

УДК 542.941,662.769.21,661.965,661.961

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

© 2019 г. А. С. Федотов<sup>1, \*</sup>, Д. О. Антонов<sup>1</sup>, В. И. Уваров<sup>2</sup>, М. В. Цодиков<sup>1</sup>, S. Paul<sup>3</sup>, S. Heyte<sup>3</sup>, F. Dumeignil<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Московская область, Черноголовка, Россия

<sup>3</sup>Univ. 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<sub>изопрен</sub>/(ч г<sub>акт.комп.</sub>). 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 закоксуыванию 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 C<sub>5</sub>-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 мембранно-каталитической технологии, позволяющей уменьшить общую энергетику процесса путем осуществления реакционной стадии в каналах каталитического конвертера, по сравнению с традиционным реактором со стационарным слоем насыпного катализатора. Эффективность заявленного авторами метода подтверждена ранее проведенными исследованиями по осуществлению процессов углекислотного, парового и смешанного риформинга 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 каталитический материал на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Синтез осуществляли на основе геля псевдобемитной структуры  $\text{AlOОН}$  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 каталитического 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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):

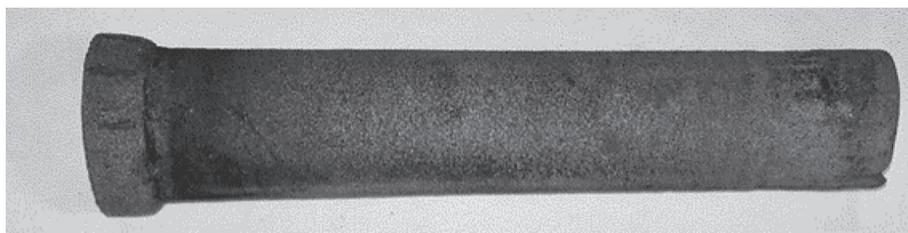


Для придания материалу прочности, к готовому порошку добавляли кремнийорганические соединения, образующие при обжиге активный  $\text{SiO}_2$ , связывающий частицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Данные порошки частично взаимодействуют между собой, превращаясь в муллиты, индиалит ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ) и шпинель ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Смешение порошков осуществляли в шаровой мельнице с использованием сферических гранул  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , образуя прочный пористый каркас конвертера.

Пористый керамический каталитический 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 герметичной стыковки образца с реактором через графитовую прокладку (рис. 1).

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

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 трубки 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 каталитическими компонентами.** Каталитическую систему формировали на внутренней поверхности пор носителя методом молекулярного наслаивания 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  $[\text{Al}(\text{O-изоPr})_3]$  путем прокачки его золя. Прокачку золь осуществляли с внешней стороны трубки через поры  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  носителя с помощью водоструйного насоса, с последующей сушкой и термической обработкой. Затем формировали покрытия  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{CeO}_2$  пропиткой конвертера водным раствором  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 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 ацетилацетонных 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 прокаливании 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  $\text{Fe-Cr}$ -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).

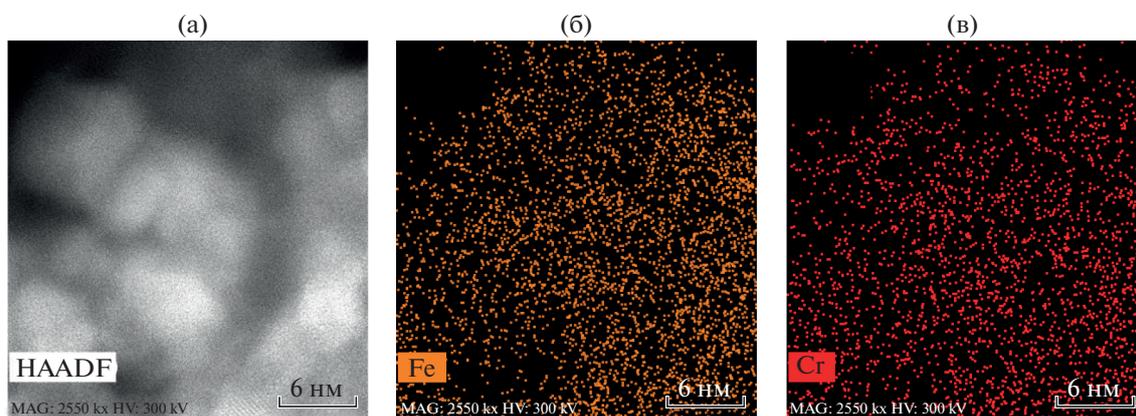
Предварительно, с целью определения оптимального состава активных компонентов конвертера, по той же методике были изготовлены модельные образцы моно- ( $\text{Mn}$ ) и би- ( $\text{Fe-Cr}$ ,  $\text{Fe-Mn}$ ) металлических гранулированных катализаторов, совместным или раздельным нанесением активных компонентов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

