

УДК 541.1;544.3;544.4

ХИМИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА: КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ 1,3-БУТАДИЕНА

© 2018 г. **С. Н. Хаджиев**¹, **А. Л. Максимов**¹, **В. Ф. Третьяков**¹,
Р. М. Талышинский^{1, *}, **А. М. Илолов**¹

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

*E-mail: talyshinsky@list.ru

Поступила в редакцию 14.02.2018 г.

Впервые осуществлен каталитический синтез 1,3-бутадиена из диметилового эфира (ДМЭ). Установлено образование 1,3-бутадиена по трем возможным маршрутам реакций между продуктами конверсии ДМЭ: путем взаимодействия пропилена с формальдегидом по механизму Принс-конденсации, изомеризацией ДМЭ в этанол с его превращением в 1,3-бутадиен через ацетальдегид и дегидрированием бутиленов.

Ключевые слова: катализ, ДМЭ, 1,3-бутадиен, механизм, Принс конденсация, формальдегид, ацетальдегид, пропилен, этилен, бутилены, возобновляемое сырье.

DOI: 10.1134/S0028242118040111

К настоящему времени существенно расширяется использование альтернативного нефти углеродсодержащего сырья (природный и попутный нефтяной газ, уголь, биомасса, бытовые отходы и другое углеродсодержащее сырье) в производстве компонентов моторных топлив и исходных мономеров для органического синтеза. Во многих случаях промежуточным агентом, а, в некоторых случаях, и конечным продуктом переработки альтернативного углеродсодержащего сырья через стадию его газификации с получением синтез-газа является ДМЭ [1–3]. Из него могут быть синтезированы все исходные мономеры для органического и нефтехимического синтеза, получаемые в промышленности из нефтяного сырья. В частности, на основе ДМЭ возможны синтезы легких олефинов (этилен, пропилен, бутилены [4–7]), а также жидких синтетических углеводородов (УВ) [8, 9], в том числе ароматических, для последующего нефтехимического синтеза [10, 11], получения водорода [12–14] и др. ценных продуктов.

Однако в литературе нет сведений о прямом синтезе из ДМЭ диеновых УВ, в частности 1,3-бутадиена, являющегося важнейшим исходным мономером в производстве синтетических каучуков общего и специального назначения, синтетических смол, адиподинитрила, себациановой кислоты и др. [15].

В данной работе впервые осуществлен прямой синтез 1,3-бутадиена из ДМЭ, что расширяет перспективы использования альтернативного угле-

родсодержащего сырья. Учитывая, что ДМЭ является межклассовым изомером этилового спирта, исследования были сосредоточены на превращении ДМЭ на катализаторе синтеза 1,3-бутадиена из этилового спирта [16]. Принципиальная возможность межклассовой изомеризации ДМЭ в этанол на модифицированном цеолитном катализаторе была показана нами в [17]. Возможность образования при конверсии ДМЭ заметных количеств этанола на катализаторе 10%WO₃/HZSM-5 в присутствии небольших количеств кислорода также установлена в [18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез классического катализатора получения 1,3-бутадиена из этанола K₂O-ZnO/γ-Al₂O₃ (производственное название ЦАК-16 [16]) осуществляли пропиткой γ-оксида алюминия, предварительно прокаленного при 873 К и сформованного в виде цилиндров размером 2 на 6 мм, растворами нитратов цинка, алюминия и калия. Пропитку проводили при 353 К в течение 1 ч с последующими стадиями сушки образцов при 393 К (16 ч), ступенчатого прокаливания при 473, 573, 693 К (по 2 ч) и активации прекурсора в кварцевом реакторе в течение 5 ч чередующимися потоками водорода, азота и воздуха при 773 К.

Кислотные свойства поверхности катализатора определяли методом температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака (табл. 1). Общую поверхностную кислотность образцов

Таблица 1. Сопоставление характеристик кислотности поверхности носителя и катализатора, вычисленных по термодесорбционным спектрам аммиака. Начальная температура адсорбции NH_3 – в пределах 323–338 К, скорость программированного нагрева 10–20°/мин, дозировка NH_3 – в пределах 0.1–0.5 ммоль

№	Образцы носителя и катализатора	Температура T_{\max_i}			Кислотность, соответствующая T_{\max_i}			$\Sigma N_i \times 10^{19}$ ед/м ²
		T_{\max_1}	T_{\max_2}	T_{\max_3}	N_1	N_2	N_3	
1	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	403–418	473–538	553–673	5×10^{18}	6.4×10^{18}	8.6×10^{18}	2.0
2	$\text{K}_2\text{O-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	393–400	453–506	530–548	6.5×10^{18}	6.3×10^{18}	5.2×10^{18}	1.8

оценивали в предположении о одноцентральной адсорбции аммиака по количеству хемосорбированных молекул, десорбция которых практически завершилась при подъеме температуры в колонке с катализатором до 673–693 К.

Суммарное количество кислотных центров: N_Σ (единиц/м²), рассчитывали из значений площади под десорбционными кривыми по формуле:

$$N_\Sigma = \frac{6.02 \times 10^{23} \sum T_{\max_i}}{22400 S_{\text{уд}} G}, \quad (1)$$

где: 6.02×10^{23} – число Авогадро; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность образцов катализатора (м²/г); G – навеска катализатора (г); $\sum T_{\max_i}$ – суммарная площадь пиков на термодесорбционной кривой (мм²), пропорциональная десорбированному объему газообразного аммиака, V – аммиака (мл). Количество молей десорбированного аммиака вычислялось как $V/22400$, где 22400 (мл) \approx объему одного моля NH_3 .

