

УДК 541.128.13

ОКИСЛЮВАЛЬНЕ ДЕГІДРУВАННЯ ЕТИЛБЕНЗОЛУ ДО СТИРОЛУ НА Fe-Bi-Mo ОКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

© Цибух Р.Д., Жизневський В.М., Гуменецький В.В.*, 2000

Державний університет "Львівська політехніка", кафедра технології органічних продуктів, *кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

Розглянуто вплив різних співвідношень заліза та вісмуту на каталітичні властивості системи Fe-Bi-Mo в реакції окислювального дегідрування етилбензолу. Визначено оптимальний елементарний склад каталізатора та оптимальні умови проведення процесу.

The influence of iron and bismuth ratio on the catalytic properties of Fe-Bi-Mo system in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene has been considered. Optimum ratio of the elements in the catalyst and optimum conditions of the process realization have been estimated.

На сьогодні важливий у хімічній промисловості мономер – стирол (СТ) – отримують каталітичним дегідруванням етилбензолу (ЕБ) на змішаних оксидних каталізаторах при температурі 833-873 К та розбавленні реакційної суміші водяною парою у відношенні 1:2,5-3. У цих умовах стирол утворюється з виходом 38 % на пропущений і 88-92 % на прореагований етилбензол [1].

Роботи останнього десятиліття загалом свідчать про значний інтерес дослідників до отримання цільових сполук окислювальним дегідруванням вуглеводнів, зокрема, досить успішно були розроблені процеси окислювального дегідрування олефінових вуглеводнів.

У той же час для нас представляло інтерес дослідити можливість застосування цього методу стосовно етилбензолу з метою отримання стиролу, оскільки останній є багатотоннажним промисловим продуктом, який широко застосовують в різних галузях народного господарства.

Як вихідна для досліджень нами була вибрана система Fe-Bi-Mo, яка проявляє досить високу активність у реакціях окислення пропілену до акролеїну та окислювального дегідрування бутенів у дивініл [2].

Були приготовлені Fe-Bi-Mo-O каталізатори такого атомарного складу: $Fe_2Bi_{0,5}Mo_2O_x$, $Fe_2Bi_1Mo_2O_x$, $Fe_2Bi_2Mo_2O_x$, $Fe_2Bi_3Mo_2O_x$ та досліджені їх каталітичні властивості імпульсним методом з повним хроматографічним аналізом продуктів реакції.

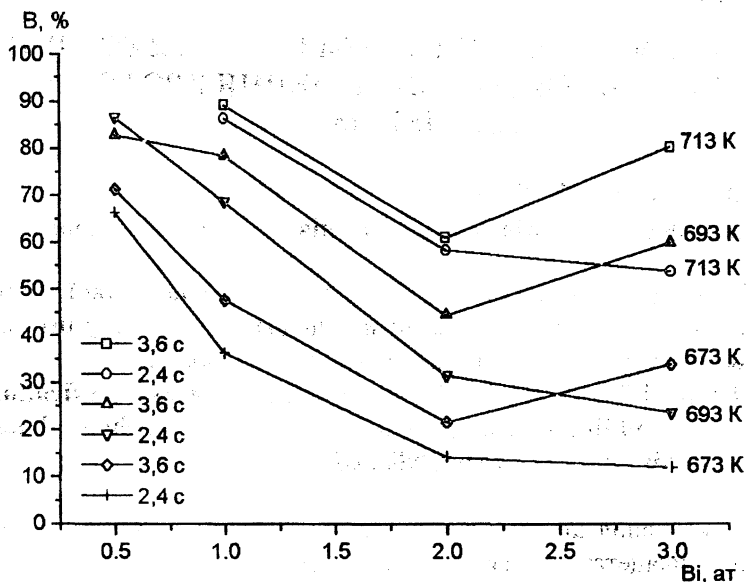
З рисунка видно, що під час збільшення вмісту вісмуту в каталізаторі за однакових умов проведення експериментів вихід стиролу зменшується.

На каталізаторі (K_1) при 693 К і часі контакту 3,6 с вихід стиролу становить 82,7 %, а на наступних каталізаторах цієї серії (K_2 , K_3 і K_4) вихід стиролу відповідно становить в цих умовах 78,4; 44,4 і 59,9 %.

Як видно з таблиці, при збільшенні часу контакту селективність за стиролом на каталізаторах (K_1), (K_2), (K_4) зменшується, а на каталізаторі (K_3) спостерігається її незначне підвищення. Так, наприклад, для $Fe_2Bi_3Mo_2O_x$ каталізатора максимальна селективність за СТ 99,3 % спостерігається при часі контакту 0,6 с і температурі реакції 693 К і зменшується до 93,2 % при часі контакту 3,6 с і температурі 693 К.

