

В.М. Жизневський, В.В. Гуменецький, Р.Д. Цибух
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології органічних продуктів

ВПЛИВ ІОНІВ БЕРИЛІЮ НА ВЛАСТИВОСТІ Fe-Te-Mo-O_x КАТАЛІЗАТОРА В РЕАКЦІЇ ОКИСНЮВАЛЬНОГО ДЕГІДРУВАННЯ ЕТИЛБЕНЗОЛУ В СТИРОЛ

© Жизневський В.М., Гуменецький В.В., Цибух Р.Д., 2004

Досліджено вплив концентрації іонів берилію на ефективність Fe-Te-Mo (1:0,85:1) оксидного каталізатора в реакції окиснювального дегідрування етилбензолу до стиролу в проточній установці з імпульсною подачею реакційної суміші і хроматографічним аналізом продуктів реакції. Встановлено вплив концентрації промотора, температури і часу контакту на вихід стиролу. Визначено кращий за виходом стиролу склад каталізатора та оптимальні умови процесу.

The influence of the concentration of berillium ions on the effectivity of Fe-Te-Mo (1:0, 85:1) oxide catalyst in the oxidative dehidration of ethylbenzene to styrene at the continuons plant with the impulse feed of reacting mix and chromatographic analysis of reaction products has been studied. The influence of the promotor concentracion, the temperature and contact time on the styrene yield has been determined. The best catalyst compositions for the styrene yield and the optimal process conditions have been determined.

Постановка проблеми. В Україні проблема в стиролі (СТ) є значною, оскільки він широко використовується у виробництві різних полімерів та співполімерів. У промисловості його одержують каталітичним дегідруванням за високих температур (600...650 °C). Рівноважний ступінь перетворення є невисоким. При 630 °C і атмосферному тиску рівноважна суміш містить 25–30 % СТ [1]. Для збільшення рівноважного виходу понижують парціальний тиск етилбензолу (ЕБ) добавкою в реакційну суміш пари води до співвідношення (мольного) 17:1. Продукти дегідрування ЕБ мають в цьому випадку 37 % СТ [1]. Найбільш перспективним методом одержання СТ є метод каталітичного окиснювального дегідрування ЕБ, який поки що відсутній у промисловості, але використовується для окиснювального дегідрування бутену-1 до бутадієну-1,3 [2].

Аналіз останніх досліджень свідчить, що роботи із удосконалення промислових каталізаторів окиснювального дегідрування олефінів у дієні продовжуються. Як показано в роботах [3, 4], ефективним каталізатором окиснювального дегідрування бутенів в бутадієн-1,3 є Fe-Te-Mo-O_x контакти з добавкою промотуючих домішок лужних або лужноземельних елементів. Каталітична система Fe-Te-Mo-O_x є ефективною і в інших процесах окислення, наприклад в реакціях окиснення ізобутилену до метакролеїну [5], окиснювального амонілізу ізобутилену до метакрилонітрилу [6], окисненні спиртів [7, 8]. Тому, на нашу думку, її доцільно дослідити і в реакції окиснювального дегідрування ЕБ до СТ.

Метою роботи є дослідження каталітичних властивостей Fe-Te-Mo-O_x каталізатора, промотованого іонами берилію, в реакції окиснювального дегідрування ЕБ до СТ.

Методика приготування каталізаторів наведена в роботі [9], методика експериментів та хроматографічний аналіз продуктів реакції в [10]. Для досягнення стаціонарного стану Fe-Te-Mo (1:0,85:1) каталізатор, а також контакти, промотовані іонами берилію, активували в проточному реакторі при температурі 673 К реакційною сумішшю (мол. %): етилбензолу – 2; O₂ – 5; He-93.

Каталітичні властивості активованих каталізаторів в реакції окиснювального дегідрування етилбензолу до стиролу досліджували імпульсним мікрометодом у диференціальному реакторі з псевдозрідженим шаром каталізатора [11] при різних температурах і різному часі контакту. Час контакту змінювали об'ємом каталізатора. Краном-дозатором хроматографа ХЛ-72 в реактор подавали імпульси об'ємом $12,5 \text{ см}^3$ такого самого, який використовувався для активації каталізатора. На виході із реактора при вказаному об'ємі імпульсу та швидкості потоку (V_n), що дорівнювала $0,56 \text{ см}^3/\text{с}$, форма імпульсу була близькою до прямокутної.

З метою блокування сильних кислотних центрів міцної (незворотної) адсорбції ЕБ, при якій, як відомо [12], утворюються продукти деструктивного та повного окиснення, каталізатор промитували іонами берилію різної концентрації.

