

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗОПРЕНА ИЗ ИЗОАМИЛОВОГО СПИРТА В МИКРОКАНАЛАХ КОНВЕРТЕРА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОРАЗМЕРНЫМИ КАТАЛИТИЧЕСКИМИ Fe–Cr-СОДЕРЖАЩИМИ СИСТЕМАМИ

© 2019 г. А. С. Федотов^{1,*}, Д. О. Антонов¹, В. И. Уваров², М. В. Щодиков¹,
P. Sébastien³, S. Heyte³, F. Dumeignil³

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева РАН, Москва, Россия

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Московская область, Черноголовка, Россия

³Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide,
Lille, France

*E-mail: alexey.fedotov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 12.11.2018 г.

После доработки 01.12.2018 г.

Принята к публикации 10.12.2018 г.

Разработан двухстадийный способ получения изопрена из изоамилового спирта путем последовательного осуществления стадий дегидратации изоамилового спирта и дегидрирования образующихся изоамиленов с использованием пористых керамических конвертеров, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом, в порах которых золь-гель-методом синтезированы системы Fe–Cr, содержащие осажденные частицы железа и хрома субнанометрового масштаба. Показано, что биметаллическая каталитическая система, полученная раздельным нанесением Fe и Cr, обладает наиболее высокой активностью в ряду изученных в реакции дегидрирования изоамиленов, на котором при 24-х кратном разбавлении водой и температуре 600°C выход изопрена составляет до ~10%, селективность ~23%, а производительность ~0.13 л_{изопрен}/(ч Г_{акт.комп.}). Конверсия изоамиленовой фракции при этом составляет 46%.

Ключевые слова: дегидратация, дегидрирование, пористый керамический конвертер, СВС-синтез, продукты ферментации, биоспирты, изоамиловый спирт, изоамилены, олефины, диены, водород, изопрен, мономеры.

DOI: 10.1134/S0028242119030067

ВВЕДЕНИЕ

Изопрен (2-метил-1,3-бутадиен) – один из основных мономеров для получения искусственных каучуков, синтезу которых посвящено множество работ, лежащих в основе тонких химических технологий. Несмотря на богатую историю разработки способов получения этого мономера, проблема развития высокоселективных превращений остается нерешенной до настоящего времени. Главная сложность при осуществлении данных процессов заключается в их высокой эндотермичности, что обуславливает необходимость применения высоких температур внутри реактора, в результате чего происходит интенсификация побочных реакций, приводящих к быстрому закоксовыванию катализаторов. В этой связи, в ведущих научных школах мира ведется поиск альтернативных подходов к разработке

экологически приемлемых и эффективных процессов получения изопрена [1].

Изопрен является вторым по важности после 1,3-бутадиена мономером с мировым объемом производства, превышающим 1 млн т/г [2]. Технологические методы синтеза изопрена аналогичны бутадиеновым. Наиболее распространенный вариант получения изопрена – извлечение из C₅-фракций пиролиза нефти, содержащей обычно 15–20% изопрена. Эта фракция образуется в качестве побочного продукта при получении этилена и пропилена, причем в весьма небольших количествах, не более 14–23% от выхода этилена.

Важно отметить, что современные процессы получения изопрена являются многостадийными и включают такие стадии, как нефтепереработка, органический синтез, разделение углеводородных смесей и др. Использование же в качестве

сырья ископаемых топлив увеличивает экологическую нагрузку на места его производства [1]. Таким образом, все предложенные до сих пор способы получения изопрена являются дорогими.

С точки зрения “зеленой химии” для получения изопрена гораздо проще и дешевле утилизировать малоценные побочные продукты спиртового брожения, например, изоамиловый спирт [3], последовательно осуществляя процессы его дегидратации и дегидрирования образующихся изоамиленов в изопрен.

Мировое производство биоэтанола, получаемого в процессе переработки растительного сырья для использования в качестве биотоплива, составляет около 97 млрд л (или 77 млрд т) [4]. При этом обычное содержание различных примесей, образующихся в процессе брожения, составляет около 0.5 мас. % от выхода этилового спирта. Основным компонентом этих продуктов является изоамиловый спирт, концентрация которого в бражке, в зависимости от вида исходного сырья, может достигать 80 мас. % и более [5], что в глобальных производственных объемах на текущий момент превышает 300 млн т/г.