При расчетах и интерпретации результатов измерений руководствовались рекомендациями, приведенными в [19].

Физико-химические свойства катализаторов изучали с использованием методов ИК-спектроскопии (спектрофотометр Perkin-Elmer в области 4000–400 см⁻¹), рентгенографического анализа (Дрон-3 с Cu-анодом и Ni-фильтром) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Сопоставление характеристик кислотности образцов, приведенных в табл. 1, показывает, что суммарная кислотность для оксида алюминия в 2–3 раза выше в сравнении с образцом катализатора синтеза 1,3-бутадиена (строки 1 и 2 в табл. 1). Для оксида алюминия наблюдается наибольшее содержание сильных кислотных центров, число которых резко снижается при нанесении цинка и калия, и именно они, вероятно, участвуют в формировании катализатора синтеза 1,3-бутадиена.

Процесс гетерогенно-каталитического превращения ДМЭ изучался в проточной установке с автоматическим управлением температурой и потоками в температурном диапазоне 423–693 К, объемной скорости ДМЭ $GHSV = 100\text{--}400 \text{ ч}^{-1}$, моль-

ном отношении азот : сырье = 1–10 : 1, при загрузке катализатора в кварцевый реактор 5–10 мл.

Подачу газообразных потоков (ДМЭ, продуктов его превращения и азота) осуществляли через ротаметры с помощью вентиля тонкой регулировки. Жидкие реагенты подавались с помощью перистальтических насосов.

Схема установки для испытания активности катализаторов и изучения закономерностей превращения ДМЭ приведена в работе [20].

Превращение ДМЭ, выход и состав продуктов определяли методами ГХ на приборах типа Кристалл-Люкс с абсолютной калибровкой компонентов, идентифицируемых пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и детектором теплопроводности (ДТП), с колонками длиной 3 м, заполненными фазой Рогорак Q и хромато-масс-спектрометрией. Контроль осуществляли методом внутренней нормировки, обеспечивающим адекватные результаты при равной чувствительности используемого в приборе детектора ко всем компонентам смеси. Это достигалось в случае ГХ при использовании ПИД для анализа смесей с относительно сходным химическим строением (например, углеводородные фракции, альдегиды и простые эфиры).

Конверсию ДМЭ рассчитывали по формуле

$$\text{Конв} = \frac{\sum C_i - C_{\text{ДМЭ}}}{\sum C_i} \times 100\%,$$

где $\sum C_i$ – сумма мольных концентраций всех компонентов газовой смеси; $C_{\text{ДМЭ}}$ – мольная концентрация ДМЭ в системе после реакции.

Выход i -го продукта на разложенный ДМЭ вычисляли по формуле:

$$B_i = \frac{C_i}{\sum C_i - C_{\text{ДМЭ}}} \times 100\%.$$

Выход продукта на пропущенный ДМЭ определялся как

$$Y = \frac{\text{Конв} \times B_i}{100} \%$$

Поскольку теоретический выход 1,3-бутадиена на превращенный ДМЭ, как и в случае этанола, составляет 58.7%, то селективность превра-

шения ДМЭ в 1,3-бутадиен определяется отношением $S = \frac{Y_i}{58.7} \times 100\%$.

Расчет скоростей изменения концентраций веществ осуществлялся исходя из следующих формул:

$W_0 = \frac{GHSV_{\text{ДМЭ}}}{3600}, \text{ с}^{-1}$ – секундная объемная скорость по ДМЭ (л/л с),

$W_{\text{ДМЭ}} = \frac{W_{0\text{КОНВ}}}{100}, \text{ с}^{-1}$ – скорость превращения ДМЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Закономерности превращения ДМЭ изучали при разбавлении азотом 10 : 1, температуре 623–693 К, объемной скорости по газообразному ДМЭ $GHSV = 100\text{--}190 \text{ ч}^{-1}$ ($W_0 = 0.0278\text{--}0.0528 \text{ с}^{-1}$), времени контакта всего газообразного потока (ДМЭ с азотом) в диапазоне 1.7–3.3 с, условном времени контакта катализатора с ДМЭ от 19 до 36 с.

С учетом быстрого коксования катализатора время его работы в потоке составляло 10 мин. Затем проводили регенерацию в течение того же времени.

Предварительно были осуществлены опыты по влиянию линейной скорости потока в реакторе на конверсию сырья и селективность выхода 1,3-бутадиена (рис. 1). Селективность оценивали как выход 1,3-бутадиена от теоретически возможного в расчете на превращенный ДМЭ. Линейную скорость потока меняли путем изменения загрузки катализатора (10, 20, 30 см³) при постоянной скорости подачи ДМЭ $GHSV_{\text{ДМЭ}} = 200 \text{ ч}^{-1}$ и разбавлении азот : ДМЭ 7 : 1. Температуру реакции поддерживали в интервале 663–683 К. Полученные нами результаты свидетельствует об отсутствии в изученных условиях проведения реакции влияния внешней диффузии на конверсию сырья и селективность превращения ДМЭ в 1,3-бутадиен.

Результаты работы [20] по изучению кинетики превращения этанола на катализаторе ЦАК-16 показали, что при измельчении гранул катализатора от 2–3 до 0.5 мм существенных изменений в скоростях не наблюдалось, что позволяет утверждать отсутствие внутридиффузионных осложнений и, как следствие, протекание реакции в кинетической области, прогнозируя аналогичную ситуацию и для ДМЭ.

