

Окислительное дегидрирование и окислительный аммонолиз олефинов C_4

В.М. Жизневский, В.В. Гуменецкий, Л.В. Бажан, С.В. Майкова, Т.В. Юнаш

*Государственный университет "Львівська політехніка",
Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12; факс: (380-322) 74-41-43*

Изучено промотирующее влияние $MgSO_4$ на каталитические свойства Fe-Te-Mo-O-катализатора в реакции совместного окислительного дегидрирования бутена-1 в дивинил и окислительного аммонолиза изобутилена в метакрилонитрил. Определены оптимальный состав катализатора и оптимальные условия реакции.

В процессах пиролиза и каталитического крекинга в качестве побочного продукта получают фракцию углеводородов C_4 , которая в основном содержит дивинил, изобутилен и бутены. Эти олефины имеют близкие температуры кипения, и поэтому их разделение на отдельные компоненты является сложной технологической проблемой. Известно, что в технологии производства дивинила его выделяют из реакционной смеси методом селективной хемосорбции аммиачным комплексом меди [1]. Такой процесс давно освоен промышленностью, и его можно применить для выделения дивинила из вышеназванных фракций углеводородов C_4 процессов пиролиза и каталитического крекинга. Оставшиеся после хемосорбции дивинила олефины C_4 , по нашему мнению, наиболее рационально перерабатывать без их разделения на отдельные компоненты: например, осуществить парциальное окисление и окислительное дегидрирование или окислительный аммонолиз и окислительное дегидрирование в присутствии соответствующих катализаторов. Предлагаемая работа посвящена второму направлению утилизации этой фракции. В качестве катализатора данного процесса использовали Fe:Te:Mo (1:0,85:1) – оксидный катализатор, имеющий сравнительно высокие каталитические свойства в реакции как окислительного дегидрирования бутенов в дивинил (Д) [2], так и окислительного аммонолиза изобутилена в метакрилонитрил (МАН) [3]. В работе [4] исследовано влияние щелочных и щелочноземельных катионов на каталитические свойства данного катализатора в реакции окислительного аммонолиза изобутилена в МАН. Показано, что лучшие результаты по выходу МАН получены на катализаторах, промотированных катионами щелочноземельных промоторов. Кроме того, из патентной литературы известно, что в некоторых случаях вместо оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в качестве промоторов используют их сульфаты или хлориды. В связи с изложенным выше нами изучены каталитические свойства Fe-Te-Mo-O-катализатора (K_0), катализатора, промотированного сульфатом (K_1 –

K_4), и катализатора, промотированного оксидом (K_5) магния, в реакции совместного окислительного дегидрирования и окислительного аммонолиза бутена-1 и изобутена.

Катализаторы подготавливали по методике, приведенной в работе [5]. При добавлении промотора в катализатор готовили 0,1 н. раствор соответствующей соли и его рассчитанное количество добавляли к раствору основных компонентов ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$; $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$). Каталитические свойства подготовленных катализаторов определяли при температурах 613; 643; 673; 703 К и времени контакта 1,2; 2,4; 3,6 с в проточной системе с импульсной подачей реакционной смеси и полным хроматографическим анализом образующихся продуктов на двух детекторах (катарометр и ПИД). Методика анализов приведена в работе [6].

Видно, что удельная поверхность катализаторов до работы существенно отличается от таковой после неё. Максимальную удельную поверхность имеет катализатор с наиболее высокой концентрацией промотора. У всех изученных катализаторов удельная поверхность значительно снижается после активации и работы. Активированные катализаторы имеют сравнительно низкую удельную поверхность, незначительно зависящую от концентрации промотора. Сравнение каталитических свойств изученных катализаторов показало, что в приведенных условиях максимальные степень и скорость превращения олефинов наблюдаются на катализаторе с отношением $Mg/Mo = 0,5$. Установлено, что на катализаторе с более высокой концентрацией промотора ($Mg/Mo = 1,0$) образуется значительное количество продуктов глубокого окисления ($CO + CO_2$) и суммарная селективность по продуктам парциального окисления снижается с 95,9 (K_4) до 85,0 % ($Mg/Mo = 1,0$) (таблица). Исходный катализатор K_0 имеет сравнительно высокие активность и суммарную селективность по продуктам парциального окисления, но в его присутствии в продуктах реакции остается много непревращенного метакролеина (МА) – значительно больше, чем на

катализаторах, промотированных $MgSO_4$ ($K_1 - K_4$). Минимальное количество МА в продуктах реакции наблюдается на катализаторах K_2 и K_4 , причем K_2 имеет и максимальную селективность по МАН – в приведенных условиях 76,2 %.