Таким образом, использование изоамилового спирта в процессах получения синтетических каучуков может стать очередным важным этапом развития экологически безопасных химических производств, базирующихся на возобновляемом сырье. Одним из перспективных способов решения данной задачи представляется использование мембрально-катализитической технологии, позволяющей уменьшить общую энергетику процесса путем осуществления реакционной стадии в каналах каталитического конвертера, по сравнению с традиционным реагентом со стационарным слоем насыпного катализатора. Эффективность заявленного авторами метода подтверждена ранее проведенными исследованиями по осуществлению процессов углекислотного, парового и смешанного реформинга метана, этанола, продуктов ферментации и диметилового эфира [6, 7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез пористого керамического носителя. Для высокоселективного получения изоамиленовой фракции из изоамилового спирта впервые методом СВС синтезирован пористый катализитический материал на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Синтез осуществляли на основе геля псевдобемитной структуры AlOOH с использованием одностороннего прессования при давлении 30–90 МПа с последующим спеканием при температуре 750°C в атмосфере воздуха в течение 1 ч. Величина открытых пор синтезированного катализитического материала на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, определенная по методу пузырька, составила 0.5–0.8 мкм.

В качестве исходного сырья для синтеза пористой подложки для осуществления дегидрирования изоамиленовой фракции, использовали порошок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ крупной фракции “Электрокорунд” белый, с размером частиц 100 мкм, производства ООО “Литпром”.

С целью повышения устойчивости к высокой температуре для синтеза конвертера в исходный порошок Al_2O_3 вводили порошкообразные добавки эвтектического состава оксида магния производства завода “Красный химик” ГОСТ 4526-75 и карбида кремния. Для повышения механической прочности был применен синтез карбида кремния в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с восстановительной стадией по нижеприведенной реакции (1) с последующим выщелачиванием в растворе соляной кислоты (2):



Для придания материалу прочности, к готовому порошку добавляли кремнийорганические соединения, образующие при обжиге активный SiO_2 , связывающий частицы Al_2O_3 . Данные порошки частично взаимодействуют между собой, превращаясь в муллиты, индиалит ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) и шпинель (MgAl_2O_4). Смешение порошков осуществляли в шаровой мельнице с использованием сферических гранул Al_2O_3 в течение 1 ч. Далее проводили одностороннее прессование готовой смеси под давлением 30–90 МПа и ее спекание при температуре 1300–1450°C в атмосфере воздуха. При температурах спекания порошков образовывалась жидкая фаза эвтектического состава, содержащая оксид магния и карбид кремния в виде клиноэнстатита, смачивающая частицы Al_2O_3 , образуя прочный пористый каркас конвертера.

Пористый керамический катализитический алюминий-оксидный носитель представляет собой трубку, у которой один конец заглушен для обеспечения принудительной диффузии газов через рабочую поверхность цилиндра от наружной стенки к внутренней, а на другом находится прижимная гайка для герметичнойстыковки образца с реагентом через графитовую прокладку (рис. 1).

Рентгенодифрактометрический анализ алюминий-оксидного носителя показал присутствие в нем фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, шпинели MgAl_2O_4 и смешанного оксида гексагональной структуры $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$.

Величину открытых пор алюминий-оксидного носителя оценивали по модели капиллярного вытеснения на основе формулы Лапласа для “модели цилиндрических пор”, непосредственное измерение величины открытых пор осуществляли с помощью ртутного порометра и методом “пузырька”. Диаметр открытых пор образца, опреде-