Окислювальне дегідрування етилбензолу в стирол на Fe-Bi-Mo оксидних каталізаторах. Імпульсна установка, $V_{\text{ин.}}=5,5 \text{ см}^3$, $V_{\text{н}}=0,56 \text{ см}^3/\text{с}$.
Реакційна суміш 5 мол. % етилбензолу в повітрі

Каталізатор	Температура, К	Час контакту, с	Конверсія етилбензолу	Селективність за стиролом	Вихід стиролу
			%		
$\text{Fe}_2\text{Bi}_{0,5}\text{Mo}_2\text{O}_x$ (K ₁)	693	3,6	100	82,7	82,7
		2,4	98,8	87,5	86,5
		1,2	52,6	93,4	49,2
		0,6	12,3	94,0	10,5
	673	3,6	86,7	82,2	71,3
		2,4	75,5	87,8	66,3
		1,2	25,4	93,4	22,9
		0,6	2,0	94,7	1,9
	653	3,6	51,0	91,7	46,8
		2,4	49,3	93,2	45,9
		1,2	7,8	95,6	7,5
		0,6	1,2	96,2	1,1
$\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{Mo}_2\text{O}_x$ (K ₂)	713	3,6	99,8	89,3	89,1
		2,4	95,9	90,0	86,3
		1,2	80,8	94,5	76,4
		0,6	11,7	95,1	11,1
	693	3,6	93,3	83,7	78,4
		2,4	80,0	85,7	68,6
		1,2	64,3	89,7	57,7
		0,6	10,0	93,4	9,3
	673	3,6	60,0	79,4	47,6
		2,4	43,7	82,9	36,2
		1,2	19,3	88,7	17,1
		0,6	3,2	91,9	2,9
$\text{Fe}_2\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_x$ (K ₃)	713	3,6	61,8	98,6	60,9
		2,4	60,0	97,1	58,3
		1,2	18,1	95,1	17,2
		0,6	3,8	94,8	3,6
	693	3,6	45,5	97,7	44,4
		2,4	32,0	98,5	31,5
		1,2	8,7	95,7	8,3
		0,6	5,7	95,8	5,5
	673	3,6	21,9	98,4	21,5
		2,4	14,3	98,5	14,1
		1,2	6,1	96,7	5,9
		0,6	5,5	96,7	5,3
$\text{Fe}_2\text{Bi}_3\text{Mo}_2\text{O}_x$ (K ₄)	713	3,6	93,2	86,2	80,3
		2,4	59,5	90,4	53,8
		1,2	26,6	94,6	25,2
		0,6	6,9	96,6	6,7
	693	3,6	64,2	93,2	59,9
		2,4	25,2	93,7	23,6
		1,2	5,5	96,6	5,3
		0,6	3,1	99,3	3,1
	673	3,6	37,2	91,2	33,9
		2,4	12,9	91,3	11,9
		1,2	5,1	95,9	4,9
		0,6	1,4	98,5	1,4



Залежність виходу стиrolу від співвідношення вісмуту в Fe-Vi-Mo оксидному каталізаторі, температури та часу контакту в реакції окислювального дегідрування етилбензолу в стиrol.

З підвищенням температури реакції селективність за стиrolом на каталізаторах (K_1), (K_3), (K_4) незначно зменшується, а на каталізаторі K_2 дещо підвищується. Так, на $Fe_2Vi_{0,5}Mo_2O_x$ каталізаторі при 653 K і часі контакту 0,6 с селективність за СТ - 96,2 %, а при 693 K і часі контакту 0,6 с становить 94,0 %. На каталізаторі $Fe_2Vi_1Mo_2O_x$ селективність за СТ при підвищенні температури дещо збільшується від 79,4 % при часі контакту 3,6 с і температурі 713 K.

Конверсія етилбензолу на досліджених каталізаторах значно зростає з збільшенням часу контакту при всіх досліджених температурах і досягає 100 % на каталізаторі (K_1) при часі контакту 3,6 с і температурі 693 K. Під час підвищення температури конверсія етилбензолу значно зростає на всіх каталізаторах, наприклад, на каталізаторі $Fe_2Vi_1Mo_2O_x$ при часі контакту 3,6 с і температурі 673 K конверсія ЕБ становить 60 %, а при 713 K і такому ж часі контакту вже підвищується до 99,8 %.

Отже, проведені дослідження показали, що максимальну каталітичну активність має каталізатор з таким елементарним складом: $Fe_2Vi_1Mo_2O_x$. На ньому при температурі 713 K і часі контакту 3,6 с можна досягти виходу стиrolу 89,1 % при селективності за СТ - 89,3 % і конверсії ЕБ - 99,8 %.

1. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М., 1988. 2. Нотерман Т., Келкс Дж., Сяряров А. В., и др. Физико-химические и каталитические свойства висмутжелезомолибденовых каталиторов. // Кинетика и катализ., 1976, Вып. 3., С. 758-764.