В табл. 2 в качестве примера приведен материальный баланс одного из опытов с отражением наиболее значимых продуктов реакции.

Наблюдается образование значительных количеств 1,3-бутадиена, диэтилового эфира, оле-

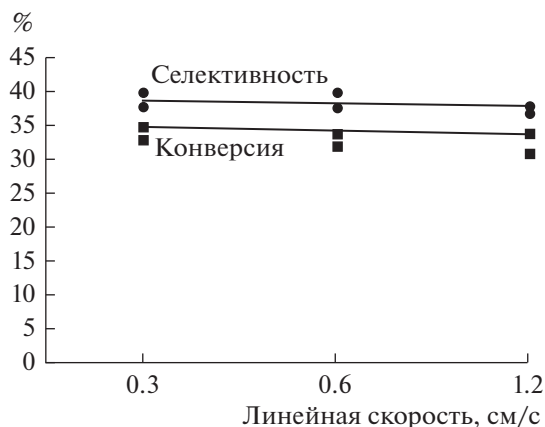


Рис. 1. Влияние линейной скорости ДМЭ на показатели реакции синтеза 1,3-бутадиена.

финов C₂–C₄, СО и метана. Обращает на себя внимание необычное соотношение выхода этилена, пропилена и бутиленов. Выход пропилена существенно ниже выхода этилена и бутиленов. Для кислотно-катализируемых реакций превращения ДМЭ выход этилена и пропилена соизмерим, а для пиролиза, например бензина, наибольший выход имеет место для этилена, затем про-

Таблица 2. Материальный баланс превращения ДМЭ при 673 К и объемной скорости $GHSV = 150 \text{ ч}^{-1}$ по газообразному ДМЭ (катализатор – ЦАК-16, азот: ДМЭ = 10 : 1; объемная скорость по газообразному ДМЭ: $W_0 = 150/3600 = 0.0417 \text{ с}^{-1}$ (л/л с). Для исследования взято 10.46 г ДМЭ. Условное время контакта по ДМЭ – 24 с, условное время контакта всего газообразного потока с катализатором – 2.2 с.

Вещество	Получено	
	г	мас. %
Диметиловый эфир	6.33	60.5
Ацетальдегид	0.02	0.17
1,3-Бутадиен	1	9.56
Этанол	0.05	0.48
Этилен	0.76	7.28
Пропилен	0.12	1.14
Бутилены	0.57	5.44
Диэтиловый эфир	0.34	3.31
СО + метан	0.44	4.22
Формальдегид	0.01	0.19
Водород	0.002	0.02
Вода	0.06	0.62
Неидентифицированные + кокс + потери	0.83	8.00
Итого	10.46	100.00

Таблица 3. Влияние температуры при объемной скорости $GHSV_{DMЭ} 100 \text{ ч}^{-1}$ на концентрацию продуктов реакции в выходном потоке, мольн. % (катализатор – ЦАК-16, азот: ДМЭ = 10 : 1; объемная скорость по газообразному ДМЭ: $W_0 = 100/3600 = 0.0278 \text{ с}^{-1}$ (л/л с). Условное время контакта по ДМЭ – 36 с, условное время контакта всего газообразного потока с катализатором – 3,3 с.)

Опыт №	1		2		3	
	$T = 653 \text{ K}$		$T = 673 \text{ K}$		$T = 693 \text{ K}$	
Вещества 100 ч^{-1}	выход, мол. %		выход, мол. %		выход, мол. %	
	на проп. ДМЭ	на разл. ДМЭ	на проп. ДМЭ	на разл. ДМЭ	на проп. ДМЭ	на разл. ДМЭ
Ацетальдегид	~	~	~	~	~	~
1,3-Бутадиен	8.5	19.3	9.6	20.0	10.4	19.4
Этанол	2.0	4.5	13.0	27.1	8.5	15.9
Этилен	4.4	10.0	9.42	19.58	10.1	18.9
Пропилен	~	~	~	~	~	~
Бутилены	~	~	~	~	2.0	3.7
Диэтиловый эфир	~	~	~	~	3.0	5.6
СО + метан	18.7	42.56	9.3	19.4	9.2	17.2
Формальдегид	0.15	0.34	0.25	0.52	0.20	0.37
Неидентифицированные + + кокс + потери	10.25	23.3	6.43	13.4	10.1	18.93
Итого	44.0	100.0	48.0	100.0	53.5	100.0
Конверсия	44.0		48.0		53.5	

пилена и дальше бутиленов. Наблюдаемое в наших опытах соотношение возможно, если пропилен претерпевает в дальнейших реакциях более интенсивное превращение в сравнении с этиленом и бутиленами.

В табл. 3–5 приведены основные результаты, полученные для трех температур и трех объемных скоростей ($100, 150, 190 \text{ ч}^{-1}$) (эксперименты 1–9) и наблюдаемые с помощью хроматографического анализа концентрации веществ – участников процесса, рассчитанные в мольных количествах

превращенного ДМЭ. Опыты проводились при загрузке катализатора 10 мл.

Мольные количества образующихся водорода и воды определяли расчетным путем, исходя из стехиометрических соотношений базисных итоговых маршрутов на основе значений наблюдаемых мольных концентраций ацетальдегида, бутадиена и суммы СО с метаном, бутадиена, этилена, пропилена, бутиленов и ДЭЭ.

