

Т. С. Линькова, Д. Н. Земский

**СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ  
СОВМЕСТНОГО ПОЛУЧЕНИЯ СТИРОЛА И ОКСИ ПРОПИЛЕНА***Ключевые слова: гидрирование карбонильных соединений, ацетофенон, метилфенилкарбинол*

*Рассмотрен процесс селективного гидрирования карбонильных соединений в составе исходной фракции МФК, определены оптимальные условия процесса гидрирования ацетофенона, рассмотрено влияние промоторов на каталитическую систему процесса.*

*Keywords: hydrogenation of carbonyl connections, acetophenone, methylphenylcarbinol*

*Process of selective hydrogenation of carbonyl connections as a part of initial fraction methylphenylcarbinol is considered, optimum conditions of process of hydrogenation acetophenone are defined, influence of promoters on catalytic system of process is considered.*

**Введение**

Стирол является одним из основных мономеров олефинового ряда, который используется для получения синтетических каучуков и пластических масс. Мировое производство стирола составляет около 30 млн. тонн в год [1]. На российском рынке ОАО «Нижекамскнефтехим» является одним из основных производителей и экспортеров стирола. На объединении освоены и реализованы два способа получения: дегидрирование этилбензола и парофазная дегидратация метилфенилкарбинола (МФК), который является побочным продуктом процесса получения окиси пропилена эпоксированием пропилена гидроперекисью этилбензола. Доля ОАО «НКНХ» по реализации стирола на внутреннем рынке составляет почти 30% [2]. Кроме ОАО «Нижекамскнефтехим» действующими производствами данного продукта в России обладают: ОАО «Стирол», г. Пермь, ОАО «Пластик», г. Узловая (входят в состав Сибура), ООО «Ангарская нефтехимическая компания», ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». Конкурентоспособность ОАО «НКНХ» на российском рынке стирола высока благодаря обеспеченности компании собственным сырьем (бензолом и этиленом), а также высокому качеству продукта. На международном рынке конкурентами ОАО «НКНХ» по стиrolу являются такие компании, как Dow, BASF, Ellba, Repsol, Shell, BP Chemicals и др. [1, 3]

Современные тенденции развития технологий нефтехимических производств основываются на принципе снижения энергозатрат [4,5]. Так в частности энергозатраты производства стирола дегидратацией метилфенилкарбинола достигают 20%. А на стадии подготовки сырья до 40%.

Разрабатываемые в настоящее время процессы жидкофазной гидратацией метилфенилкарбинола [6-12] не могут быть реализованы в кратчайшие сроки в связи с глубокой реконструкцией всей технологической установки.

Исходным сырьем в процессе дегидратации метилфенилкарбинола является фракция МФК следующего состава: МФК – 79,2% масс., АЦФ – 14,9 % масс., альдегидов и кетонов 5,9 % масс.

Высокая реакционная способность присутствующих в исходной фракции карбонильных со-

единений снижает селективность процесса, а также дезактивирует катализатор [13]. В связи с этим уменьшение карбонильных соединений в исходной фракции позволит уменьшить количество побочных продуктов, тем самым снизить энергозатраты на стадии подготовки сырья и увеличить межрегенерационный пробег катализатора.

В работе рассмотрен процесс селективного гидрирования карбонильных соединений в составе исходной фракции МФК.

**Экспериментальная часть**

Гидрирование МФК фракции проводили в проточном реакторе с электрообогревом. Точность поддержания температуры  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ . Объем исходной фракции 1 дм<sup>3</sup>. Рабочее давление процесса 2-3 МПа.

Для селективного гидрирования ацетофенона используют смесевые катализаторы на основе оксидов меди, хрома, бария. Высокую активность каталитическим системам придает наличие промоторов, таких как оксид бария, марганца и т.д.

Для проведения сравнительного анализа каталитических свойств были использованы два образца катализатора следующего состава:

Первый катализатор: CuO – 51 % масс., Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 42 % масс., BaO – 7 % масс.

Второй катализатор: CuO – 47 % масс., Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 39 % масс., BaO – 5 % масс, MnO – 9 % масс.

Идентификация продуктов, а также их количественный состав устанавливали методом газовой хроматографии на приборе Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой длиной 100 м и диаметром 0,32 мм в температурно-программируемом режиме (температуры  $^{\circ}\text{C}$ : детектора – 300, испарителя – 340, колонок – изотерма 140·5 мин, нагрев 3  $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  до 275, затем изотерма 35 мин.; расходы мл/мин.: воздух – 400, водород – 60, газ-носитель – 95; давление атм. 0,78). Неподвижная фаза – неполярный силикон SE-52.

**Обсуждение результатов.**

В ходе исследования было изучено влияние температуры (Т), давления (Р), объемной скорости подачи сырья (V<sub>c</sub>) на процесс гидрирования ацетофенона, путем варьирования одного из параметров.

Зависимость активности и селективности катализаторов гидрирования от температуры (давление – 30 атм, объемная скорость подачи сырья 0,6 ч<sup>-1</sup>) представлена на рисунке 1.

