівська політехніка», провідний науковий співробітник кафедри технології органічних продуктів; м. Львів, Україна; e-mail: el.spectre.x@gmail.com.

Volodymyr Ivasiv – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Senior Research Fellow, Lviv Polytechnic National University, Leading Research Fellow of Department of Technology of organic products; Lviv, Ukraine; e-mail: el.spectre.x@gmail.com.

Солодяк Лілія Йосифівна – кандидат технічних наук, ЛФ Дніпропетровського Національного університету залізничного транспорту ім. ак. В. Лазаряна, доцент кафедри фундаментальних дисциплін; м. Львів, Україна, e-mail: lilja-s@ukr.net.

Lilia Solodyak – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), LF of Dnipropetrovsk National University of Railway Transport named after academician V. Lazaryan, Docent of Department of Fundamental Subjects; Lviv, Ukraine; e-mail: lilja-s@ukr.net.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Мацьків, О. О. Кінетика процесу окиснювального амонілізу ізобутилового спирту на Fe-Te_{0,85}-Mo-(BaCl₂)_{0,1} оксидному каталізаторі / **О. О. Мацьків, В. В. Івасів, Р. В. Небесний, Л. Й. Солодяк** // *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 107-113. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.16.

Please cite this article as:

Matskiv, O., Ivasiv, V., Nebesnyi, R., Solodyak, L. Kinetic of the oxidative ammonolysis process of isobutyl alcohol on Fe-Te_{0,85}-Mo-(BaCl₂)_{0,1} oxide catalyst. *Bulletin of NTU "KhPI" Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, **53** (1274), 107–113, doi:10.20998/2413-4295.2017.53.16.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Мацьків, О. О. Кінетика процесу окислювального амонілізу ізобутилового спирту на Fe-Te_{0,85}-Mo-(BaCl₂)_{0,1} оксидному каталізаторі / **О. О. Мацьків, В. В. Івасів, Р. В. Небесний, Л. Й. Солодяк** // *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 107-113. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.16.

АННОТАЦІЯ *Изучены каталитические закономерности реакции окислительного аммонолиза изобутилового спирта до метакрилонитрила на Fe-Te_{0,85}-Mo-(BaCl₂)_{0,1} оксидном каталитизаторе. Установлены константы скоростей, энергии активации и теплоты адсорбции реакций образования продуктов окислительного аммонолиза изобутилового спирта на Fe-Te-Mo-O_x каталитизаторе, промотированном BaCl₂, с оптимальным за выходом метакрилонитрила соотношением Ba/Mo = 0,1, и предложено кинетическую модель, которая удовлетворительно описывает окислительный аммонолиз изобутилового спирта до метакрилонитрила.*

Ключевые слова: *изобутиловый спирт; метакролеин; метакрилонитрил; окислительный аммонолиз; кинетическая модель.*

Поступила (received) 30.11.2017