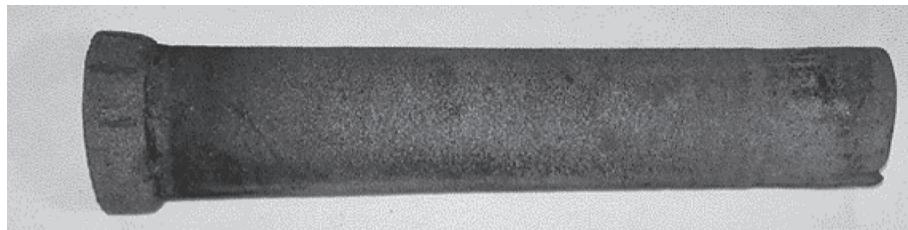


Рис. 1. Внешний вид носителя (форма, изготовленная из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ является носителем, после модификации которого мы называем его конвертером, ибо сам оксид алюминия в изучаемых реакциях неактивен и является только подложкой для наносимых катализаторов), синтезированного из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Размеры: общая длина 137 мм; длина рабочей зоны 120 мм; внешний диаметр трубы 25 мм; толщина стенки 7 мм.

ленный данными методами, составил $\sim 1\text{--}3$ мкм. Пористость образцов, измеренная методом гидростатического взвешивания, составила более 50%.

Модификация носителя железо–хромовыми катализитическими компонентами. Каталитическую систему формировали на внутренней поверхности пор носителя методом молекулярного насыщения коллоидного раствора предшественников с целью уменьшения вклада побочных реакций полимеризации и коксообразования, имеющих место при дегидрировании изоамиленов.

С этой целью на первой стадии получали покрытие на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, проводя нанесение изопропилата алюминия $[\text{Al(O-изоPr)}_3]$ путем прокачки его золя. Прокачку золя осуществляли с внешней стороны трубы через поры $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ носителя с помощью водоструйного насоса, с последующей сушкой и термической обработкой. Затем формировали покрытия K_2O и CeO_2 пропиткой конвертера водным раствором K_2CO_3 , и азотнокислого церия. Осаждение оксидов калия (1+) и церия (4+), а также $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ осуществляли с целью уменьшения вклада побочных реакций полимеризации и коксообразования, имеющих место при дегидрировании изоамиленов.

Раздельное нанесение активных железо–хром-содержащих компонентов на модифицированный носитель проводили из толуольных растворов соответствующих ацетилацетоновых комплексов $\text{Fe}(\text{acac})_3$ и $\text{Cr}(\text{acac})_3$. На следующей стадии формировали дисперсные частицы оксидов $\text{Fe}(3+)$ и $\text{Cr}(3+)$ путем прокаливания пропитанного образца в муфельной печи в токе воздуха при различных температурах: $500^\circ\text{C} - 2$ ч, $600^\circ\text{C} - 2$ ч, $800^\circ\text{C} - 1$ ч. Количество нанесенных компонентов определяли по привесу образца после стадий термической обработки. Их содержание на поверхности альфа-алюминийоксидного конвертера представлено в табл. 1.

Данные просвечивающей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом Fe–Cr-содержащего конвертера показали равномер-

ное распределение осажденных частиц железа и хрома субнанометрового масштаба на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -носителя (рис. 2а–в).

Предварительно, с целью определения оптимального состава активных компонентов конвертера, по той же методике были изготовлены модельные образцы моно- (Mn) и би- (Fe-Cr , Fe-Mn) металлических гранулированных катализаторов, совместным или раздельным нанесением активных компонентов на промышленные гранулы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Мембранны-катализитическая установка и гибридный мембранны-катализитический реактор. Превращение изоамилового спирта в изопрен осуществляли с использованием разработанной оригинальной мембранны-катализитической установки (рис. 3), последовательно проводя стадию дегидратации изоамилового спирта в изоамилены в проточном реакторе (1) с их последующим дегидрированием в изопрен на пористом каталитическом конвертере в проточном реакторе (2). Установка снабжена аналитическим оборудованием для *on-line* определения состава газообразных и жидких продуктов методом газо-жидкостной хроматографии.

