

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 «Нижнекамскнефтехим» 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 эпоксидированием пропилена гидроперекисью этилбензола. Доля ОАО «НКНХ» по реализации стирола на внутреннем рынке составляет почти 30% [2]. Кроме ОАО «Нижнекамскнефтехим» 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 стиролу 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 дегидратацией 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 соединений 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 $\pm 10\text{C}$. Объем исходной фракции 1 дм³. 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_2O_3 – 42 % масс., BaO – 7 % масс. Второй катализатор: CuO – 47 % масс., Cr_2O_3 – 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 0С: детектора – 300, испарителя – 340, колонок – изотерма $140 \cdot 5$ мин, нагрев 3 0С/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 (Vс) 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⁻¹) 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 900С и с увеличением температуры степень превращения возрастает, а селективность с увеличением температуры выше 1000С начинает закономерно снижаться. Такое поведение может быть объяснено ускорением реакций глубокого гидрирования, приводящих к образованию насыщенных алкилбензолов. Увеличение температуры выше 1400С приводит к резкому снижению селективности, так при 1600С выход этилбензола составляет более 75 % масс. Зависимость активности и селективности катализаторов гидрирования от давления (температура процесса – 1000С, объемная скорость подачи сырья 0,6 ч⁻¹) 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 – 1000С, 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⁻¹ 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⁻¹). 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°C, давление 30 МПа и объемная скорость подачи сырья 0,6ч⁻¹. 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.