Результати досліджень подано на рис. 1–4. На рис. 1 наведено результати, отримані на вихідному непромотованому каталізаторі, на якому максимальну конверсію ЕБ = 96 % одержано при температурі 713 К і $\tau_k = 2,4 \text{ с}$, але в цих умовах селективність за СТ є малою (55 %). Зі збільшенням температури і часу контакту значно понижується вихід СТ. Оптимальні умови для цього контакту такі: $T = 683 \text{ К}$, $\tau_k = 1,2 \text{ с}$, в яких конверсія ЕБ = 97 %, селективність за СТ = 85 % і вихід останнього 82,5 %.

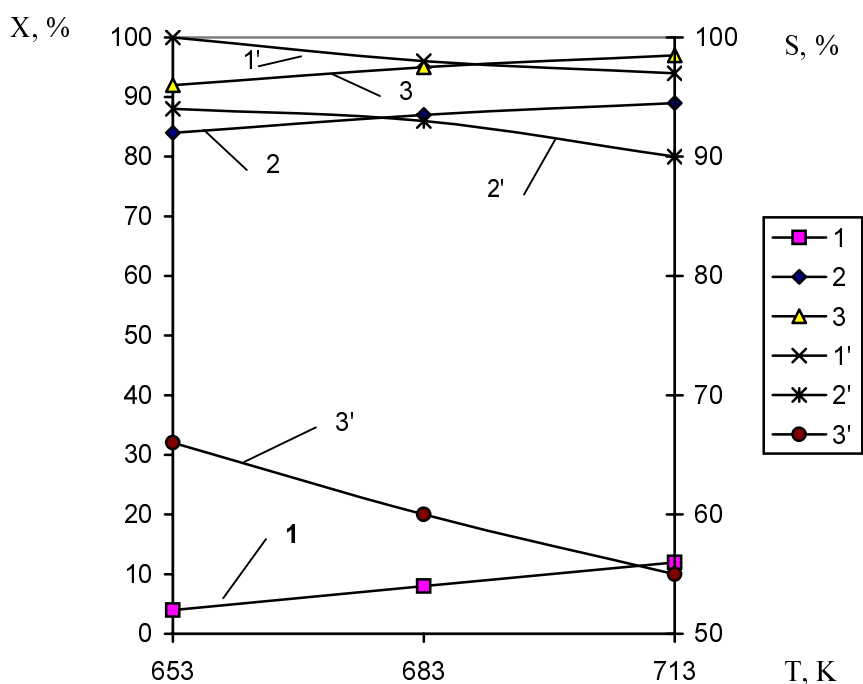


Рис. 1. Залежність конверсії (X) етилбензолу (1, 2, 3) та селективності (S) за стиролом (1', 2', 3') від температури і часу контакту на непромотованому $\text{Fe}:\text{Te}:\text{Mo}$ (1:0,85:1) оксидному каталізаторі.

Криві 1,2,3 (1', 2', 3') – відповідно при $\tau_k = 0,6; 1,2; 2,4 \text{ с}$. Імпульсна установка $V_{\text{имп}} = 12,5 \text{ см}^3$, $V_n = 0,56 \text{ см}^3/\text{с}$ (Склад реакційної суміші (мол. %) : ЕБ-2,0; O_2 -5; He -93)

На каталізаторах, промотованих берилієм, одержано кращі результати. На рис. 2–4 наведено результати, отримані на каталізаторах з відношенням $\text{Be}/\text{Mo} = 0,01; 0,02$ та $0,1$. При вищих концентраціях промотора значно понижується конверсія ЕБ в результаті блокування центрів селективного перетворення субстрату.

На каталізаторі з відношенням $\text{Be}/\text{Mo} = 0,01$ (рис. 2) максимальний вихід СТ (87,8 %) отримано при температурі на 60° меншій (653 К) ніж на непромотованому (713 К). При вказаній температурі і $\tau_k = 2,4 \text{ с}$ конверсія ЕБ становила 94,5 %, а селективність за СТ 93 %. Зі збільшенням

концентрації промотора до відношення $Be/Mo = 0,1$ вихід СТ зростає. Так, на каталізаторі з відношенням $Be/Mo = 0,02$ у цих же умовах, що і на попередньому каталізаторі, вихід стиролу сягає 92 % ($X_{EB} = 95,9$ %, $S_{CT} = 96,0$ %) (рис. 3).