Дегидратацию изоамилового спирта в изоамиленовую фракцию осуществляли на гранулах промышленного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и гранулированном пористом каталитическом материале, приготовленном методом СВС на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, при следую-

Таблица 1. Состав каталитического конвертера дегидрирования изоамиленовой фракции

| Содержание компонентов, мас. % | | | | |
|--------------------------------|----------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| нанесенные компоненты | | | | керамический носитель |
| K_2O | CeO_2 | $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ (1 : 1) | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| 0.02 | 0.02 | 0.73 | 3.13 | 96.11 |

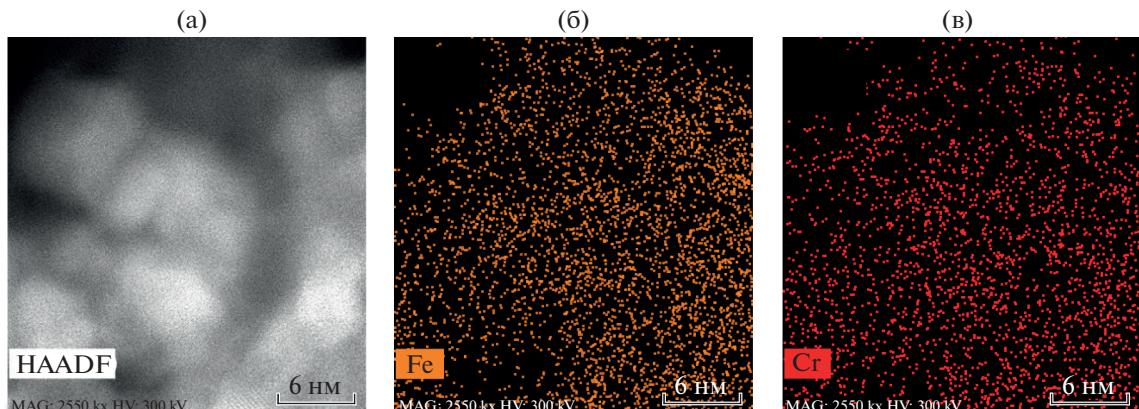
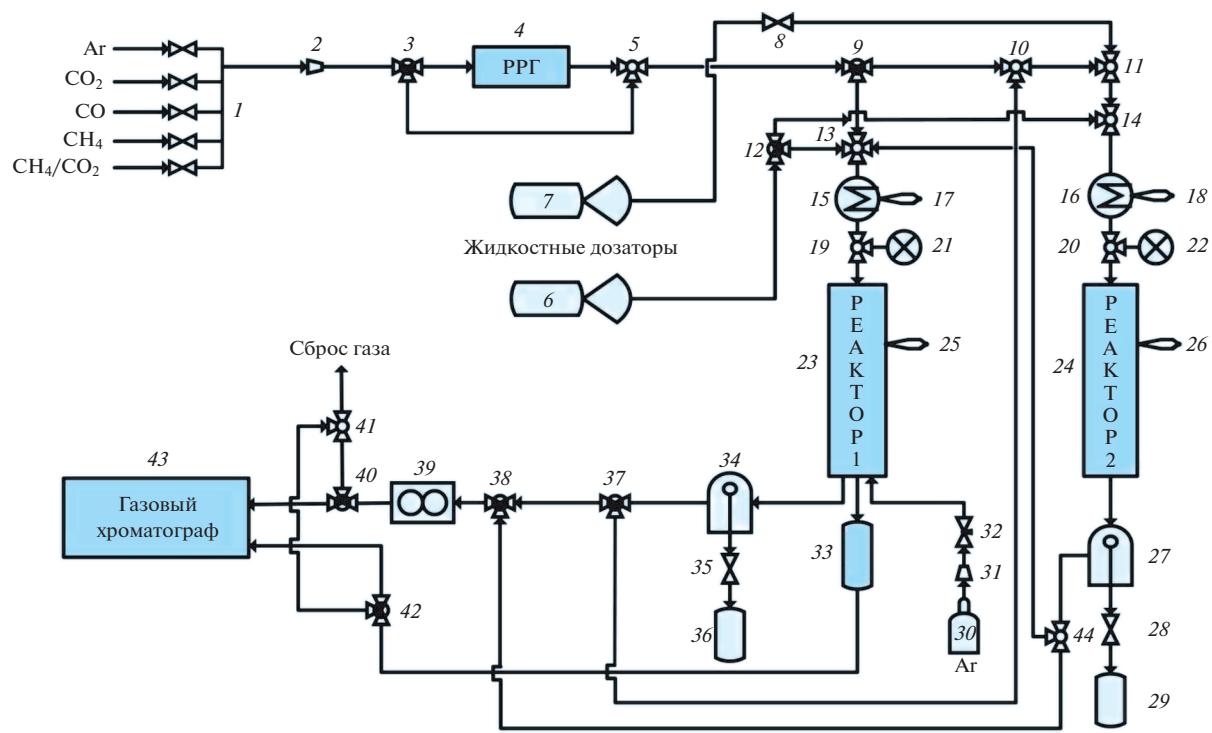