На рис. 2–4 приведены зависимости показателей процесса превращения ДМЭ от времени контакта ДМЭ с катализатором ЦАК-16 при температурах 653, 673 и 693 К.

Из полученных данных (табл. 2–5 и рис. 2–4) следует, что конечными продуктами реакции конверсии ДМЭ являются, вероятнее всего, метан, СО, водород и коксо-смолистые вещества. Остальные продукты являются промежуточными, образующимися в результате совокупности последовательно-параллельных реакций. Обращает внимание высокий выход этанола и, особенно, его рост с повышением температуры реакции. Для 1,3-бутадиена с ростом температуры максимум его выхода сдвигается в сторону меньших значений условного времени контакта, указывая на интенсивное его превращение в дальнейших вторичных реакциях.

Выход ацетальдегида и формальдегида существенно ниже в сравнении с основными проме-

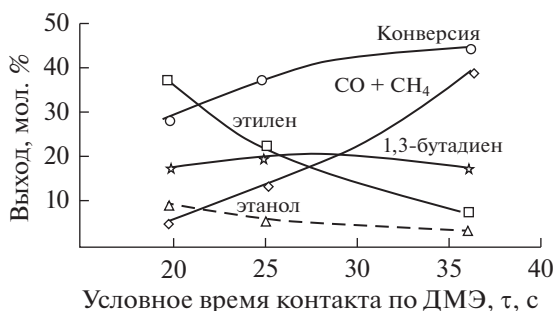


Рис. 2. Влияние времени контакта на выход продуктов (на разложенный ДМЭ) и конверсию ДМЭ на катализаторе ЦАК-16 при 653 К и разбавлении ДМЭ азотом 10 : 1.

Таблица 4. Влияние температуры при объемной скорости $GHSV_{DMЭ} = 150 \text{ ч}^{-1}$ на концентрацию продуктов реакции в выходном потоке, мол. % (катализатор – ЦАК-16, азот : ДМЭ = 10 : 1; объемная скорость по газообразному ДМЭ: $W_0 = 150/3600 = 0.0417 \text{ с}^{-1}$ (л/л с). Условное время контакта по ДМЭ – 24 с, условное время контакта всего газообразного потока с катализатором – 2.2 с.)

Опыт №	4		5		6	
	$T = 653 \text{ K}$		$T = 673 \text{ K}$		$T = 693 \text{ K}$	
	выход, мол. %		выход, мол. %		выход, мол. %	
вещества 150 ч^{-1}	на проп. ДМЭ	на разл. ДМЭ	на проп. ДМЭ	на разл. ДМЭ	на проп. ДМЭ	на разл. ДМЭ
Ацетальдегид	0.15	0.44	0.2	0.5	0.18	0.42
1,3-Бутадиен	6.8	20.0	7.6	20.2	8.4	19.5
Этанол	2.0	5.9	0.5	1.3	0.18	0.42
Этилен	11.4	33.5	10.75	28.3	10.3	24.0
Пропилен	1.0	2.9	1.3	3.4	1.4	3.2
Бутилены	3.0	8.8	3.8	10.0	4.0	9.3
Диэтиловый эфир	1.55	4.6	1.5	3.9	1.5	3.5
СО + метан	2.1	6.1	7.35	19.3	12.7	29.64
Формальдегид	0.10	0.29	0.15	0.40	0.08	0.19
Неидентифицированные + + кокс + потери	5.9	17.3	4.85	12.7	4.26	9.9
Итого	34.0	100.0	38.0	100.0	43.0	100.0
Конверсия	34.0		38.0		43.0	

жуточными продуктами, что может быть обусловлено как невысокой скоростью их образования, так и интенсивным их расходом в последующих реакциях.

Конверсия ДМЭ на катализаторе ЦАК-16 в изученных условиях сопровождается сильным коксованием и поэтому состав продуктов анализировался и сравнивался через 10 мин работы катализатора в потоке. Специальными опытами по взвешиванию образцов катализатора до и после реакционного цикла (1 ч) установили, что в рассмотренном диапазоне температур наблюдается

максимум отложения кокса (коксосмолистых веществ) в области условного времени контакта примерно 25 с по ДМЭ (рис. 5).

При этом с ростом температуры выход кокса существенно снижается, что указывает на его образование из продуктов, выход которых также снижается с ростом температуры.

При сравнении закономерностей выхода продуктов реакции с закономерностями выхода кокса, что на катализаторе ЦАК-16, в частности имеет место корреляция с выходом формальдегида.

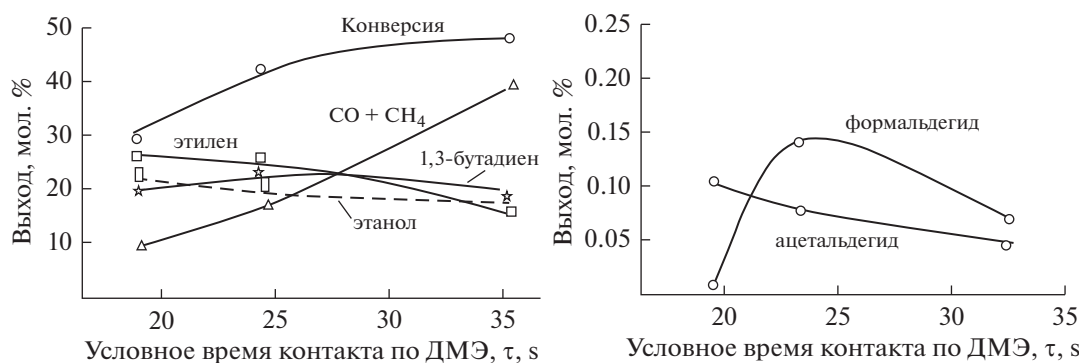


Рис. 3. Влияние времени контакта на катализаторе ЦАК-16 на выход продуктов (на разложенный ДМЭ) и конверсию ДМЭ при 673 К и разбавлении ДМЭ азотом 10 : 1.