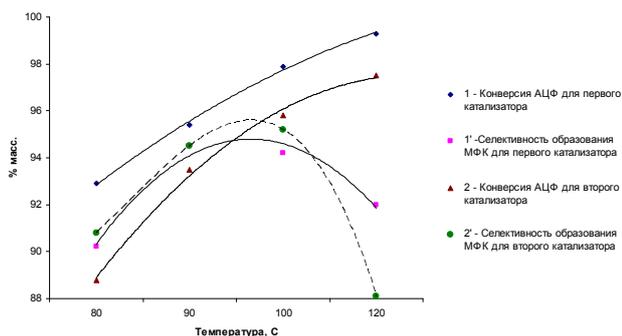


Рис. 1 – Зависимость конверсии АЦФ и селективности образования МФК от температуры

Очевидно, что оба катализатора проявляют достаточно высокую активность уже при 90<sup>0</sup>С и с увеличением температуры степень превращения возрастает, а селективность с увеличением температуры выше 100<sup>0</sup>С начинает закономерно снижаться. Такое поведение может быть объяснено ускорением реакций глубокого гидрирования, приводящих к образованию насыщенных алкилбензолов. Увеличение температуры выше 140<sup>0</sup>С приводит к резкому снижению селективности, так при 160<sup>0</sup>С выход этилбензола составляет более 75 % масс.

Зависимость активности и селективности катализаторов гидрирования от давления (температура процесса – 100<sup>0</sup>С, объемная скорость подачи сырья 0,6 ч<sup>-1</sup>) рассмотрены на рисунке 2.

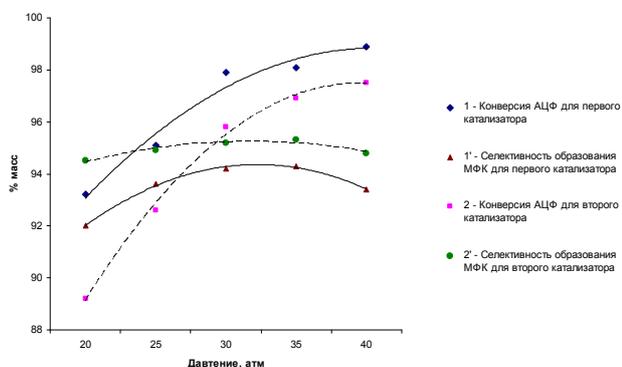


Рис. 2 – Зависимость конверсии АЦФ и селективности образования МФК от давления

Представленные зависимости позволяют сделать вывод, что с увеличением давления до 3,0 МПа активность катализаторов возрастает, достигая максимума, и при дальнейшем ее повышении практически не изменяется. Зависимость селективности от давления более сложная: в интервале 2-3 МПа наблюдается некоторый рост селективности, а при увеличении давления до 4 МПа селективность начинает снижаться. Значительное увеличение давления способствует разложению МФК на побочные продукты (этилбензол, бензальдегид, ацетофенон). Оптимальным давлением гидрирования ацетофенона в МФК фракции является 3 МПа.

Зависимость активности и селективности катализаторов гидрирования от объемной скорости подачи сырья (температура процесса – 100<sup>0</sup>С, давление – 30 атм) представлена на рисунке 3.

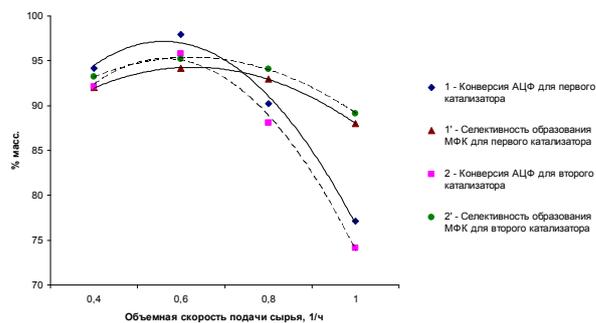


Рис. 3 – Зависимость конверсии АЦФ и селективности образования МФК от объемной скорости подачи сырья

Невысокая объемная скорость предполагает небольшой объем катализатора, который является недостаточным для наивысшей степени превращения сырья. При увеличении объема катализатора увеличивается объемная скорость и увеличивается конверсия и селективность процесса. Увеличение скорости подачи сырья выше 0,6 ч<sup>-1</sup> приводит к снижению конверсии, т.к. снижается время контакта сырья с катализатором. Представленная на рисунке 3 зависимость показывает оптимальную объемную скорость пода сырья (0,6 ч<sup>-1</sup>).

Как видно из полученного экспериментального материала оптимальными условиями процесса гидрирования ацетофенона в составе фракции МФК, обеспечивающими наибольший выход метилфенилкарбинола при высокой скорости процесса являются: температура 100<sup>0</sup>С, давление 30 МПа и объемная скорость подачи сырья 0,6ч<sup>-1</sup>.

Анализ каталитических систем показывает, что введение оксидов бария и марганца в каталитическую систему влияет на активность катализатора, селективность и стабильность в условиях катализируемой реакции. Наличие оксида марганца в составе катализатора незначительно повысило селективность образования МФК, однако снизило степень превращения ацетофенона.