Рис. 2. Данные ПЭМ конвертера состава $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{K}, \text{Ce}, \text{Cr} (5\%) + \text{Fe} (5\%)$ – с раздельным нанесением активных компонентов, полученные на приборе TEM FEI TITAN Themis 300: (а) фотомикрография сканируемой поверхности носителя; (б) распределение частиц железа по сканируемой поверхности; (в) распределение частиц хрома по сканируемой поверхности.



1 – гребенка с сырьевыми газами; 2, 31 – редукторы; 3, 9, 12, 37, 38, 40, 42, 44 – трехходовые вентили; 4 – регулятор расхода газа; 5, 10, 11, 14, 19, 20, 41 – тройники; 13 – смеситель; 6–7 – жидкостные дозаторы; 8, 28, 35 – запорные вентили; 15, 16 – печи предварительного нагрева; 17, 18, 25, 26 – термопары; 21, 22 – манометры; 23 – реактор с Pd-спиралью; 24 – мембранный конвертор; 27, 34 – сепараторы; 29, 36 – емкости с конденсатом; 30 – баллон с Ar; 32 – вентиль тонкой регулировки; 33 – реометр; 39 – газовые часы; 43 – газовый хроматограф.

Рис. 3. Схема мембранны-катализитической установки получения изопрена из изоамилового спирта.

ших одинаковых условиях: $m_{\text{кат}} = 20$ г; Ar/изо-
AmOH = 2.5; объемная скорость подачи в реактор
паро-газовой смеси воды и аргона, деленная на
объем катализатора Q (пар-газ) = 216 ч⁻¹; $T =$
 $= 350^\circ\text{C}$; $P_{\text{общ}} = 1$ атм.

Дегидрирование полученной изоамиленовой
фракции в изопрен осуществляли на гранулиро-
ванном катализитическом конвертере при следую-
щих параметрах процесса: H₂O/изоамилены = x ,
 x_{12}, x_{24}, x_{36} (где x – кратность мольного отно-

шения воды к изоамиленам); Q (пар–газ) = $= 197\text{--}2198 \text{ ч}^{-1}$; $T = 600^\circ\text{C}$; $P_{\text{общ}} = 1 \text{ атм}$.

Методика анализа продуктов реакции. Анализ продуктов осуществляли методами газо–жидкостной хроматографии и хромато–масс–спектрометрии. Содержание водорода, оксидов углерода и метана в продуктах реакции определяли *on-line* методом газовой хроматографии на хроматографе КристалЛюкс 4000М с использованием в качестве детектора катарометра, газа–носителя – аргона высокой чистоты с расходом 10 мл/мин и адсорбционной насадочной колонкой. Наполнитель колонок – активированный уголь марки СКТ, который перед загрузкой в колонку подвергали обработке паром с целью снижения адсорбционного объема микропор (длина колонки 1 м, диаметр 3 мм, размер частиц 0.2–0.3 мм). Температура колонки, детектора и испарителя установили равной 120°C . Концентрации газов определяли по калибровочным кривым с использованием программного обеспечения NetChrom v2.1; малые концентрации CO определяли с помощью откалиброванного ИК–спектрометра Riken Keiki Model RI-550A.

Углеводородные газы $C_1\text{--}C_5$ идентифицировали на хроматографе КристалЛюкс 4000М с использованием пламенно–ионизационного детектора (ПИД) и газа–носителя – гелия.

Жидкие органические продукты реакции в органической фазе определяли методом ГЖХ на хроматографе Varian 3600, ПИД, капиллярная колонка: Хромтэк SE-30, 25 м \times 0.25 мм, $D_f = 0.33 \text{ мкм}$, температурный режим: 50°C (5 мин), $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, 280°C , $T_{\text{инж}} = 250^\circ\text{C}$, $P_{\text{инж}} = 1 \text{ бар}$, деление потока 1/200, газ–носитель – гелий. Внутренние стандарты: трифторметилбензол (для алкан–олефиновой фракции), *n*-октан (для спиртовой смеси). Остаточное содержание органических продуктов в водной фазе находили с помощью ГХ–МС по соотношению интегральных сигналов методом абсолютной градуировки.