Таблица 5. Влияние температуры при объемной скорости $GHSV_{DMЭ} = 190 \text{ ч}^{-1}$ на концентрацию продуктов реакции в выходном потоке, мол. % (катализатор-ЦАК-16, азот : ДМЭ = 10 : 1; объемная скорость по газообразному ДМЭ : $W_0 = 190/3600 = 0.0528 \text{ с}^{-1}$ (л/л с). Условное время контакта по ДМЭ – 19 с, условное время контакта всего газообразного потока с катализатором – 1.7 с.)

Опыт №	7		8		9	
	$T = 653 \text{ К}$		$T = 673 \text{ К}$		$T = 693 \text{ К}$	
	выход, мол. %		выход, мол. %		выход, мол. %	
вещества 190 ч^{-1}	на проп. ДМЭ	на разл. ДМЭ	на проп. ДМЭ	на разл. ДМЭ	на проп. ДМЭ	на разл. ДМЭ
Ацетальдегид	0.07	0.23	0.1	0.29	0.09	0.23
1,3-Бутадиен	5.8	19.3	6.4	18.3	7.2	18.9
Этанол	2.5	8.3	1.0	2.86	0.07	0.18
Этилен	11.6	38.77	9.7	27.79	8.2	21.7
Пропилен	0.7	2.3	1.0	2.86	1.2	3.15
Бутилены	3.3	11.0	4.2	12.0	4.5	11.8
Диэтиловый эфир	1.2	4.0	0.8	2.2	0.5	1.3
СО + метан	2.1	7.0	7.35	21.0	11.9	31.34
Формальдегид	0.08	0.27	0.12	0.34	0.06	0.16
Неидентифицированные + + кокс + потери	2.65	8.83	4.33	12.37	3.54	9.32
Итого	30.0	100.0	35.0	100.0	38.0	100.0
Конверсия	30.0		35.0		38.0	

Так, на катализаторе ЦАК-16 наблюдаются максимумы выхода формальдегида в области времен контакта, соответствующих максимуму по образованию кокса (рис. 6). Зависимость выхода формальдегида от времени контакта при этом изменялась симбатно образованию кокса. Как видно из полученных данных, указанная тенденция имеет место как при низких, так и при высоких температурах, причем при низких температурах выход формальдегида, как и кокса, заметно выше.

Эти факты косвенно свидетельствует о возможном влиянии формальдегида или продуктов

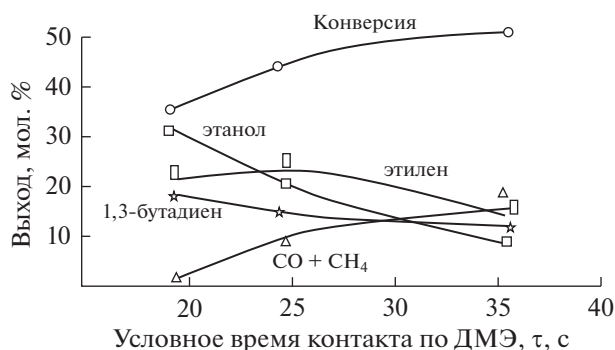


Рис. 4. Влияние времени контакта на выход продуктов (на разложенный ДМЭ) и конверсию ДМЭ при 693 К и разбавлении ДМЭ азотом 10 : 1 на катализаторе ЦАК-16.

его превращения на коксование поверхности катализатора ЦАК-16.

При снижении температуры реакции на ЦАК-16 до 573 К в продуктах реакции наблюдаются 3-бутенол-1 и оксан-4 в количествах, соизмеримых с небалансом по углероду. При этом конверсия ДМЭ на ЦАК-16 не превышает 30–40%. Возможно эти продукты, образование которых протекает с участием формальдегида, приводят к образованию коксосмолистых веществ при низких температурах.

Другим продуктом, который может синтезироваться с участием формальдегида и приводит к образованию кокса, является 1,3-бутадиен. В этом случае его образование возможно по Принс-конденсации из пропилена и формальдегида.

Ниже приведены наблюдаемые зависимости селективности выхода возможных промежуточных продуктов образования 1,3-бутадиена по разным механизмам (ацетальдегид, формальдегид, бутилены) конечных продуктов реакции от конверсии (рис. 7). Селективность по продуктам существенно меняется с конверсией, причем селективность по альдегидам и бутиленам при снижении конверсии ДМЭ существенно возрастает, что, с большей вероятностью, указывает на то, что они являются первичными продуктами, а селективность по сумме метана с монооксидом углерода при снижении конверсии ДМЭ падает, что обычно наблюдается для конечных продуктов.

