

В.В. Гуменецький, О.В. Шищак, В.М. Жизневський
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

ВИКОРИСТАННЯ ОЛЕФІНІВ ФРАКЦІЇ C₄ ТЕРМОКАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ НАФТОПЕРЕРОБКИ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ МЕТАКРОЛЕЇНУ І БУТАДІЄНУ

© Гуменецький В.В., Шищак О.В., Жизневський В.М., 2013

В імпульсній проточній установці досліджено процес сумісного окиснення ізобутилену та окислювального дегідрування бутену-1 на оксидному Fe-Te-Mo-O_x каталізаторі. Встановлено оптимальні за виходом продуктів (метакролеїн, бутадієн-1,3) умови процесу. Показано, що селективність за бутадієном-1,3 зростає із збільшенням тривалості контакту при температурі 633 К, а селективність за метакролеїном при 693 К має максимум за $t_{\text{к}}=0,6$ с.

Максимальний сумарний вихід цільових продуктів реакції (68,7 %) одержано за температури 693 К і часу контакту 3,6 с.

Ключові слова: метакролеїн, бутадієн-1,3, каталізатор, окиснення, дегідрування.

The joint process of isobutylene oxidation and butene-1 oxidative dehydration is studied on the basis of Fe-Te-Mo-O_x catalyst in the impulse flown plant. The optimal process conditions of products yield (methacrolein, butadiene-1,3) are determined. It is shown that the selectivity by butadiene-1,3 increases with the contact time rising at 633 K and the selectivity by methacrolein at 693 K is maximal at contact time of 0.6 s.

The maximal total yield of the target reaction products (68.7 %) is obtained at 693 K and contact time of 3.6 s.

Key words: methacrolein, butadiene-1,3, catalyst, oxidation, dehydration.

Постановка проблеми. Під час піролізу вуглеводневої сировини – вузьких і широких прямогонних чи вторинних нафтових фракцій, до етилену, а також у процесі каталітичного крекінгу утворюється як побічний продукт фракція C₄, яка складається переважно з бутіленів. Вона містить до 45 об. % бутадієну-1,3 (БД) та майже по 20 об. % ізобутилену та бутенів. Розділення цієї фракції на окремі вуглеводні є складним та енергоємним процесом. Для вилучення БД у промисловості використовують метод його екстрагування амонійним комплексом міді. Після екстракції БД, на нашу думку, олефіни, які залишилися в газі найраціональніше піддавати окисненню без їх розділення. У такому разі, якщо підібрати відповідний каталізатор, можна одержати метакролеїн (МА) окисненням ізобутилену та БД – окислювальним дегідруванням бутенів. МА знаходить застосування у синтезі різноманітних хімічних речовин, як приклад подальшим його окисненням отримують метакрилову кислоту (МАК) – важливий мономер хімічної промисловості, БД також важливий мономер для промислового синтезу полі- та співполімерів.

Процеси окислювального дегідрування, як відомо [1], мають вагомні переваги над процесами простого дегідрування, а саме:

– реакція з ендотермічної переходить в екзотермічну в результаті згорання утвореного водню;

– у результаті згорання водню з утворенням води реакція переходить з оборотної в необоротну, що дає змогу за наявності каталізаторів отримати практично повну ступінь перетворення олефінів;

- утворена водяна пара пом'якшує процес дегідрування, який відбувається без утворення коксу;
- реакцію ведуть за значно нижчих температур – 673–723 К замість 773–823 К.

Отже, **метою нашої роботи** є одночасне окиснення суміші олефінів фракції C_4 для отримання МА і окисдаційного дегідрування н-бутенів з використанням Fe-Te-Mo- O_x каталізатора, який має добрі каталітичні властивості в реакції окиснення ізобутилену в МА [2] та окиснювального дегідрування бутенів до дивінілу [3]. Аналізи результатів цих робіт [2, 3] свідчать, що ізобутен окиснюється за нижчих температур, ніж дегідується бутен-1. Тому дослідження сумісного окиснення та окиснювального дегідрування олефінів фракції C_4 має, на нашу думку, **актуальне значення**. Дослідження цього процесу виконувалося на Fe-Te-Mo- O_x каталізаторі.



Рис. 1. Схема приготування каталізаторів

Експериментальна частина. Дослідження проводили в проточному реакторі з імпульсною подачею реакційної суміші і хроматографічним аналізом вихідних і кінцевих продуктів реакції. Каталізатори готували за схемою, зображеною на рис. 1.