Методика расчетов. Конверсия изоамилового спирта:

$$X_{\text{изо-АмОН}} = \frac{n_{\text{изоамилены}}}{n_{\text{изо-АмОН}}} \times 100\%.$$

Конверсия изоамиленов:

$$X_{\text{изоамилены}} = \frac{n_{\text{изоамилены превращенные}}}{n_{\text{изоамилены поданные}}} \times 100\%.$$

Выход изопрена на поданные изоамилены:

$$\chi_{\text{изопрен}} = \frac{n_{\text{изопрен}}}{n_{\text{изоамилены поданные}}} \times 100\%.$$

Селективность по изопреноу (выход на превращенные изоамилены):

$$S_{\text{изопрен}} = \frac{n_{\text{изопрен}}}{n_{\text{изоамилены превращенные}}} \times 100\%.$$

Селективность по изопреноу (выход на превращенный изоамиловый спирт):

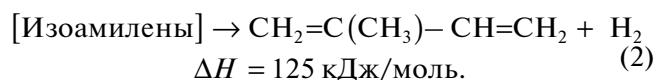
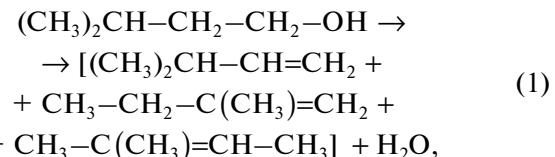
$$S_{i-\text{АмОН}} = \frac{n_{\text{изопрен}}}{n_{i-\text{АмОН}}} \times 100\%.$$

Производительность по изопреноу, л/(ч акт. комп.) (активными компонентами синтезированной катализитической системы являются оксиды Fe^{3+} и Cr^{3+}):

$$\rho_{\text{изопрен}} = \frac{V_{\text{изопрен}}}{m_{\text{акт.комп}}} \times 100\%.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение изопрена из изоамилового спирта. Получение изопрена из изоамилового спирта последовательно осуществляли в соответствии со следующей двухстадийной схемой превращений:



Дегидратация изоамилового спирта, получение изоамиленовой фракции (стадия 1). Обнаружено, что на промышленных гранулах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 100%-ная конверсия изоамилового спирта достигается при температуре 350°C , в то время как на образце $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, приготовленном методом СВС, температура исчерпывающей конверсии ниже на 50°C , при этом селективность по изоамиленам составляет более 98%. Оставшиеся 2% приходятся на предельные и непредельные углеводороды $C_2\text{--}C_5$ и водород. Изомерный состав изоамиленов для обоих катализаторов примерно одинаков и представлен 3-метил-1-бутиленом (~75%), 2-метил-2-бутиленом (~11%) и 2-метил-1-бутиленом (~12%), что соотносится с результатами, полученными на многокомпонентном промышленном катализаторе Dow Type B (Ca-Ni-PO_4) [8, 9]. Отмечено, что на образце $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, приготовленном методом СВС, с повышением температуры до 350°C содержание 3-метил-1-бутилена и 2-метил-2-бутилена несколько снижается (в пределах 5%), в то время как выход 2-метил-1-бутилена соответственно увеличивается.

Важно отметить, что в известном из литературы процессе получения изоамиленов из изоамилового спирта на катализаторе $4\%\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ [9, 10] температура исчерпывающей дегидратации