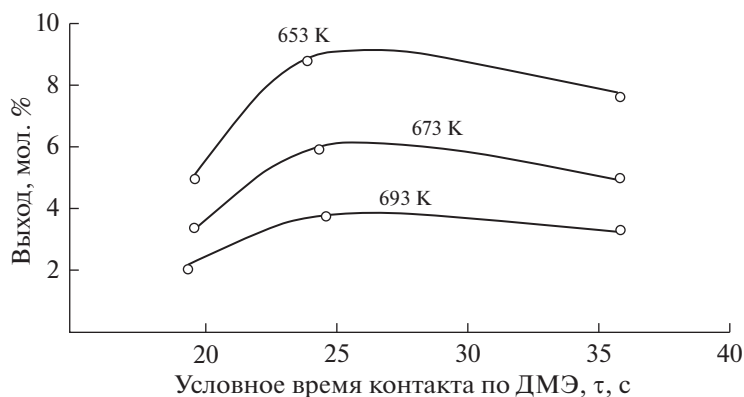
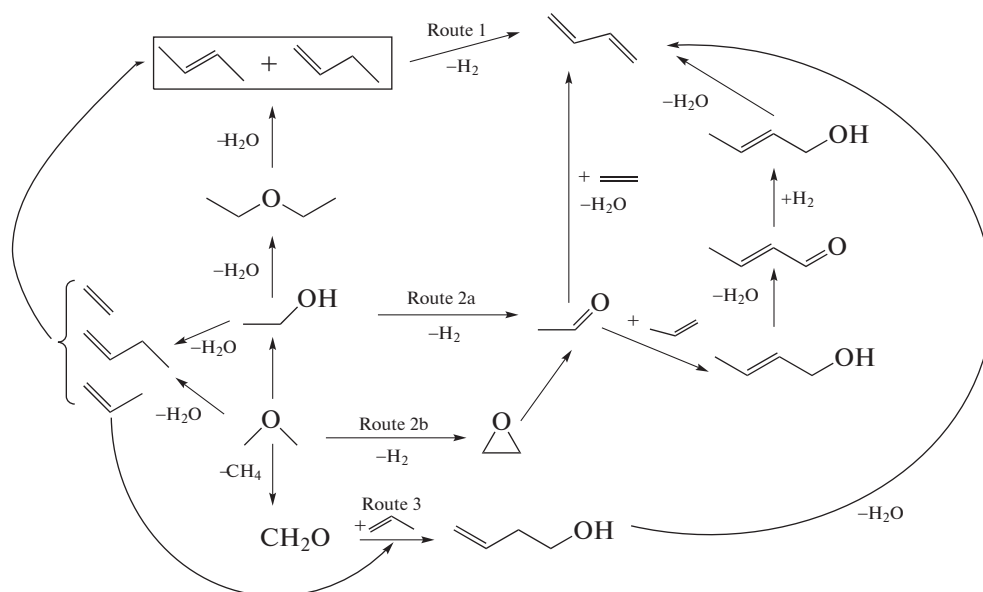


Рис. 5. Влияние времени контакта ДМЭ (катализатор ЦАК-16) на выход кокса при разных температурах.

С учетом всех полученных данных о гетерогенно-каталитическом превращении ДМЭ схему ре-

акций, протекающих в системе, в общем случае можно представить следующей схемой:



Возможная схема химических превращений диметилового эфира в диапазоне 423–673 К на катализаторе ЦАК-16.

Образование 1,3-бутадиена возможно по трем маршрутам:

– через дегидрирование бутиленов, образующихся в заметных количествах путем димеризации этилена или непосредственно в превращении диэтилового эфира, являющимся промежуточным реакцией (маршрут 1а и 1б);

– через ацетальдегид по аналогии с механизмом, наблюдаемым в реакции конверсии этанола в 1,3-бутадиен. Образование ацетальдегида происходит через изомеризацию ДМЭ в этанол и его дегидрирование в ацетальдегид (маршрут 2а) или через образование этиленоксида, о чем свиде-

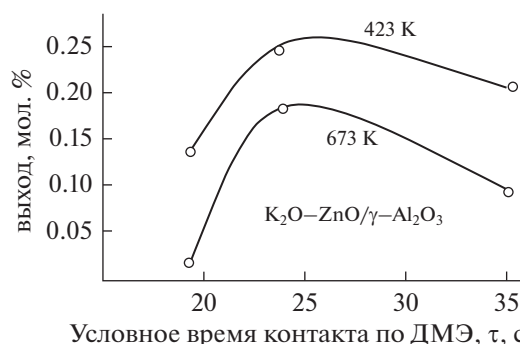


Рис. 6. Влияние времени контакта на выход формальдегида на катализаторе ЦАК-16 при мольном разбавлении диметилового эфира азотом 10 : 1 при разных температурах.

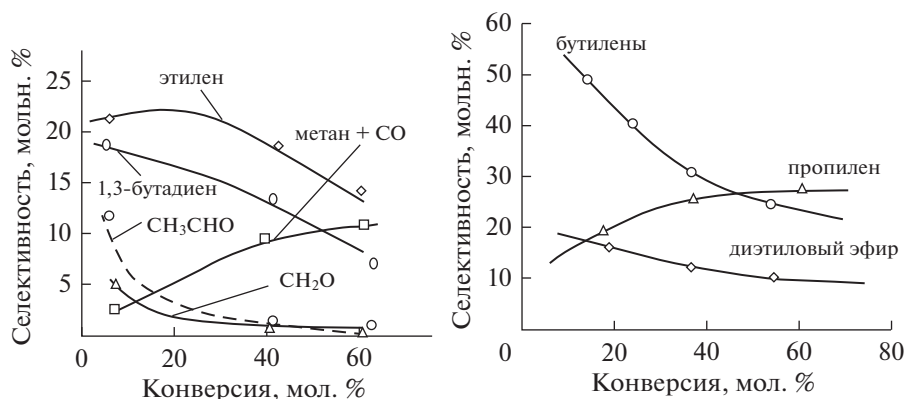


Рис. 7. Зависимость селективности по некоторым продуктам превращения ДМЭ от его конверсии (управляющий параметр конверсии объемная скорость подачи ДМЭ при заданной температуре 663 К).

