

УДК 661.71+66.095.262

ПРЕВРАЩЕНИЯ 4-ВИНИЛЦИКЛОГЕКСЕНА-1 НА АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Александрова И.В., Гулиянц С.Т., Тушакова З.Р.

Филиал «Тобольский индустриальный институт» ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный нефтегазовый университет», Тобольск, e-mail: iv-aleksandrova@yandex.ru

В статье представлены результаты дегидрирования циклодимеров бутадиена-1,3 4-винилциклогексена-1 и циклооктадиена-1,5 на алюмохромовых катализаторах. Показана возможность получения этилбензола с высокой селективностью. Установлены оптимальные параметры процесса и оптимальный состав катализатора. Дегидрирование 4-винилциклогексена-1 на алюмохромовом катализаторе проводится в проточном реакторе, при температурах 450–550 °С. Селективность по этилбензолу достигает 98 % масс. Получение этилбензола синтезом и дегидрированием циклодимеров бутадиена проще и эффективнее по сравнению с классическим способом алкилирования бензола этиленом.

Ключевые слова: дегидрирование, селективность, алюмохромовый катализатор, 4-винилциклогексен-1, этилбензол, циклодимеры бутадиена-1,3

TRANSFORMATIONS OF 4-VINYLCYCLOHEXANE-1 ON CHROMIA-ALUMINA CATALYSTS

Aleksandrova I.V., Guliyants S.T., Tuchakova Z.R.

Tobolsk Industrial Institute, a branch of Tyumen Oil-Gas State University, Tobolsk, e-mail: iv-aleksandrova@yandex.ru

The article presents the results of dehydrogenation of cyclodimers butadiene-1,3; 4-vinylcyclohexane-1, and cyclooctadiene-1,5 on chromia-alumina catalysts. The authors show a possibility to obtain ethylbenzene with high selectivity. The optimum process parameters and the optimal composition of the catalyst are determined. Dehydrogenation of 4-vinylcyclohexane-1 on chromia-alumina catalyst is carried out in a flow reactor at temperatures of 450–550 °C. The selectivity on ethylbenzene is 98 % of the mass the process of. Obtaining ethylbenzene by synthesis and dehydrogenation of butadiene cyclodimers is easier and more efficient compared with the classical method of alkylation of benzene with ethylene.

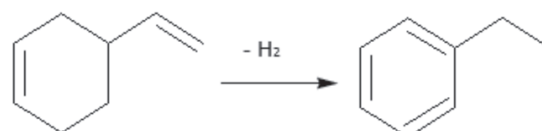
Keywords: dehydrogenation, selectivity, chromia catalyst, 4-vinylcyclohexane-1, ethylbenzene, cyclodimers butadiene-1,3

Процессы дегидрирования органических соединений с получением арилолефинов проводят при относительно высокой температуре, которая для разных технологических процессов достигает 600–650 °С. Дегидрирование осуществляют в газовой фазе с использованием катализаторов, в том числе оксидов металлов (MgO, ZnO, Cr₂O₃, Fe₂O₃ и др.). Применение катализаторов позволяет достигнуть высокой скорости процессов при сравнительно низкой температуре, когда ещё не получают значительного развития нежелательные побочные реакции. Повышению степени конверсии благоприятствует низкое давление. По этой причине для процессов дегидрирования выбирают давление, близкое к атмосферному, а в некоторых случаях осуществляют процесс в вакууме или реакционную массу разбавляют паром, инертным в условиях реакции, что ведёт к снижению парциальных давлений реагентов и росту равновесной степени конверсии. На практике применяют перегретый водяной пар (при ≈ 0,1 МПа). Дегидрирование олефинов

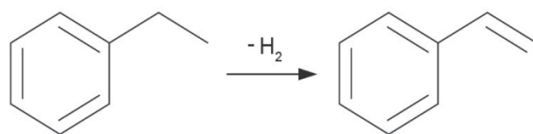
имеет важное значение в производстве мономеров для синтетического каучука.

Несомненный интерес представляет изучение процесса каталитического получения стирола – ценного мономера из 4-винилциклогексена-1 (ВЦГ) и другого димера циклооктадиена-1,5 (ЦОД). Известно, что ВЦГ с высоким выходом дегидрируется в стирол на окисном железо-хромкалиевом катализаторе, применяемом в промышленности для дегидрирования этилбензола [7].

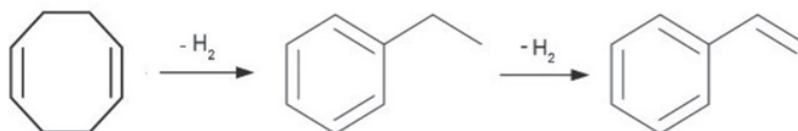
По литературным данным дегидрирование 4-винилциклогексена-1 проходит в две стадии [7]. На первой стадии идут реакции дегидрирования и изомеризации с образованием этилбензола.