Таблица 2. Дегидрирование изоамиленовой фракции в изопрен на модельных гранулированных катализаторах и на синтезированном конвертере (600°C)

| Состав катализатора | $\text{H}_2\text{O}/\text{изо-}\text{Am}$, x-раз | $X_{\text{изоамилены}}, \%$ | $X_{\text{изопрен}}, \%$ | $S_{\text{изопрен}}, \%$ | $\rho_{\text{изопрен}},$ $\text{л}/(\text{ч г}_{\text{акт.комп}})$ | $W_{\text{H}_2}, \text{л}/\text{ч}$ |
|---|--|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|---|-------------------------------------|
| Гранулы | | | | | | |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 0 | 89 | 1 | 1 | 0.02 | 2.99 |
| +K, Ce, Cr (5%) + Fe (5%) – раздельное нанесение | 12 | 81 | 2 | 3 | 0.03 | 3.90 |
| | 24 | 74 | 5 | 6 | 0.06 | 4.88 |
| | 36 | 61 | 8 | 13 | 0.10 | 3.63 |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 0 | 94 | 0 | 0 | 0.00 | 4.03 |
| +K, Ce, Mn (5%) + Fe (5%) – совместное нанесение | 12 | 65 | 4 | 6 | 0.05 | 2.75 |
| | 24 | 47 | 4 | 8 | 0.05 | 1.94 |
| | 36 | 41 | 4 | 10 | 0.05 | 2.02 |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 0 | 81 | 3 | 4 | 0.04 | 1.33 |
| +K, Ce, Mn (5%) + Fe (5%) – раздельное нанесение | 12 | 68 | 6 | 9 | 0.08 | 2.51 |
| | 24 | 36 | 6 | 17 | 0.08 | 0.38 |
| | 36 | 18 | 7 | 37 | 0.09 | 0.30 |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 0 | 89 | 1 | 1 | 0.02 | 3.33 |
| +K, Ce, Mn (10%) | 12 | 86 | 3 | 3 | 0.03 | 4.89 |
| | 24 | 69 | 5 | 8 | 0.07 | 3.64 |
| | 36 | 56 | 6 | 10 | 0.07 | 2.30 |
| Конвертер | | | | | | |
| $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 12 | 84 | 4 | 5 | 0.05 | 1.08 |
| +K, Ce, Cr (5%) + Fe (5%) – раздельное нанесение | 24 | 46 | 10 | 23 | 0.13 | 0.74 |
| | 36 | 43 | 9 | 21 | 0.12 | 0.60 |

составляет 600°C , что на 300 градусов выше, чем в результате, полученном нами.

Дегидрирование изоамиленовой фракции, получение изопрена (стадия 2). Как видно из табл. 2 наибольшей активностью в реакции дегидрирования полученной изоамиленовой фракции при температуре 600°C обладает гранулированная модельная система состава $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{K, Ce, Cr (5\%)} + \text{Fe (5\%)}$ (с раздельным нанесением активных компонентов), на которой селективность по изопрена достигала около 13%, что соотносится с результатом, полученным в одностадийном высокотемпературном процессе дегидрирования C_5 -фракции на многокомпонентных промышленных катализаторах 1707 и Dow Type B [8, 9, 11, 12]. При этом выход изопрена при 24-х кратном разбавлении субстрата водой достигал ~5%, а при 36-и кратном ~8%; производительность при этом соответственно составила 0.06 и 0.10 л изопрен/(ч гакт. комп.).

Выход изопрена на модифицированном пористом керамическом катализитическом конвертере состава $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{K, Ce, Cr (5\%)} + \text{Fe (5\%)}$ (с раздельным нанесением активных компонентов) при 24-х кратном разбавлении водой и температуре 600°C возрос до ~10%, селективность ~23%, а

производительность ~0.13 л изопрен/(ч гакт. комп.). Конверсия изоамиленовой фракции при этом составила 46%. Таким образом, применение модифицированного пористого керамического катализитического конвертера позволило значительно увеличить основные показатели по сравнению с гранулированным катализатором (табл. 2, 3).

В табл. 3 представлены данные по составу газообразных продуктов реакции дегидрирования изоамиленовой фракции на Fe–Cr-содержащем конвертере при 600°C в зависимости от мольного соотношения вода–изоамилены, откуда видно, что в продуктах дегидрирования помимо изопрена содержатся и другие ценные мономеры, образующиеся в побочных реакциях крекинга, а также алканы, оксиды углерода и водород. Высокое содержание водорода, вероятно, является результатом протекания реакций риформинга углеводородов и образования коксовых отложений. Установлено, что за 5 ч эксперимента около 6 мол. % углерода от поданной изоамиленовой фракции пошло на коксообразование.