тельствует наличие микропримеси C_2H_4O в газовой фазе (маршрут 2б);

– через формальдегид и его последующую Принс конденсацию с пропиленом (маршрут 3).

Исходя из экспериментальных закономерностей, нами рассмотрен для приведенной схемы аппроксимированный стехиометрический базис итоговых маршрутов в процессе превращения ДМЭ в 1,3-бутадиен и разработана полуэмпирическая кинетическая модель, основанная на выборе в качестве семи ключевых веществ – ДМЭ, этанола, 1,3-бутадиена, этилена, пропилена, оксида углерода

и ДЭЭ – по семи маршрутам стехиометрического базиса. Полученная полуэмпирическая кинетическая модель адекватно описывает наблюдаемые на опыте закономерности при относительных среднеквадратичных отклонениях между наблюдаемыми и вычисленными значениями скоростей не более $\pm 15\%$ по побочным продуктам и не более $\pm 5\%$ по брутто превращению ДМЭ и по скорости образования 1,3-бутадиена.

На рис. 8 приведены экспериментальные и расчетные данные зависимости скоростей превращения ДМЭ в пропилен и 1,3-бутадиен от концентрации ДМЭ в реакционной зоне.

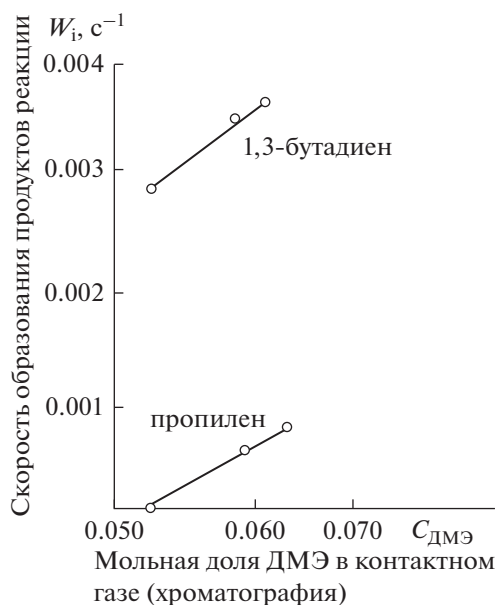


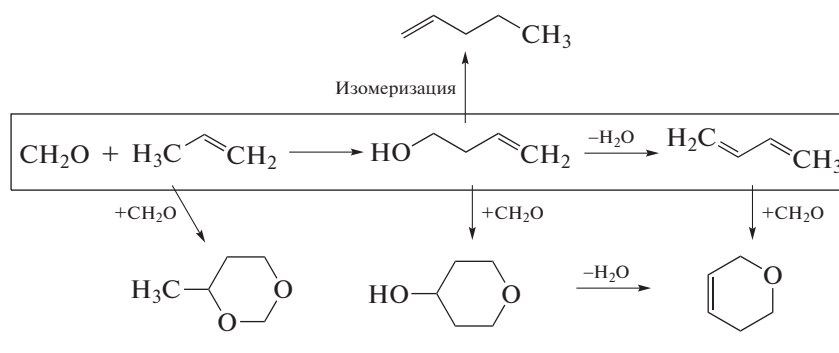
Рис. 8 Зависимости скоростей превращения ДМЭ в пропилен и 1,3-бутадиен от концентрации ДМЭ в реакционной зоне при 673 К и $GHSV = 100-190 c^{-1}$.

Наблюдается хорошая корреляция между скоростью образования пропилена и 1,3-бутадиена, что подтверждает возможное протекание реакции по механизму Принс-конденсации.

Это же следует и из факта более низкого содержания в продуктах реакции пропилена, по сравнению с этиленом и бутиленами, обусловленное, вероятнее всего, его быстрым расходом в реакции синтеза 1,3-бутадиена.

В работе [21] исследовался механизм Принс-конденсации (взаимодействие формальдегида с пропиленом) и наблюдалось образование 1,3-бутадиена в значительных количествах.

Ниже приведена схема механизма образования 1,3-бутадиена из пропилена по механизму Принс-конденсации [21]. Из нее видно, что при взаимодействии пропилена и формальдегида (продукты разложения ДМЭ) образуется 3-бутен-1, дегидратация которого приводит к синтезу 1,3-бутадиена:



Образование пропилена в ходе процесса превращения ДМЭ объяснимо быстрым взаимодействием образующегося метанола с этиленом, что в итоге создает благоприятные условия для реализации механизма Принс-конденсации.

В то же время по приведенным в [21] данным для изученных цеолитных катализаторов при Принс-конденсации формальдегида с пропиленом не наблюдается образование в рассмотренных условиях ацетальдегида и бутиленов. На катализаторе ЦАК-16 их выход значителен и они могут участвовать в синтезе 1,3-бутадиена из ДМЭ.