Следует обратить внимание на катализатор K_5 , промотированный $Mg(NO_3)_2$ с отношением $Mg/Mo = 0,1$ (таблица). Видно, что он менее активен и селективен по сравнению с другими изученными контактами.

Состав, удельная поверхность и каталитические свойства изученных Fe-Te_{0,85}-Mo-Mg_x-O_y-катализаторов, промотированных $MgSO_4$. Импульсная установка: $V_{имп} = 7,5 \text{ см}^3$; $V_n = 0,56 \text{ см}^3/\text{с}$. Состав реакционной смеси, % (мол.): бутен-1 – 2; изобутилен – 2; O_2 – 6; NH_3 – 3 в гелии

Катализатор	Отношение Mg/Mo (атомное)	Удельная поверхность, м ² /г		613 К, $\tau_k = 1,2 \text{ с}$					E ± 5, кДж/моль
		до работы	после работы	X, %	S _{МАН} , %	S _{МА} , %	$\Sigma S_{МА+МАН+Д}$, %	$W \cdot 10^6$, моль/(м ² ·с)	
K_0	0	2,8	0,60	51,7	59,5	35,7	97,2	1,5	48
K_1	0,05	7,6	0,80	53,0	53,8	34,5	97,0	1,2	32
K_2	0,1	2,0	0,60	52,4	76,2	17,5	97,2	1,5	46
K_3	0,2	2,8	0,55	38,1	69,8	19,0	96,9	1,2	71
K_4	0,5	15	0,70	73,1	67,7	17,6	95,9	1,8	24
K_5	0,1	10	0,60	20,0	10,0	56,0	88,3	0,6	60

Примечание. K_5 – катализатор промотирован добавкой $Mg(NO_3)_2$; W – скорость брутто-реакции превращения олефинов при температуре 613 К и $\tau_k = 1,2 \text{ с}$; E – энергия активации реакции превращения олефинов, рассчитанная по скорости в интервале температур 613–643 К и при $\tau_k = 1,2 \text{ с}$. Удельная поверхность катализаторов определена хроматографическим методом по тепловой десорбции аргона [7]; X – конверсия олефинов; S_i – селективность; $V_{имп}$ – объем импульса; V_n – скорость потока.

Сравнение энергий активации брутто-реакции окисления олефинов показало, что она минимальна на наиболее активном контакте и практически коррелирует со скоростью окисления. Наблюдаемые отклонения, очевидно, связаны с тем, что эта энергия активации рассчитана не по константе скорости, а по скорости окисления.

На рис. 1 приведено влияние концентрации промотора на активность катализатора и выход МАН и МАН + Д при температуре 643 К и $\tau_k = 2,4 \text{ с}$. Максимальные конверсия олефинов и выход МАН и МАН + Д наблюдались на катализаторе с отношением $Mg/Mo = 0,5$, максимальная скорость превращения олефинов – на непромотированном катализаторе и при контакте с отношением $Mg/Mo = 0,2$. Максимальная селективность по МАН + Д (89,0 %) отмечалась в присутствии K_1 при температуре 613 К и $\tau_k = 3,6 \text{ с}$, конверсия оле-

финов в этих условиях достигала 77,5 %, поэтому выход указанных продуктов составил всего 69 %. Максимальный выход МАН + Д (72,5 %) наблюдался при температуре 643 К и $\tau_k = 3,6 \text{ с}$ в присутствии катализатора K_4 с отношением $Mg/Mo = 0,5$. Суммарная селективность по продуктам парциального окисления (МА + МАН + Д) в этих условиях равнялась 90,6 %, конверсия олефинов – 97 и суммарный выход этих продуктов – 88 %.