Из данных табл. 3 следует, что оптимальными условиями для получения изопрена является 24-х кратный избыток воды, при котором достигается

Таблица 3. Содержание газообразных компонентов продуктовой смеси дегидрирования изоамиленовой фракции (мол. %) на Fe–Cr-содержащем конвертере в зависимости от избытка воды (600°C)

| Компонент продуктовой смеси, мол. % | H ₂ O/изо-Am, x-раз | | |
|-------------------------------------|--------------------------------|------|------|
| | 12 | 24 | 36 |
| Водород | 45.7 | 36.9 | 34.1 |
| Мономеры | | | |
| Изопрен | 2.0 | 6.4 | 6.3 |
| Непрореагировавшие изоамилены | 8.2 | 33.0 | 39.5 |
| Бутилены | 7.3 | 5.0 | 4.1 |
| Пропилен | 3.2 | 1.8 | 1.5 |
| Этилен | 4.0 | 2.4 | 1.9 |
| Алканы | | | |
| Пропан | 0 | 0.1 | 0 |
| Этан | 2.0 | 0.3 | 0.3 |
| Метан | 22.2 | 7.7 | 6.4 |
| Оксиды углерода | | | |
| Диоксид углерода | 3.6 | 5.5 | 5.1 |
| Монооксид углерода | 1.7 | 0.7 | 0.7 |
| Конверсия изоамиленов, мол. % | 84 | 46 | 43 |

максимальное содержание изопрена при пониженном содержании побочных продуктов реакции. Важно отметить, что в каталитических микроканалах конвертера существенно медленнее развиваются процессы коксообразования по сравнению с традиционным реактором с гранулированным слоем катализатора, на котором регенерация проводится каждые 8–15 мин.

ВЫВОДЫ

Выход и селективность в образовании изопрена, полученного путем дегидрирования изоамиленов на конвертере, превосходит аналогичные показатели, полученные на гранулированном ка-

тилизаторе того же состава и на известных промышленных катализаторах.

Способ двухстадийного получения изопрена с использованием каталитического пористого конвертера обладает более высокой стабильностью к зауглероживанию по сравнению с промышленными процессами дегидрирования, в которых стадия регенерации проводится каждые 8–15 мин.

Из полученных результатов следует, что предлагаемый способ, позволяет эффективно осуществлять самосогласованные реакции дегидратации и дегидрирования изоамилового спирта с целью получения важного мономера-изопрена, что существенным образом расширяет возможности современных процессов “зеленой химии”.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 17-13-01270).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arpe H.-J., Hawkins S. // Industrial Organic Chemistry. 5th Edition. ISBN: 2010. <https://www.wiley.com/en-us/Industrial+Organic+Chemistry%2C+5th+Edition-p-9783527320028>.
2. <https://www.ihs.com/products/chemical-technology-peer-reviews-bio-based-isoprene-2011.html>.
3. Кондаков И.Л. Синтетический каучук его гомологи и аналоги. Императорский Юрьевский ун-т. Юрьев: тип. Маттисена, 1912.
4. <https://www.ethanolrfa.org/wp-content/uploads/2016/02/Ethanol-Industry-Outlook-2016.pdf>.
5. Стабников В.Н. Перегонка и ректификация этилового спирта. 2-е издание. М.: Изд-во “Пищевая промышленность”, 1969.
6. Чистяков А.В., Жарова П.А., Цодиков М.В., Николаев А.С., Кротова И.В., Эзжеленко Д.И. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 6. С. 807.
7. Fedotov A.S., Antonov, D.O., Bukhtenko O.V., Uvarov V.I., Kriventsov V.V., Tsodikov M.V. // International J. of Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 38. P. 24131.
8. Gose J. // J. Soc. Org. Synth. Chem. Japan. 1963. V. 21. P. 508.
9. Oda H. // J. Chem. Soc. Japan. 1967. V. 70. P. 1325.
10. Nauch O. // Patent Germ. № 264902. 2014.
11. Friedman B.S. // Patent US № 2853535. 2016.
12. Огородников С.К., Идлис Г.С. Производство изопрена. Л.: Химия, 1973. 243 с.