Оксидний каталізатор **Fe-Te-Mo-O_x** готували з водних розчинів нітрату тривалентного заліза – Fe(NO₃)₃·9H₂O; гексамолібдату амонію [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O] та телурової кислоти (H₂TeO₄·2H₂O).

Каталітичні властивості каталізатора в різних умовах досліджень визначали в імпульсній установці з повним газохроматографічним аналізом продуктів реакції. Для аналізу всіх продуктів використовували два датчики (катарометр і ПІД) та три хроматографічні колонки. Дві – для аналізу на катарометрі, де визначали CO₂ і вуглеводні (ізобутен і бутен-1, які виходили разом, цис- транс-бутен- 2 та дивініл). Використовували колонку завдовжки 4 м, заповнену хроматоном-N з рідкою фазою – 20 % мас. ефіру нормальної масляної кислоти і триетиленгліколю. На другій колонці завдовжки 2 м, заповненій молекулярними ситами NaX, визначали O₂, N₂, CO. Для аналізу рідинних (у нормальних умовах) продуктів реакції (оцтовий альдегід, ацетон, акролеїн, та МА) використовували колонку завдовжки 3 м, заповнену хроматоном-N-DMCS з 15 % мас. ПЕГ-6000. Перші дві колонки працювали за кімнатної температури, а третя знаходилась у термостаті хроматографа за температури 353 К.

Каталітичні властивості каталізатора визначали за температур: 633, 663 і 693 К і тривалості контакту: 0,6; 1,2; 1,8; 2,4 і 3,6 с. Каталізатор Fe:Te:Mo (1,00:0,85:1,00) характеризувався такими властивостями: питома поверхня (м²/г) до активації 24; після активації 0,8; кислотність (моль NH₃·10⁶/м²) 4,0. Питому поверхню каталізатора визначали методом теплової десорбції аргону на хроматографі [4].

Результати досліджень та їх обговорення. Одержані результати досліджень наведено в таблиці.

Сумісне окислення ізобутилену в метакролеїн і окислювальне дегідрування бутену-1 в дивініл на Fe-Te-Mo-O_x каталізаторі. Імпульсна хроматографічна установка. V_{імп}=6,2 см³, V_п=0,56 см³/с, склад реакційної суміші (об. %): C₄H₈-2, бутен-1-2, O₂-6 в He

| № досл. | t _к , с. | Т К | X, % | | | Селективність, % | | | Вихід, % МА+БД |
|------------|------------------------|--------|-----------------|-----------------------------------|---------|------------------|------|--------|-------------------|
| | | | SC ₄ | і C ₄ H ₈ ; | бутен-1 | МА | БД | SMA+БД | |
| 1 | 0.6 | 693 | 50,0 | 79,0 | 21,0 | 66,1 | 21,5 | 87,6 | 43,8 |
| 2 | 0.6 | 663 | 44,0 | 65,0 | 23,0 | 64,9 | 23,0 | 87,9 | 38,7 |
| 3 | 0.6 | 633 | 39,0 | 60,0 | 18,0 | 70,0 | 20,2 | 90,2 | 35,2 |
| 4 | 1.2 | 693 | 67,0 | 85,0 | 49,0 | 63,2 | 25,3 | 88,5 | 59,3 |
| 5 | 1,2 | 663 | 60,0 | 77,0 | 43,0 | 66,7 | 24,0 | 90,7 | 54,4 |
| 6 | 1,2 | 633 | 50,0 | 69,0 | 31,0 | 71,0 | 20,6 | 91,6 | 45,8 |
| 7 | 1.8 | 693 | 75,0 | 89,0 | 61,0 | 47,0 | 37,4 | 84,9 | 63,7 |
| 8 | 1,8 | 663 | 69,0 | 83,0 | 55,0 | 55,2 | 33,7 | 88,9 | 61,3 |
| 9 | 1,8 | 633 | 59,0 | 78,0 | 40,0 | 62,7 | 27,9 | 90,6 | 53,4 |
| 10 | 2.4 | 693 | 79,0 | 93,0 | 65,0 | 40,0 | 40,5 | 80,5 | 63,6 |
| 11 | 2,4 | 663 | 74,0 | 85,0 | 63,0 | 39,1 | 47,2 | 86,3 | 63,9 |
| 12 | 2,4 | 633 | 66,0 | 78,0 | 54,0 | 54,3 | 35,0 | 89,3 | 58,9 |
| 13 | 3.6 | 693 | 87,0 | 100,0 | 74,1 | 39,0 | 40,0 | 79,0 | 68,7 |
| 14 | 3,6 | 663 | 77,0 | 97,0 | 57,0 | 42,0 | 45,0 | 87,0 | 67,0 |
| 15 | 3,6 | 633 | 72,0 | 83,0 | 61,0 | 45,0 | 41,0 | 86,0 | 61,9 |

Примітка: V_{імп}-об'єм імпульсу; V_п-швидкість потоку; X-конверсія; Σ-сума.