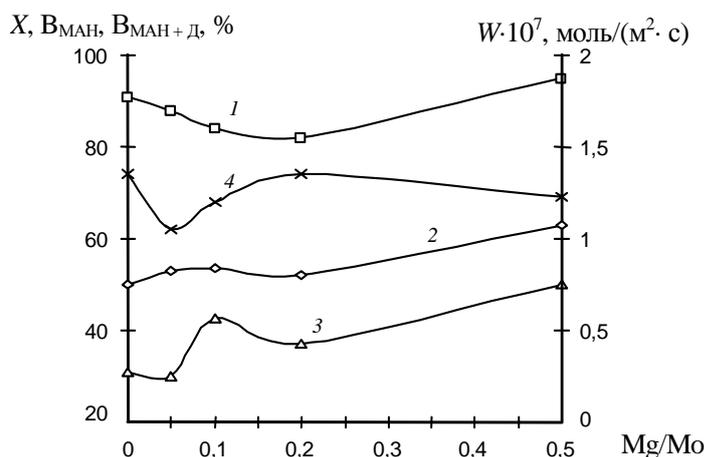


Рис. 1. Влияние концентрации $MgSO_4$ на каталитические свойства Fe-Te-Mo-O-катализатора (температура 643 К, $\tau_k = 2,4 \text{ с}$; условия см. в таблице): 1 – конверсия (X) олефинов, 2 – суммарный выход МАН+Д ($B_{МАН+Д}$), 3 – выход МАН ($B_{МАН}$), 4 – удельная скорость (W) превращения олефинов

Таким образом, результаты исследований показали, что оптимальным является катализатор K_4 указанного выше состава. В его присутствии изучено влияние температуры и времени контакта на конверсию олефинов, суммарный выход МА + МАН + Д (рис. 2) и на селективность по этим продуктам (рис. 3).

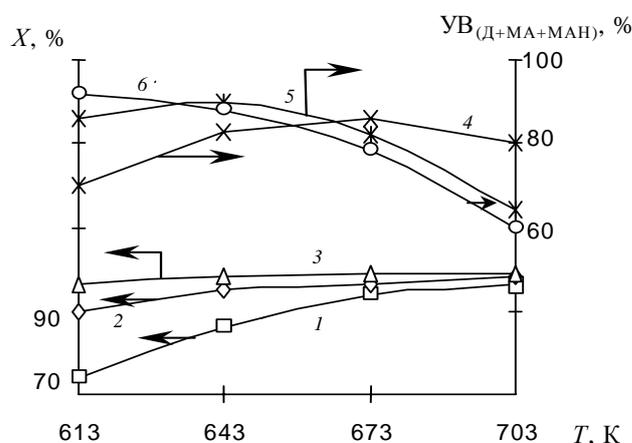


Рис. 2. Влияние температуры (T) и времени контакта (τ_k) на конверсию олефинов (X) и общий выход ($\Sigma B_{(A+MAN+D)}$) в присутствии катализатора, промотированного $MgSO_4$ с отношением $Mg/Mo = 0,5$, соответственно при $\tau_k = 1,2; 2,4; 3,6$: 1–3 – конверсия, 4–6 – выход

Из полученных результатов видно (рис. 2), что на кривых зависимости выхода от температуры при всех исследованных τ_k наблюдался максимум, который по мере увеличения τ_k сдвигался в сторону более низкой температуры. При $\tau_k = 1,2$ с максимум выхода отмечен при 673 К, при $\tau_k = 3,6$ с – при 613 К. Анализ результатов, приведенных на рис. 3, показал, что с ростом температуры селективность по МАН снижалась, а по МА и Д – повышалась. Селективность по МА увеличивалась только до температуры 673 К, а далее уменьшалась, что, очевидно, связано с его доокислением. С увеличением времени контакта селективность по МАН повышалась, а по МА и Д, наоборот, снижалась. В интервале температур 613–673 К (рис. 3) наблюдалась антибатная зависимость между селективностью по МА и МАН, что, по нашему мнению, можно объяснить образованием МАН из промежуточного продукта – МА.

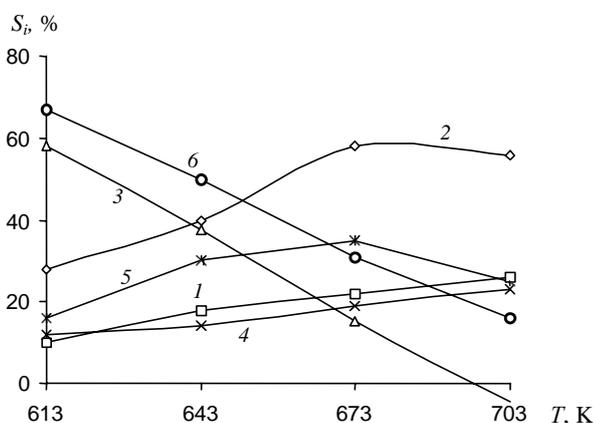


Рис. 3. Влияние температуры (T , К) и времени контакта (τ_k) на селективность образования (S) дивинила (1, 4), метакролеина (2, 5) и метакрилонитрила (3, 6) в присутствии оптимального катализатора $Mg/Mo = 0,5$ (условия см. в таблице): 1–3 – время контакта 1,2 с; 4–6 – время контакта 2,4 с