На второй стадии образуется целевой продукт – стирол.



Превращение циклооктадиена-1,5 идет по реакциям:



Цель исследования

Целью данной работы было изучение процесса получения этилбензола из 4-винилциклогексена-1, являющегося сырьем для стирола. Известно несколько способов получения этилбензола. Известен способ получения этилбензола алкилированием бензола этиленом на катализаторном комплексе с AlCl_3 по реакции Фриделя-Крафтса [2, 6]. Известно также, что этилбензол с высокой селективностью получают алкилированием бензола этиленом при 200–600 °С и 1–20 атм в присутствии водорода и катализатора, включающего кристаллический алюмосиликат [5]. Этилбензол и(или) стирол получают с высоким выходом алкилированием толуола метанолом в газовой фазе при 0,1–0,8 атм и 350–550 °С в присутствии цеолитного катализатора, включающего щелочной металл [4].

Известен способ получения этилбензола дегидрированием 4-винилциклогексена-1 на гетерогенных катализаторах [1]. Недостатком данного способа является невысокая избирательность по этилбензолу.

Процесс дегидрирования 4-винилциклогексена-1 изучался на специально синтезированном алюмохромовом катализаторе. Было обнаружено, что на первой стадии селективно, с высоким выходом преимущественно получается этилбензол.

Для исследования процесса дегидрирования с целью повышения избирательности по этилбензолу в данной работе были испытаны гетерогенные катализаторы, содержащие разные концентрации Cr_2O_3 на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученные методом пропитки носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ растворами оксида хрома (VI) с последующей сушкой, выпариванием и прокаливанием полученного катализатора по классической технологии.

Результаты исследования и их обсуждение

Приготовление катализатора: 50 г $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ сушили при температуре 180 °С

2,5 часа, далее подготовленный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ заливали 100 мл раствора, содержащего от 9,5 г до 15,8 г CrO_3 и выпаривали досуха на водяной бане при температуре 70–80 °С. Далее катализатор сушили 4 часа при температуре 100–110 °С и 4 часа при температуре 180 °С. После чего катализатор загружали в металлический обогреваемый реактор.

Характеристики носителя – активной окиси алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:

- внешний вид: гранулы цилиндрической формы диаметром 2,8 мм;
- насыпная плотность 0,80 г/см³;
- удельная поверхность 195 м²/г;
- суммарный объём пор 0,68 см³/г;
- коэффициент прочности 1,05 кг/мм;
- содержание примесей: железа – 0,02 % масс., натрия – 0,025 % масс.

Дегидрирование ВЦГ проводилось на лабораторной установке, в проточном обогреваемом металлическом реакторе с предварительным испарением сырья. В реакторе было загружено 50 г испытуемого алюмохромового катализатора. Температуры в испарителе и реакторе регистрировали с помощью термопары хромель-алюмель со вторичным прибором и регулировали изменением подаваемого напряжения на обогреваемую спираль. Температуру в испарителе и реакторе доводили до требуемой в токе воздуха, и далее непрерывно через испаритель дозировали насосом сырьё. Продукт реакции, охлаждённый до 20 °С, собирали в приёмник, а затем анализировали на состав. Схема установки представлена на рисунке.

Условия испытания. Температура опыта поддерживалась от 400 до 550 °С. Содержание оксида хрома (III) в катализаторе варьировалось от 16 до 24 % масс. Расход сырья – ВЦГ составлял от 0,3 до 0,4 г/г катализатора в час.

В качестве сырья использовали ВЦГ, полученный в лабораторных условиях термической циклодимеризацией бутадиена-1,3 с содержанием основного вещества 84–92 % масс. и небольшого количества другого димера – циклооктадиена-1,5 до 5 % масс [3].