**Мембранно-каталитическая установка и гибридный мембранно-каталитический реактор.** Превращение изоамилового спирта в изопрен осуществляли с использованием разработанной оригинальной мембранно-каталитической 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.

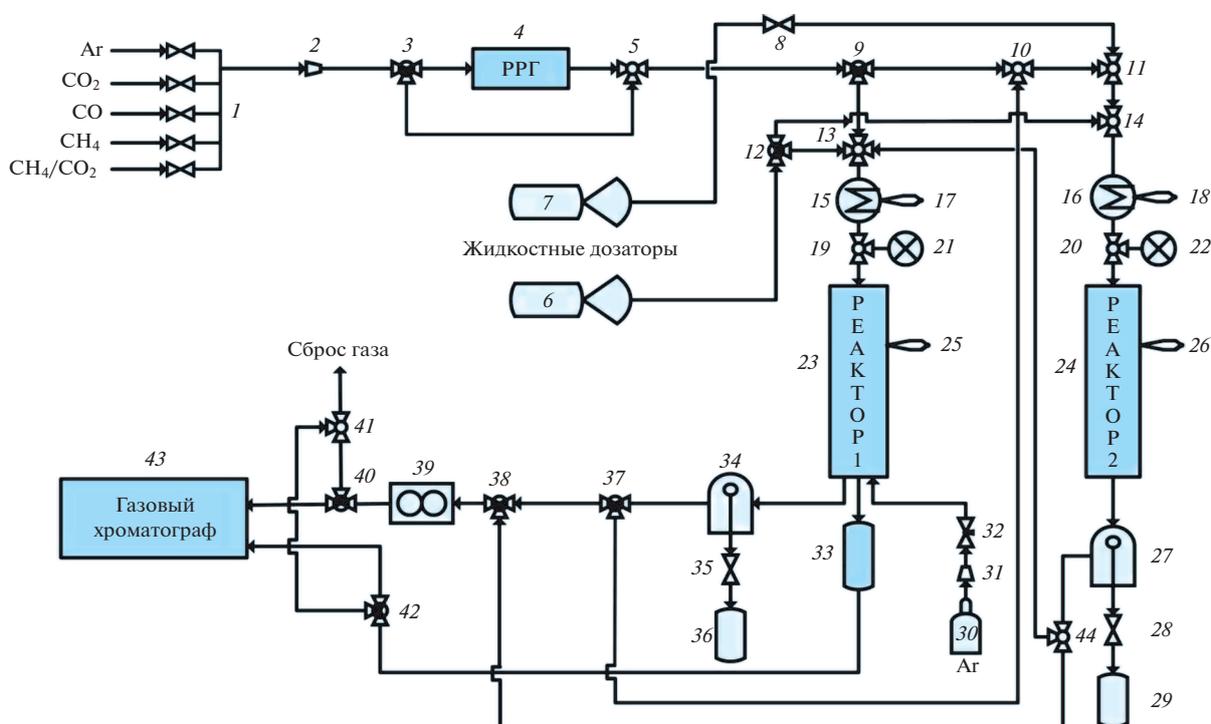
Дегидратацию изоамилового спирта в изоамиленовую фракцию осуществляли на гранулах промышленного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и гранулированном пористом каталитическом материале, приготовленном методом СВС на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , при следую-

**Таблица 1.** Состав каталитического конвертера дегидрирования изоамиленовой фракции

Содержание компонентов, мас. %				
нанесенные компоненты				керамический носитель
$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CeO}_2$	$(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ (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  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{K, Ce, Cr (5\%)} + \text{Fe (5\%)}$  – с разделным 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 конвертер; 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 мембранно-каталитической установки получения изопрена из изоамилового спирта.