Итак, выполненные исследования показали, что промотирование Fe-Te-Mo-O-катализатора сульфатом Mg значительно повышает его эффективность в реакции совместного окислительного дегидрирования бутена-1 в Д и окислительного аммонолиза изобутилена в МАН. Оптимальный по составу катализатор отвечает отношению $Mg/Mo = 0,5$, оптимальные по выходу МАН и Д условия проведения реакции такие: температура – 613 К, время контакта – 3,6 с. В этих условиях степень превращения олефинов составляет 95,2 %, суммарная селективность (МАН + Д) – 75,7, по сумме продуктов парциального окисления (МА + МАН + Д) – 97, суммарный выход последних продуктов – 92,3 %.

Литература

1. Литвин О.Б. *Основы технологии синтеза каучуков*, Москва, Химия, 1964.
2. Жизневский В.М., Бурагохайн Дебен, Кожарский В.А., *Укр. хим. журн.*, 1989, **55** (6), 590.
3. Роксана М.И., Жизневский В.М., Кожарский В.А., Дзьобан О.А., *Вестн. Львов. политехн. ин-та. Химия и технология веществ и их применение*, 1990, **241**, 120.
4. Роксана М.И. Окислительный аммонолиз изобутилена и пропилена на Fe-Te-Mo-O-катализаторе, *Дис. канд. хим. наук*, Львов, 1991.
5. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Толопко Д.К., *Журн. прикл. химии*, 1971, **44** (4), 846–852.
6. Жизневский В.М., Гуменецкий В.В., Бажан Л.В., *Журн. физ. химии*, 1999, **73** (8), 1366–1370.
7. *Проблемы теории и практики исследований в области катализа*, Под ред. В.А. Ройтера, Киев, Наук. думка, 1973.

Поступила в редакцию 19 июля 2000 г.

Окислювальне дегідрювання та окислювальний амоноліз олефінів C_4

В.М. Жизневський, В.В. Гуменецький, Л.В. Бажан, С.В. Майкова, Т.В. Юнаш

Державний університет "Львівська політехніка",
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12; факс: (380-322) 74-41-43

Вивчено промотуючий вплив $MgSO_4$ на каталітичні властивості Fe-Te-Mo-O-катализатора в реакції сумісного окислювального дегідрювання бутену-1 в дивініл і окислювального амонолізу ізобутилену в метакрилонітрил. Визначено оптимальний склад катализатора та оптимальні умови реакції.

Oxidative dehydrogenation and oxidative ammonolysis of olefines C₄

V.M. Jiznevskiy, V.V. Gumenetskiy, L.V. Bajan, S.V. Mykova, T.V. Yunash

State university " Lviv Polytechnic ",
12, S. Bandery Str., Lviv, 79013, Ukraine, Fax: (380-322) 74-41-43

MgSO₄ promoting influence on catalytic properties of Fe-Te-Mo-O- catalyst in reaction of joint oxidative dehydrogenation of butene-1 in divinyl and oxidative ammonolysis of isobutylene in methylacrylonitrile has been investigated. Optimum catalyst composition and reaction conditions have been determined.

СЕНСАЦИЯ! ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ БЕЗ РАЗБОРКИ!

Технология восстановления компрессии в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания без разборки

Величина компрессии в цилиндрах двигателя и давление масла в системе смазки – основные показатели технического состояния двигателя внутреннего сгорания. Снижение компрессии в цилиндрах влияет на ухудшение воспламенения и сгорания горючей смеси. В результате ухудшаются пусковые качества двигателя, его мощностные, экологические и экономические параметры.

В Институте биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины разработана технология восстановления двигателей без разборки, позволяющая повысить компрессию в цилиндрах до номинальных значений при предельном снижении ее до 1,5–2,0 раза относительно паспортных данных.

Технология заключается в напылении на стенки цилиндров металлополимерного покрытия, восстанавливающего отклонения от цилиндричности (конусность, эллиптичность) и повышающего на 1–2 класса чистоту зеркала гильзы. Покрытие обладает уникальными антифрикционными и износостойкими свойствами: трение и износ уменьшаются на 1–2 порядка.

При периодической обработке через 1000 моточасов эксплуатации технология позволяет в несколько раз продлить ресурс двигателя до капитального ремонта.

Технология применяется для восстановления карбюраторных, инжекторных и дизельных двигателей автомобилей и другой техники.

Телефон: 559-71-81