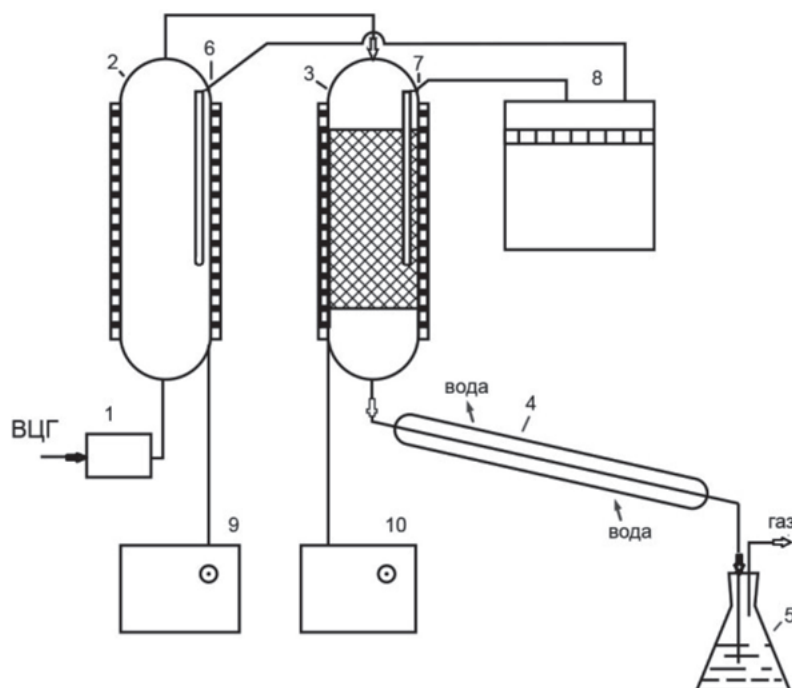


Схема лабораторной установки дегидрирования ВЦГ. 1 – насос-дозатор; 2 – испаритель; 3 – реактор; 4 – холодильник-конденсатор; 5 – приёмник продукта; 6, 7 – датчики температуры; 8 – регистратор температуры; 9, 10 – регуляторы напряжения

Каталитическое дегидрирование ВЦГ на катализаторах с разным содержанием Cr_2O_3

№ п/п	T, °C	Содержание Cr_2O_3 в катализаторе, % масс	α , % масс	Содержание ЭБ в катализате, % масс	$\beta_{\text{кокс}}$ % масс	$\beta_{\text{этилбензол}}$ % масс
1	500	16,0	82,0	97,50	0,5	96,61
2	550	17,0	78,5	97,35	2,0	98,48
3	500	18,0	96,0	98,09	0,8	99,00
4	500	19,0	96,2	98,10	0,9	98,90
5	550	20,0	95,8	98,10	1,1	98,66
6	450	22,0	95,5	97,80	3,3	97,18
7	400	24,0	98,3	96,60	2,1	94,70

Пр и м е ч а н и е. α – конверсия ВЦГ, $\beta_{\text{кокс}}$ – выход кокса на превращённый ВЦГ, $\beta_{\text{этилбензол}}$ – выход этилбензола на превращённый ВЦГ.

Анализ сырья и продуктов синтеза проводили на газовом хроматографе ЦВЕТ-500 М с детектором по теплопроводности. Режим прибора: сорбент – 1,2,3-трис (β-цианэтокси)пропан 20% на кирпиче; l – 2 м; d – 3 мм; $T_{\text{кол}}$ – 90 °C; $T_{\text{исп}}$ – 170 °C; $T_{\text{дет}}^{\text{кол}}$ – 200 °C; ток детектора – 120 мА.

Результаты экспериментов представлены в таблице.

Как видно из таблицы в опытах 3-5 на катализаторе, содержащем от 18 до 20% масс. Cr_2O_3 на $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ достигается наивысшая селективность по получению этилбензола. При содержании Cr_2O_3 менее 18%

масс. снижается конверсия ВЦГ, а при содержании Cr_2O_3 более 20% масс. увеличивается коксообразование.

Выводы

Показана возможность получения этилбензола из 4-винилциклогексена-1 на алюмохромовом формованном стационарном катализаторе, например с использованием пиролизной фракции C_4 -углеводородов, обогащенной бутадиеном-1,3 синтезом и последующим дегидрированием циклодимеров бутадиена-1,3. Полученный этилбензол может быть использован для полу-

чения стирола прямым каталитическим дегидрированием в присутствии водяного пара или в технологии совместного получения стирола и оксида пропилена через гидроперекись этилбензола жидкофазным окислением этилбензола молекулярным кислородом.

Использование твердого гетерогенного катализаторов является предпочтительным, так как в этом случае идет более легкое разделение продуктов реакции и каталитической композиции. Это позволяет существенно сократить затраты на очистку реакционной массы от катализатора, очистку и нейтрализацию сточных вод. В процессе отсутствуют коррозионно-агрессивные реагенты (хлороводород, хлорид алюминия), что позволяет использовать оборудование из обычной стали.

Отпадает необходимость в многостадийности процесса, связанная с синтезом этилена и бензола.

Список литературы

1. Алимарданов Х.М., Абдуллаев А.Ф. Дегидроизомеризация и окислительное дегидрирование 4-винилциклогексена на оксидных и цеолитных катализаторах // Нефтехимия. – 1995. – т. 35. – № 6. – С 526.
2. Бардик Д.Л., Леффлер У.Л. Нефтехимия. – М.: Олимп-базис, 2005. – С. 140–143.
3. Гулиянц С.Т., Александрова И.В., Тушакова З.Р., Ломакин И.А. Дегидрирование 4-винилциклогексена-1 на промышленных катализаторах // Нефтехимия и нефтепереработка. – 2012. – № 12. – С. 33–35.
4. Заяв. Япон. № 97 922/85, 31.5.85.
5. Патент Японии. № 53 851/92, 27.8.92.
6. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. – М.: Наука, 2002. – С. 215.
7. Фельдблом В.Ш. Синтез и применение непредельных циклических углеводородов. – М.: Химия, 1982. – 130 с.