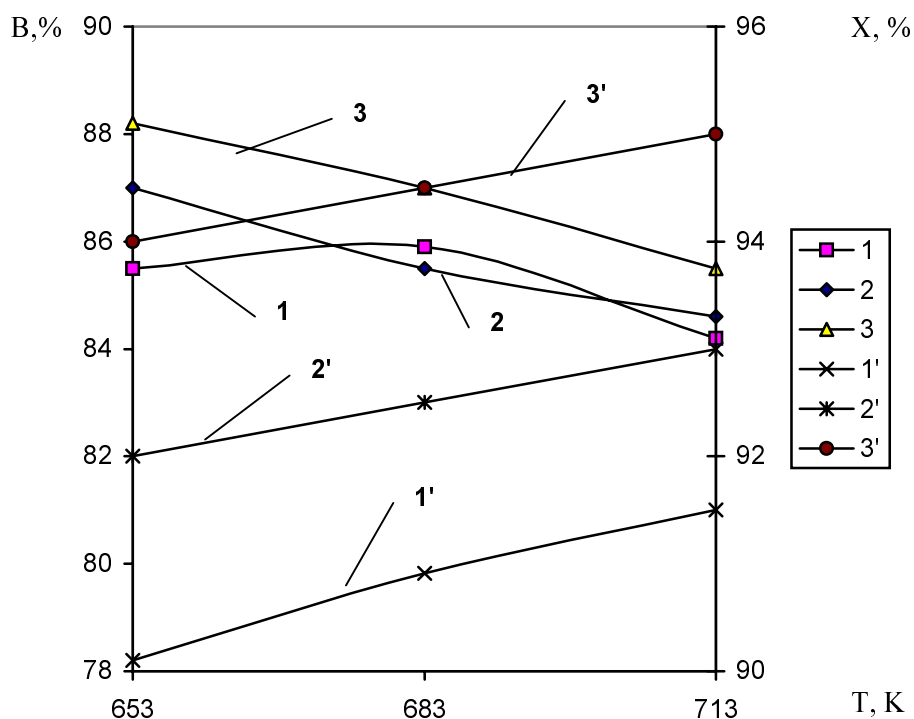


Рис. 2. Залежність виходу стиролу (B) (1, 2, 3) та конверсії етилбензолу (X) (1', 2', 3) від температури і часу контакту на каталізаторі, промотованому іонами берилію, відношення $Be/Mo=0,01$ (умови і позначення див. рис. 1)

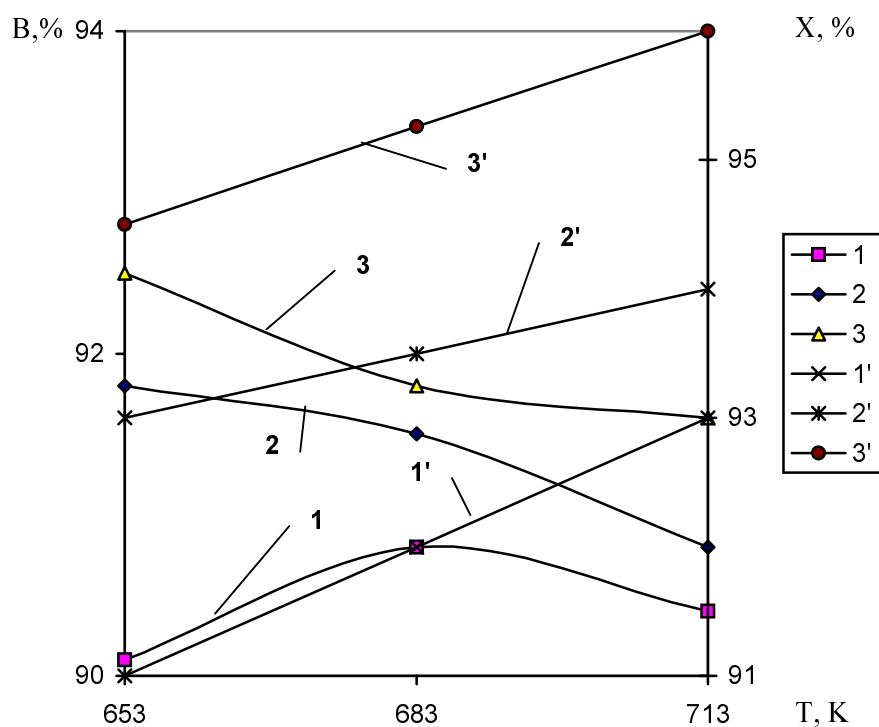


Рис. 3. Залежність виходу стиролу (В) (1,2,3) та конверсії етилбензолу (Х) (1',2',3') від температури і часу контакту на каталізаторі, промотованому іонами берилію, відношення $Be/Mo=0,02$ (умови і позначення див. рис. 1)

На каталізаторі з відношенням $Be/Mo = 0,1$ (оптимальна концентрація) при 653 К і $\tau_k = 2,4$ с вихід СТ становив 96,9 ($X_{EB} = 99,9$, $S_{CT} = 97\%$) (рис. 4).