ВЫВОДЫ

Впервые осуществлен прямой синтез 1,3-бутадиена из ДМЭ. Максимальный выход 1,3-бутадиена на разложенный ДМЭ с применением катализатора на основе композиции $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в температурном интервале 653–693 К и объемных скоростях по газообразному ДМЭ 100–190 ч⁻¹ при мольном разбавлении сырья азотом 10 : 1 достигает 20 мол. % в области конверсии сырья 30–50%.

На основании проведенного исследования закономерностей каталитического превращения ДМЭ показано также, что образование 1,3-бутадиена возможно тремя маршрутами. Наиболее вероятным маршрутом является образование 1,3-бутадиена из образующихся при конверсии ДМЭ пропилена и формальдегида с последующей их Принс-конденсацией.

Часть 1,3-бутадиена, вероятно, образуется через ацетальдегид по аналогии с механизмом, наблюдаемым в реакции конверсии этанола в 1,3-бутадиен. При этом, образование ацетальдегида происходит через изомеризацию ДМЭ в этанол и его дегидрирование в ацетальдегид. Кроме того, возможно образование 1,3-бутадиена через дегидрирование бутиленов, образующихся путем димеризации этилена или непосредственно в превращении диэтилового эфира, образующегося как промежуточный продукт.

Не исключено, что маршрут, связанный с дегидрированием бутиленов вносит весомый вклад в синтез 1,3-бутадиена из диметилового эфира.

Полученные данные позволяют осуществить синтез 1,3-бутадиена практически из любого углеродсодержащего сырья (ископаемого, биомассы, техногенного) через стадии газификации и синтеза диметилового эфира и расширяют сферу применения ДМЭ как многоцелевого сырья нефтехимических процессов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Haro P., Trippe F., Stahl R., Henrich E. // Appl. Energy. 2013. V. 108. P. 54.
- Fornell R., Berntsson T., Åsblad A. // Energy. 2013. V. 50. P. 83.
- Bhattacharya S., Kabir K.B., K. Hein // Progr. Energy Combustion Sci. 2013. V. 39. P. 577.
- Хаджиев С.Н., Магомедова М.В., Пересыпкина Е.Г. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 5. С. 355. [Petrol. Chemistry. 2015 V. 55. № 5 P. 355].
- Tian P., Wei Y., Ye M., Li Z. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 1922.
- Hemelsoet K., Van der Mynsbrugge J., De Wispelaere K., Waroquier M., Van Speybroeck V. // ChemPhysChem. 2013. V. 14. P. 1526.
- Хаджиев С.Н., Магомедова М.В., Пересыпкина Е.Г. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 3. С. 200. [Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 3. P. 181].
- Ilias S., Bhan A. // ACS Catal. 2013. V. 3. P. 18.
- Mokrani T., Scurrell M. // Catal. Rev. 2009. V. 51. P. 1.
- Мурадова П.А., Зильфугарова С.М., Шакунова Н.В., Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М. // Нефтегазохимия. 2015. № 4. С. 52. [Oil & Gas Chemistry. 2015. № 4. P. 52].
- Третьяков В.Ф., Макалфи Ю.И., Третьяков К.В., Французова Н.А., Талышинский Р.М. // Катализ в промышленности (Биотоплива), № 5, 2010, С. 10–31
- Подиков М.В., Чистяков А.В., Губанов М.А., Моисеев И.И., Гехман А.Е., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н., Букина З.М. // Патент РФ № 2549571. Приоритет: 2013. Опубликовано: 2015. Б.И. № 6.
- Ramos E., Davin L., Angurell I., Ledesma C., Llorca J. // ChemCatChem. 2015. V. 7. P. 2179.

14. *Yang M., Men Y., Li S., Chen G.* // Appl. Catal. A. 2012. V. 433–434. P. 26.
15. *Lü J., Zhou S., Ma K., Meng M., Tian Y.* // Chinese J. Catal. 2015. V. 36. P. 1295.
16. *Платэ Н.А., Сливинский Е.В.* Основы химии и технологии мономеров. М.: “Наука, МАИК Наука/Интерпериодика”, 2002.
17. *Третьяков В.Ф., Хаджиев С.Н., Тальшинский Р.М., Максимов А.Л., Илолов А.М.* // Патент РФ № 2459788, С07С, В01J заявл. 26.11.2010, опубл. 27.01.2012 (РОСПАТЕНТ).
18. *Родионов А.С., Широбокова Г.Н., Бондаренко Г.Н., Павлюк Ю.В., Колесниченко Н.В., Батова Т.И., Хиврич Е.Н., Хаджиев С.Н.* // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 5. С. 357 [Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 5. P. 316].
19. *Cuango Liu, Qingde Zhang, Yizhuo Han, Yisheng Tan* // Catal. Commun. 2012. V. 26. P. 173.
20. *Литвишков Ю.Н., Мурадова П.А., Эфендиев М.Р., Дадашева Ш.А., Джафарова С.А., Кулиева Л.А.* // Химические проблемы. 2009. № 2. С. 290.
21. *Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М., Илолов А.М., Максимов А.Л., Хаджиев С.Н.* // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 3. С. 195 [Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 3. P. 195].
22. *Efterpi S. Vasiliadou, Nicholas S. Gould, Raul F. Lobo* // ChemCatChem. 2017. 9. P. 1. ChemCatChem, Europe, Manuscript received: August 10, 2017. doi 10.1002/cctc.201701315