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

Дегидрирование полученной изоамиленовой фракции в изопрен осуществляли на гранулированном каталитическом конвертере при следующих параметрах процесса:  $\text{H}_2\text{O}/\text{изоамилены} = x$ ,  $x_{12}$ ,  $x_{24}$ ,  $x_{36}$  (где  $x$  – кратность мольного отно-

шения воды к изоамиленам);  $Q$  (пар–газ) = 197–2198 ч<sup>-1</sup>;  $T = 600^\circ\text{C}$ ;  $P_{\text{общ}} = 1$  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 СО определяли с помощью откалиброванного ИК-спектрометра Riken Keiki Model RI-550A.

Углеводородные газы C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub> 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 × 0.25 мм,  $D_f = 0.33$  мкм, температурный режим: 50°C (5 мин), 10°C/мин, 280°C,  $T_{\text{инж}} = 250^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{инж}} = 1$  бар, деление потока 1/200, газ-носитель – гелий. Внутренние стандарты: трифторметилбензол (для алканолфиновой 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:

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

Селективность по изопрену (выход на превращенные изоамилены):

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

Селективность по изопрену (выход на превращенный изоамиловый спирт):

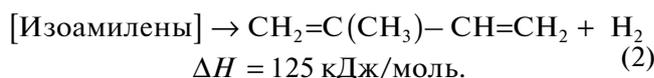
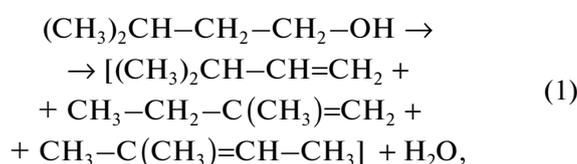
$$S_{i-\text{АмОН}} = \frac{n_{\text{изопрен}}}{n_{i-\text{АмОН}}} \times 100\%.$$

Производительность по изопрену, л/(ч  $\Gamma_{\text{акт. комп.}}$ ) (активными компонентами синтезированной каталитической системы являются оксиды Fe<sup>3+</sup> и Cr<sup>3+</sup>):

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

## 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<sub>2</sub>–C<sub>5</sub> 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 В (Са–Ni–PO<sub>4</sub>) [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%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [9, 10] температура исчерпывающей дегидратации

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

Состав катализатора	H <sub>2</sub> O/изо- Ам, х-раз	X <sub>изоамилены</sub> , %	X <sub>изопрен</sub> , %	S <sub>изопрен</sub> , %	ρ <sub>изопрен</sub> , л/(ч Г <sub>акт.компл</sub> )	W <sub>H<sub>2</sub></sub> , л/ч
Гранулы						
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	89	1	1	0.02	2.99
+К, Се, Сг (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
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	94	0	0	0.00	4.03
+К, Се, 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
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	81	3	4	0.04	1.33
+К, Се, 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
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	89	1	1	0.02	3.33
+К, Се, 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						
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	84	4	5	0.05	1.08
+К, Се, Сг (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 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + К, Се, Сг (5%) + Fe (5%) (с раздельным нанесением активных компонентов), на которой селективность по изопрену достигала около 13%, что соотносится с результатом, полученным в одностадийном высокотемпературном процессе дегидрирования C<sub>5</sub>-фракции на многокомпонентных промышленных катализаторах 1707 и Dow Type В [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<sub>изопрен</sub>/(ч Г<sub>акт.компл.</sub>).

Выход изопрена на модифицированном пористом керамическом каталитическом конвертере состава γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + К, Се, Сг (5%) + 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<sub>изопрен</sub>/(ч Г<sub>акт.компл.</sub>). Конверсия изоамиленовой фракции при этом составила 46%. Таким образом, применение модифицированного пористого керамического каталитического 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–Сг-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 <sub>2</sub> O/изо-Ам, х-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
Моноксид 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-

тализаторе 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-rep-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., Эжзеленко 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.