

Изобретение относится к способам получения дивинила каталитическим одностадийным окислительным дегидрированием *n*-бутана либо *n*-бутан-бутиленовых фракций и может найти применение в нефтехимическом синтезе.

Целью изобретения является повышение выхода целевого продукта - дивинила и селективности процесса.

Поставленная цель достигается за счет использования катализатора, содержащего мас. %:

Окись никеля	9-11
Пятиокись ванадия	2,5-11
Трехокись сурьмы	5-9
Окись цинка	0,3-0,5
Окись магния	0,1-0,3
γ -окись алюминия	До 100

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Окислительному дегидрированию подвергали углеводородную *n*-бутан-бутиленовую фракцию следующего состава, мас. %:

<i>n</i> -Бутан	85,0
<i>n</i> -Бутилены	13,0
<i>i</i> -Бутан	1,44
<i>i</i> -Бутилены	0,56

Процесс проводят в адиабатическом реакторе с многослойным катализатором и посекционной подачей кислорода и водяного пара в каждый слой. Загрузка катализатора в реактор 100 см³ (70 г). В ходе процесса кислород исчерпывается полностью. Регулирование времени контакта для создания благоприятных с точки зрения селективности процесса условий осуществляется последовательным (по секциям) снижением загрузки катализатора. Слои разбавляют фарфоровой насадкой с таким расчетом, чтобы высота реакционной зоны сохранялась постоянной независимо от загрузки катализатора.

Контактные газы после прохождения системы охлаждения, конденсации и осушки от водяного пара идентифицируют и анализируют хроматографически. Выделение дивинила из контактного газа осуществляют азеотропной или экстрактивной дистилляцией, либо методом хемосорбции.

Пример 1. Для сравнения проводят процесс на катализаторе состава, выходящего за объем изобретения, включающего следующие компоненты, мас. %:

NiO	8,9
V ₂ O ₅	2,0
Sb ₂ O ₃	4,5
ZnO	0,2
MgO	0,05
γ -Al ₂ O ₃	Остальное

Условия опыта: загрузка катализатора по секциям 34, 33, 33 см³ (всего 70 г); объемная скорость сырья в расчете на всю загрузку катализатора 100 ч⁻¹; температура, °C по секциям: I-580, II-590, III-590;

Результаты опыта: конверсия углеводорода (*n*-бутана): 42,8%; выход дивинила на пропущенный углеводород 27,3 мол.%; селективность по дивинилу 62,8 мол.%; молярное соотношение углеводород C₂ : H₂O = 1:0,87:8; молярное соотношение O₂ : углеводород по секциям: 0,37; 0,30; 0,20.

Условия осуществления процесса и результаты сведены в таблицу.

Пример 2. Процесс проводят как в примере 1. Состав катализатора, мас. %:

NiO	9,0
V ₂ O ₅	2,5
Sb ₂ O ₃	5,0
ZnO	0,3
MgO	0,1
γ -Al ₂ O ₃	Остальное

Условия опыта: загрузка катализатора по секциям: 50, 30, 20 см³ (всего 70 г); состав сырья - как в примере 1; объемная скорость сырья в расчете на всю загрузку катализатора 100 ч⁻¹; температура, °C, по секциям: I - 570, II - 580, III - 590; молярное соотношение углеводород: O₂ : H₂O = 1:0,95:6; молярное соотношение O₂ : углеводород по секциям: 0,45; 0,25; 0,25.

Результаты опыта: конверсия углеводорода (*n*-бутана) 47,0%; выход дивинила на пропущенный углеводород 33,0 мол.%; селективность по дивинилу 70,2 мол. %.

Результаты сведены в таблицу.

Пример 3. Процесс проводят как в примере 1.

Состав катализатора, мас. %:

NiO	10,0
V ₂ O ₅	3,0
Sb ₂ O ₃	6,5
ZnO	0,4
MgO	0,2
γ -Al ₂ O ₃	Остальное

Условия опыта: загрузка катализатора по секциям: 50, 30, 20 см³ (всего 70 г); состав сырья - как в примере 1; объемная скорость сырья в расчете на всю загрузку катализатора 100 ч⁻¹; температура, °C, по секциям: I - 575, II - 585, III - 580; мольное соотношение углеводород: O₂ : H₂O = 1:0,86:5; мольное отношение O₂ углеводород по секциям: 0,36; 0,30; 0,20.