Аналогичное влияние промоторов оксидов бария и марганца на каталитическую систему наблюдается в процессах окисления углеводородов, очистки газов регенерации от оксидов серы, получении моторных топлив [14-18].

## Выводы

В работе изучен процесс селективного гидрирования ацетофенона в составе фракции МФК на различных катализаторах. Установлено, что введение оксидов бария и марганца в каталитическую систему влияет на активность катализатора, селективность и стабильность в условиях катализируемой реакции.

## Литература

1. Мировой спрос и предложение стирола // Переработка нефти и нефтехимия за рубежом. – 2007. – №2.
2. ОАО «Нижнекамскнефтехим». [Электронный ресурс]. – Режим доступа. <http://www.nknh.ru>.
3. Гойле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М. Ароматические углеводороды: Выделение, применение, рынок. Справочник. – СПб: Химиздат. – 2000.
4. Патент РФ №2134679 Способ получения изопрена и формальдегида. Дыкман А.С. Оpubл. 20.08.1999г.
5. Сафин Д.Х. Новые технологии на основе оксидов этилена и пропилена: автореферат диссертации на соискание степени доктора технических наук: 05.17.04/ КГТУ – Казань, 2005; с.36.
6. Пат. РФ № 2132322 Способ получения стирола жидкофазной дегидратацией метилфенилкарбинола в присутствии кислотного катализатора. Петухов А.А., Васильев И.М., Галимзянов Р.М. и др. Заявл. 01.06.98; опубл. 27.06.99; БИ №18, 1999.
7. Пат. 35600 РФ 7 В 01 D 3/14, С 07 С 15/46 Описание полезной модели/ А.А. Петухов, В.М. Бусыгин, Х.Х. Гильманов и др.
8. Заявка 293936/86, Япония, МКИ С 07 С 1/24. Получение винилароматических соединений в присутствии твердого кислотного цеолитного катализатора / Kureha Chemical Inc
9. Заявка 59-67231 Япония, МКИ С07С1/24, С07С15/42. Способ дегидратации метилфенилкарбинола / Икэда Иосихиро, Сугавара Харуси-гэ // *Мицуи тоацу кагаку к.к.* - № 57-176079; Заявл. 08.10.82, опубл. 16.04.84. РЖХИМ., 1985 г.
10. Пат. 4602119 США, МКИ С 07 С 1/24. Ф. Phillips Petroleum Co. - № 604712; Заявл. 27.04.84, опубл. 22.07.86.
11. Пат. РФ № 2141933 Способ получения стирола жидкофазной дегидратацией метилфенилкарбинола. Петухов А.А., Васильев И.М., Галимзянов Р.М. и др. Заявл. 09.06.98; опубл. 07.11.99; БИ №33.
12. Каралин, Э.А., Ксенофонов, Д.В., Харлампики, Х.Э. Интенсификация стадии парофазной дегидратации метилфенилкарбинола в процессе совместного получения оксида пропилена и стирола // *Химическая промышленность сегодня*. – 2006. - №10. – с. 28 – 34.
13. Пат. РФ № 2402379 Катализатор окисления углеводородов в кислородсодержащем газе (варианты) и способ его получения/ Логинова А.Н., Шатков В.А., Фадеев В.В., Лысенко С.В. Заявл. 30.07.2009; опубл. 27.10.2010.
14. Пат. РФ № 2372140 Катализатор для связывания оксидов серы газов регенерации процесса каталитического крекинга/ Резниченко И.Д., Ёлшин А.И., Целютина М.И., и др. Заявл. 09.01.2008; опубл. 10.11.2009.
15. Пат. РФ № 2051138 Способ получения моторных топлив и катализатор для его осуществления/ Мельников В.Б., Вершин В.И., Сорокина Т.В. Оpubл. 27.12.1993.
16. Якерсон В.И., Субботин А.Н., Гудков Б.С. и др. Катализаторы, полученные на базе активированных алюминиевых сплавов. I. Исследование медноалюминиевых катализаторов методами РФЭС и дейтеро-водородного обмена// *Кинетика и катализ*. 1994. Т.35. Вып.5. С.791-794
17. Васильев В.А., Каралин Э.А., Абрамов А.Г., Ксенофонов Д.В., Харлампики Х.Э. Адсорбция катиона натрия на поверхности алюмооксидных катализаторов дегидратации 1-фенилэтанола / В.А. Васильев, Э.А. Каралин, А.Г. Абрамов // *Вестник Казан. технол. ун-та*. – 2011. - №13. – с. 73 – 76.
18. Половняк В.К., Фридланд С.В. Современные технические и технологические подходы к решению экологических проблем / В.К. Половняк, С.В. Фридланд // *Вестник Казан. технол. ун-та*. – 2009. - №4. – с. 17 – 25.

---

© Т. С. Линькова – ст. препод., каф. ХТОВ НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»; Д. Н. Земский – канд. хим. наук, доц. той же кафедры.