У продуктах реакції крім МА та дивінілу були наявні CO₂, CO, незначні кількості ацетальдегіду, ацетону та оцтової кислоти.

З одержаних результатів бачимо, що із збільшенням тривалості контакту зростає селективність за бутадієном. Але за високих температур (663, 693 К) і часу контакту, більшому ніж 2,4 с, спостерігається доокиснення БД. Селективність за МА за 693 К має максимум при $\tau_k=0,6$ с (час мінімальний із дослідженого). За 633 та 663 К вказаний максимум зміщується до тривалішого часу контакту ($\tau_k=1,2$ с). Максимальна селективність за сумою МА+ДВ 91,6 % отримана за 633 К і $\tau_k=1,2$ с, а максимальний вихід вказаних продуктів (68,7 %) у разі температури 693 К та $\tau_k=3,6$ с. У вказаних умовах селективність за МА становить 39 %, за БД – 40 %.

Як бачимо в усіх дослідах, конверсія ізобутилену перевершує конверсію бутену-1. Повна конверсія ізобутилену отримана в оптимальних умовах (умови максимального виходу суми продуктів) процесу. З одержаних результатів досліджень можна зробити висновок, що для максимального виходу МА, або вищої селективності за МА, необхідно працювати за невисоких температур (633–663 К) та середньому, із досліджених, часі контакту. За температури 693 К і зміни тривалості контакту τ_k від 0,6 с до 3,6 с зростає сума виходів цільових продуктів з 43,8 до 68,7 % і одночасно зменшується співвідношення виходів МА:БД, а саме з 8,73 до 1,32, що свідчить значне зростання виходу бутадієну. Максимальний вихід МА (46,9 %) на поданий ізобутен отримано за 693 К і $\tau_k=1,2$ с, а відповідно максимальний вихід бутадієну (29,7 %) – за 663 К і $\tau_k=2,4$ с.

Проведені нами раніше дослідження каталітичної системи Mo-Sb-Te-O [5] показали, що каталізатор складу $Mo_{12}SbTeO_x$ має порівняно з Fe-Te-Mo- O_x гірші каталітичні властивості в реакції сумісного окиснення ізобутилену в МА і окиснювального дегідрування бутену-1 до БД. Так, за температури 693 К і часу контакту 3,6 с сумарний ступінь перетворення олефінів становить 72 %, а сумарна селективність за МА та БД – 74 %. Встановлено, що з підвищенням температури від 633 до 693 К селективність за БД зростає, а за МА знижується. А в цьому процесі Fe-Te-Mo- O_x каталізатор забезпечує кращі результати сумісного окиснення ізобутилену в МА і окиснювального дегідрування бутену-1 в БД.

Висновки. 1. Проведеними дослідженнями встановлено, що Fe-Te-Mo- O_x каталізатор, запропонований для окремого окиснення ізобутилену в МА або окиснювального дегідрування бутенів до бутадієну, можна використовувати для процесу перетворення вуглеводневої фракції C_4 без попереднього розділення олефінів.

2. Склад продуктів реакції і їх вихід можна регулювати умовами ведення процесу.

3. Максимальний вихід (68,7 %) метакролену (39,1 %) + бутадієну-1,3 (29,6 %) досягнуто за температури 693 К та $\tau_k=3,6$ с.

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия. – 1988. – 592 с. 2. Жизневский В.М., Ключиковский А.И., Толопко Д.К., Федевич Е.В. Окисление изобутилена до метакролеина. ЖПХ. – 1966. – № 11. – С. 2540–48. 3. Бурогохайн Дебен. Окислительное дегидрирование бутена-1 в бутадие-1,3: автореф. дис... канд. хим. наук. – Львів: ЛПН. – 1989. – 17 с. 4. Проблемы теории и практики исследований в области катализа / Под ред. Ройтера В.А. – Киев: Наукова Думка, 1973. – 361 с. 5. Бажан Л.В., Жизневський В.М., Гуменецький В.В., Майкова С.В. Сумісне окиснення і окислювальний амоніліз олефінів фракції C_4 на $Mo_{12}-Sb-Te-O_x$ каталізаторі, промотованому оксидом заліза. Вісник Держ. ун-ту “Львівська політехніка” Хімія, технологія речовин та їх застосування. – № 388. – 2000. – С. 165–168.