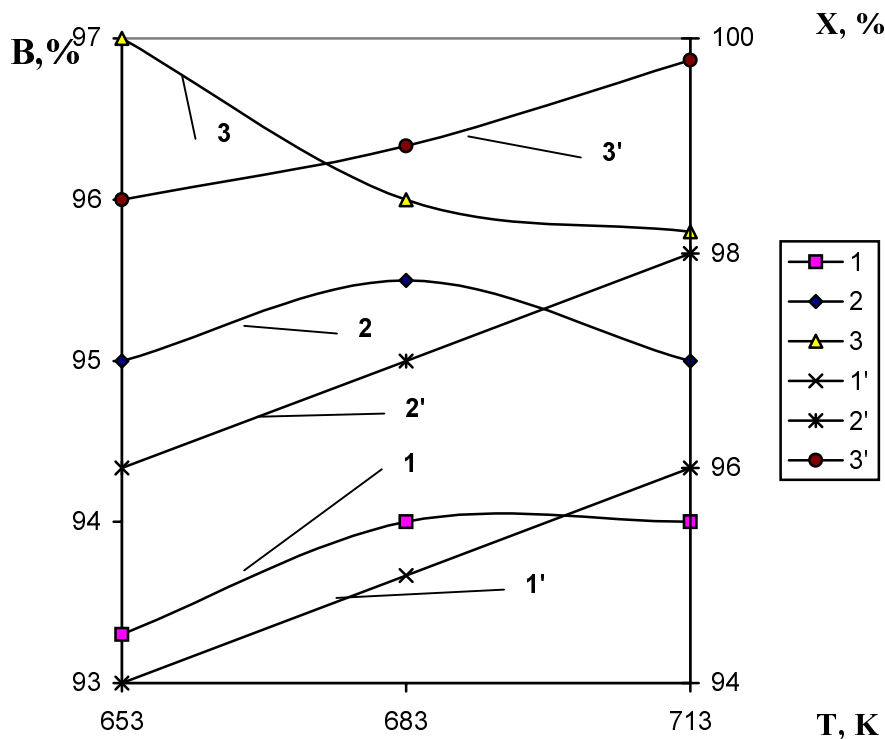


Рис. 4. Залежності виходу стиролу (В) (1, 2, 3) та конверсії етилбензолу (Х) (1', 2', 3') від температури і часу контакту на каталізаторі, промотованому іонами берилію, $Be/Mo = 0,1$ (умови і позначення див. рис. 1)

Із наведених результатів (рис. 2–4) видно, що з підвищенням температури і часу контакту вихід стиролу на всіх досліджених каталізаторах помітно знижується, але максимум виходу СТ спостерігався при $\tau_k = 2,4$ с.

На каталізаторах з відношенням $Be/Mo = 0,01$ та $0,02$ при $\tau_k = 0,6$ с на залежності виходу СТ від температури є максимум при температурі 673 К. На каталізаторі з відношенням $Be/Mo = 0,1$ такий максимум при температурі 673 К спостерігається при $\tau_k = 1,2$ с. При більш високих концентраціях промотора $Be/Mo = 0,2$ вихід стиролу помітно знижується в результаті зменшення активності каталізатора. На цьому каталізаторі максимум виходу СТ (85 %) отримано при $T = 673$ К і $\tau_k = 2,4$ с, але селективність за СТ була порівняно високою ($X = 89\%$, $S = 95\%$). (Детальні результати досліджень цього каталізатора не наведені через обмеження обсягу статті). Отже, кращим за виходом СТ є каталізатор з відношенням $Be/Mo = 0,1$. Отримані результати були перевірені на проточній установці з розведенням реакційної суміші парою води. Встановлено, що в цьому випадку оптимальними умовами процесу слід вважати: $T_p = 653$ К, $\tau_k = 3,6$ с. В цих умовах при концентрації ЕБ у повітрі 5 мол.% та розбавленні реакційної суміші 20 мол.% H_2O на проточній установці з стаціонарним шаром каталізатора при $\tau_k = 3,6$ с вихід СТ становив 93,5 %. ($X = 97,9\%$, $S = 95,5\%$). Отже, при більш високій концентрації ЕБ та розбавленні реакційної суміші парою води, для запобігання утворення вибухонебезпечної суміші, необхідно підвищувати час контакту від 2,4 до 3,6 с.