Результаты опыта: конверсия углеводорода (н-бутана) 48,5%; выход дивинила на пропущенный углеводород 35,1 мол.%; селективность по дивинилу 72,3 мол.%. 15

Пример 4. Процесс проводят как в примере 1. Используют катализатор состава, мас. %:

NiO	11,0
V ₂ O ₅	4,0
Sb ₂ O ₃	9,0
ZnO	0,5
MgO	0,3
γ-Al ₂ O ₃	Остальное

Условия опыта: загрузка катализатора по секциям: 34, 33, 33 см³ (всего 70 г); состав сырья - как в примере 1; объемная скорость сырья в расчете на всю загрузку катализатора ~100 ч⁻¹; температура, °C, по секциям: I - 580, II - 580, III - 580; мольное соотношение углеводород: O₂ : H₂O = 1:1,15:7; мольное соотношение O₂ углеводород по секциям: 0,42; 0,38; 0,35. 20

Результаты опыта: конверсия углеводорода (н-бутана) 48,7%; выход дивинила на пропущенный углеводород 34,5 мол.%; селективность по дивинилу 70,8 мол.%. 25

Результаты сведены в таблицу.

Пример 5. Процесс проводят как в примере 1. Для сравнения используют катализатор следующего состава, мас. %:

NiO	12,0
V ₂ O ₅	5,0
Sb ₂ O ₃	10,5
ZnO	0,6
MgO	0,4
γ-Al ₂ O ₃	Остальное

Условия опыта: загрузка катализатора по секциям: 34, 33, 33 см³ (всего 70 г); состав сырья - как в примере 1; объемная скорость сырья в расчете на всю загрузку катализатора ~100 ч⁻¹; температура, °C, по 30

секциям: I - 570, II - 575, III - 580; мольное соотношение углеводород: O₂ : H₂O = 1:1,11:8; мольное отношение O₂ углеводород по секциям: 0,45; 0,40; 0,26. 35

Результаты опыта: конверсия углеводорода (н-бутана) 40,4%; выход дивинила на пропущенный углеводород 28,9 мол.%; селективность по дивинилу 71,5 мол.%. 40

Результаты сведены в таблицу.

Коэффициент одностадийности в примерах 1-5 (отношение концентрации н-бутиленов в углеводородной части контактного газа к концентрации н-бутиленов в сырье) ~ 1. 45

Последующие примеры приведены для демонстрации возможности осуществления процесса в аппарате с меньшим числом секций. 50

Пример 6. Состав катализатора идентичен приведенному в примере 3. Окислительному дегидрированию подвергают н-бутан-бутиленовую фракцию следующего состава, мас. %:

н-Бутан	76,0
н-Бутилены	20,0
і-Бутан	2,0
і-Бутилены	1,8
Дивинил	0,2

Условия опыта: загрузка катализатора в секцию: 100 см³ (70 г); объемная скорость сырья 500 ч⁻¹; температура, °C, 580; мольное соотношение углеводород: O₂ : H₂O = 1:0,45:8. 55

Результаты опыта: конверсия углеводорода (н-бутана + н-бутиленов) 25,0%; выход дивинила на пропущенную бутанбутиленовую фракцию 20,0 мол.%; селективность по дивинилу 80,0 мол.%; коэффициент одностадийности 0,95. 60

Примечание: процесс проводят в односекционном аппарате. 65

Пример 7. Процесс проводят в двухсекционном аппарате. Состав катализатора идентичен приведенному в примере 3. 70

Условия опыта: загрузка катализатора по секциям: 60, 40 см³ (всего 70 г); состав сырья - как в примере 6; объемная скорость сырья в расчете на всю загрузку катализатора 250 ч⁻¹; температура, °C, по секциям: I - 585, II - 590; мольное соотношение углеводород: O₂ : H₂O = 1:0,37:7; мольное отношение O₂ : 75

углеводород по секциям: 1 - 0,27;
П - 0,1.

Результаты опыта: конверсия углеводорода (н-бутана + н-бутиленов) ~40,6%; выход дивинила на пропущенную бутанбутиленовую фракцию ~32,5 мол.%; селективность по дивинилу 80,0 мол.%; коэффициент одностадийности процесса ~0,90.

Результаты сведены в таблицу.

Пример 8. Процесс проводится в односекционном аппарате. Состав катализатора идентичен приведенному в примере 3.

Условия опыта: загрузка катализатора в секцию 100 см³ (всего 70 г); состав сырья - как в примере 6; объемная скорость сырья 500 ч⁻¹; температура, °С, 590; мольное соотношение углеводород: O₂ : H₂O = 1:0,38:7.

Результаты опыта: конверсия углеводорода (н-бутана + н-бутиленов) 33,3%; выход дивинила на пропущенный углеводород 25,0 мол.%; селективность по дивинилу 75,0 мол.%; коэффициент одностадийности, процесса 0,96.

Результаты сведены в таблицу.

