

УДК 661.715.3

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ

Семенюк Е.С., студент гр. ХОм-171, 2 курс
Научный руководитель: Непомнящих Ю.В., к.х.н., доцент
Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

Олефиновые углеводороды C₂-C₅ широко используются в качестве промежуточных соединений в производстве многих видов крупнотоннажной химической продукции. Важным промышленным способом получения олефиновых углеводородов является дегидрирование соответствующих алифатических углеводородов. Реакция является эндотермичной, равновесная концентрация целевых продуктов достигает экономически приемлемых значений при температурах выше 550°C.

Несмотря на высокую температуру, скорость дегидрирования остается низкой, в связи с чем необходимо использовать катализатор [1]. При высоких температурах в заметной степени протекают побочные реакции, в результате которых происходит образование полиароматических соединений (кокса) на поверхности катализатора, при этом его активность постепенно снижается. Для удаления кокса и восстановления активности катализатора используют окислительные регенерации [2].

В промышленных процессах дегидрирования используются катализаторы, содержащие в качестве активного дегидрирующего компонента платину или оксид хрома (III). Основным недостатком катализаторов на основе платины является их высокая стоимость, основным недостатком катализаторов на основе оксида хрома (III) является их быстрая дезактивация [3].

В настоящее время задача состоит в создании модифицированных Вi-Мо катализаторов, обладающих высокой активностью и селективностью по бутадиену в реакции окислительного дегидрирования н-бутенов и обеспечивающих более высокий выход бутадиена по сравнению с существующими катализаторами.

Для решения этой задачи предложен многокомпонентный оксидный катализатор состава:

30-70 вес. % (Mo₅-12Sb>6.0-15, Вi 0.2-3, M1 0.1-10, M2 0.05-0.5, M3 0.01-20)/70-30 вес. % SiO₂,

где M1 - один или несколько элементов из группы Co, Ni, Fe, Cr, Cu,

M2 - один или несколько элементов из группы Na, K, Cs, Mg, Ce, La,

M3 - элемент из группы P, B,

n – число, которое определяется валентностью и количеством отличных от кислорода элементов в формуле [4].

Введение сурьмы в состав многокомпонентного висмут-молибденового катализатора приводит к повышению селективности по бутadiену в реакции окислительного дегидрирования n -бутенов и соответственно обеспечивает более высокий выход бутadiена по сравнению с существующими катализаторами, не содержащими в своем составе сурьму.

Количество инертного носителя, используемого для увеличения дисперсности активной фазы, является оптимальным. Если количество SiO_2 превышает 70%, то это приводит к чрезмерному разбавлению активной фазы и падению активности катализатора, снижение количества SiO_2 менее 30% ведет к недостаточной дисперсности активной фазы и, следовательно, падению активности катализатора [4].

В настоящее время наиболее близким по достигаемому результату является катализатор состава $\text{Mo}_a\text{Bi}_b\text{Co}_c\text{Ni}_d\text{Fe}_e\text{X}_f\text{Y}_g\text{Z}_h\text{Si}_i\text{O}_j$, где X - Mg, Ca, Zn, Ce, Sm; Y - Na, K, Rb, Cs, Tl; Z - B, P, As, W, со следующим соотношением компонентов $a=12$; $b=0.5-7$; $c=0-10$; $d=0-10$; $e=0.05-3$; $f=0-2$; $g=0.04-2$; $h=0-3$; $i=5-48$.

Катализатор имеет сложную многоступенчатую процедуру приготовления, которая включает стадии:

- приготовление растворов нитратов железа, кобальта и никеля в дистиллированной воде, и приготовление раствора парамолибдена аммония, содержащего 1/2 часть молибдена от общего его содержания в катализаторе;
- смешение полученных растворов с золем оксида кремния;
- высушивание полученной суспензии выпариванием
- прокаливание полученного порошка при температуре 300°C в течение 1 часа на воздухе.

Затем отдельно готовят раствор парамолибдена аммония в водном аммиаке, раствор борной кислоты с нитратом калия в воде. Эти растворы и карбонат висмута добавляют к катализаторному порошку, прокаленному при 300°C , и смесь сушат упариванием. Полученный таким образом порошок катализатора сушат и прокаливают на воздухе при $450-500^\circ\text{C}$.

На катализаторах данного состава при температуре 357°C и составе реакционной смеси n -бутены /воздух/пар/азот = 1/6.2/5.5/5.0 максимальная степень превращения n -бутенов составляет 82.1%, а селективность по бутadiену 93.6%. Максимальный выход бутadiена составляет 76.8%. Недостатком указанного катализатора является получение данного катализатора [5].

Список литературы

1. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза : учебник для студентов химико-технологических специальностей вузов. – Москва : Альянс, 2013. – 478 с.
2. Аверко-Антонович Л.А. Химия и технология синтетического каучука. - М.: Химия, Колос, 2008. - 357с.
3. Пат. 2463109 Российская Федерация, МПК В01J 29/48 (2006.01), В01J 21/04 (2006.01), В01J 21/08 (2006.01), В01J 23/04 (2006.01), В01J 37/02 (2006.01), В01J 37/30 (2006.01), С07С 5/333 (2006.01). Катализатор дегидрирования, способ его получения и способ получения олефиновых углеводородов C_2 - C_5 с использованием этого катализатора / Вахмистров В.Е. и др.; заявл. 18.02.2011; опубл. 10.10.2012, Бюл. № 28.
4. Пат. 2628519 Российская Федерация, МПК С07С 5/48 (2006.01), С07С 11/167 (2006.01). Способ окислительного дегидрирования с улучшенной регулируемостью для получения бутадиена/ КАСИУЛА Лиана . и др.; заявл. 20.05.2016; опубл. 17.08.2017, Бюл. № 23.
5. Пат. 2656104 Российская Федерация, МПК В01J 23/76 (2006.01), В01J 37/03 (2006.01), С07С 5/48 (2006.01). Катализатор, предназначенный для окислительного дегидрирования бутена с получением бутадиена . и способ его получения/ МИАО Чанкси и др.; заявл. 04.09.2013; опубл. 31.05.2018, Бюл. № 16.