У випадку розведення реакційної суміші парою води знижується вихід продуктів глибокого окиснення (CO і CO_2), але утворюються сліди побічних продуктів.

Висновки і перспективи. Виконані дослідження показують, що Fe–Te–Mo–O_x каталізатор, який має позитивні властивості в реакціях окиснювального перетворення олефінів [3–6,12], можна використовувати для окиснювального дегідрування ЕБ в СТ. Останній процес є набагато кращим за існуючий у промисловості метод високотемпературного дегідрування ЕБ в СТ на окисному Fe–Cr–O_x каталізаторі з добавкою K₂CO₃ при температурах 873–903 К і розбавленні реакційної суміші парою води (6-8):1 мас. Рівноважний ступінь перетворення на сучасних установках (ізотермічні умови вздовж шару каталізатора, тобто секційна подача пари H₂O) досягає 60–75 % при об'ємній швидкості подачі реакційної суміші V_{об}= 0,5–0,6 год⁻¹. У випадку окиснювального дегідрування в результаті зв'язування киснем відщепленого від ЕБ водню, реакція стає нерівноважною, тому можна досягнути практично повного перетворення вуглеводню, що наочно показують результати наших досліджень. Крім того, температура реакції знижується від 873 до 653 К, а реакція із ендотермічної переходить, в результаті високоекзотермічної реакції окиснення водню, в екзотермічну. Надлишок тепла, що виділяється в процесі, можна використати в технологічних цілях, замість витрати тепла на підігрів великої кількості пари води, що використовується в промисловому методі, в окиснювальному дегідруванні є значно менше співвідношення пари H₂O до ЕБ, що також покращує економічні показники цього процесу.

1. Белов П.С. *Основы технологии нефтехимического синтеза*. – М.: Химия, 1982. – 279 с.
2. Лебедев Н.Н. *Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза*. – М.: Химия, 1988. – 589 с.
3. Жизневський В.М., Гуменецький В.В., Бажан Л.В. Вплив степеня відновлення об'єму Fe-Te-Mo-O каталізатора, та рН розчину його приготування на каталітичні властивості в реакції окиснювального дегідрування бутену-1 // Укр. хім. журн. – 2000. – Т. 66. – № 4. – С. 82–86.
4. Жизневський В.М., Гуменецький В.В., Бажан Л.В. та ін. Одержання метакролеїну і дивінілу каталітичним окиснювальним перетворенням суміші ізобутилену та бутену-1 // Вопросы химии и химической технологии. – Дніпропетровськ, 2001. – № 2. – С. 96–99.
5. Федевич Е.В., Крылова В.В., Жизневский В.М. и др. Испытания Fe-Te-Mo-O катализатора окисления изобутилена в метакролеин // Химическая промышленность. – 1980. – № 6. – С. 335–337.
6. Жизневский В.М., Роксана М.И., Кожарский В.А. и др. Влияние добавок щелочных и щелочноземельных катионов на физико-химические свойства Fe-Te-Mo-O катализатора в реакции окислительного аммонолиза изобутилена // ДАН. УССР. Сер. Б. – 1991. – № 3. – С. 118–121.
7. Кожарський В.А., Жизневський В.М., Цибух Р.Д. та ін. Окиснення ізобутилового спирту в метакролеїн // Катализ и нефтехимия. – К., 2001. – № 7. – С. 76–78.
8. Viacheslav Zhyznevskiy, Yevhen Fedevych and Rowen Tsybykh. Kinetics of the oxidation of tert-Butanol to Methacrolein on Calcium ions promoted Fe-Te-Mo-O Catalysts // React. Kinet. Catal. Lett. – 2001. – Vol. 73, N 1. – P. 47–54.
9. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Толонко Д.К. // Журн. прикл. химии. – 1971. – Т. 44. – № 4. – С. 846–852.
10. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Караман Г.С. // Катализ и нефтехимия. – К., 2001. – № 8. – С. 36–40.
11. Щукин В.П. Веньяминов С.А. // Кинетика и катализ. – 1971. – Т. 29. – № 3. – С. 53–55.
12. Жизневський В.М.: Автореф. дис. ... д-ра хім. наук. – М., 1982.