Пример 9. Процесс проводится в двухсекционном аппарате. Состав катализатора идентичен приведенному в примере 3.

Условия опыта: загрузка катализатора по секциям: 70, 30 см³ (всего 70 г); состав сырья - как в примере 6; объемная скорость сырья 250 ч⁻¹; температура, °С, по секциям: 1 - 590, П - 590; мольное соотношение углеводород: O₂ : H₂O = 1:0,55:7; мольное отношение O₂ : углеводород по секциям: 1 - 0,40, П - 0,15.

Результаты опыта: конверсия углеводорода (н-бутана + н-бутиленов) 38,5%; выход дивинила на пропущенный углеводород 30,0 мол.%; селективность по дивинилу 78 мол.%; коэффициент одностадийности процесса 0,88.

Результаты сведены в таблицу. Там же представлены результаты осуществления процесса по известному способу.

Как видно из таблицы, описываемый способ характеризуется высокой эффективностью. На 8 отн.% возрастает выход дивинила (35,1 против 32,5%) и повышается селективность процесса на 6 отн.% (72,3 против 68%) по сравнению с известным способом. Кроме того, значительно возрастает производительность системы, снижается удельный расход водяного пара и температура процесса.

Преимуществом предлагаемого способа является высокая устойчивость используемого катализатора к местным перегревам и спеканию. Перегрев катализатора в течение 4 ч при 700°C не снижает его активности. Присутствие магния и цинка в системе катализатора усиливает саморегенерируемость катализатора и, как следствие, позволяет работать в условиях с меньшим количеством кислорода в системе, меньшим количеством водяного пара (повышение селективности связано с меньшей коксуемостью) в менее жестких условиях, меньшее разбавление позволяет работать с сырьем с большим содержанием н-бутиленов и, как следствие, с меньшим числом секций.

В результате имеет место повышение выхода, селективности по дивинилу, тенденция к уменьшению числа секций и повышению производительности системы.

При- мер	Температура, °C, по секциям			Мольное разбавление сырья водяным паром, по секциям Σ , C_4/H_2O			Удельный расход водяно- го пара, моль H_2O моль C_4H_6		Мольное отношение кислорода к исход- ному сырью, O_2 по секциям EC_4			Объем- ная ско- рость подачи сырья ч ⁻¹	Конвер- сия уг- леводо- рода, % мол. %	Выход двиг- теля, мол. % по дн- вину мол. %	Прон- зимо- сти- тель- ность, л C_4H_6 л кат. ч
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III			

В трехсекционном реакторе

1	580	590	590	1:8	1:8	1:8	33,7	0,37	0,30	0,20	100	42,8	27,3	63,8	23,2
2	570	580	590	1:6	1:6	1:6	22,7	0,45	0,25	0,25	100	47,0	33,0	70,2	
3	575	585	580	1:5	1:5	1:5	16,3	0,36	0,30	0,20	100	48,5	35,1	72,3	30,0
4	580	580	580	1:7	1:7	1:7	22,8	0,42	0,38	0,35	100	48,7	34,5	70,8	
5	570	575	580	1:8	1:8	1:8	26,3	0,45	0,40	0,26	100	40,4	28,9	71,5	24,6

В двух- или односекционном реакторе

6	580	-	-	1:8	-	-	41,5	0,45	-	-	500	25,0	20,0	80,0	96
7	585	590	-	1:7	1:7	-	22,3	0,27	0,10	-	250	40,6	32,5	80,0	78
8	590	-	-	1:7	-	-	33,4	0,33	-	-	500	33,3	25,0	75,0	120
9	590	590	-	1:7	1:7	-	24,3	0,40	0,15	-	250	38,5	30,0	78,0	72

Известный способ (трехсекционный реактор)

1	600	605	610	1:5	1:10	1:15	19(57) ^{м.к.}	0,45	0,38	0,30	100	42,0	26,0	62,0	22,7
2	595	605	608	1:5	1:5	1:12	17(41)	0,50	0,30	0,33	100	43,0	28,5	66,3	24,8
3	600	605	610	1:5	1:5	1:10	13(26)	0,46	0,42	0,34	100	49,8	30,0	62,0	26,1

Продолжение таблицы

При- мер	Температура, °C, по секциям			Мольное разбавление сырья водяным паром, по секциям Σ, C ₄ /H ₂ O			Удельный расход водяно- го пара, моль H ₂ O моль C ₄ H ₆		Мольное отношение кислорода к исход- ному сырью, O ₂ по фекциям ΣC ₄			Объем ная ско- рость подачи сырья ч ⁻¹	Конвер- сия уг- леводо- рода, %	Выход дивин- ила, мол. %	Селек- тив- ность по ди- винилу мол. %	Прои- води- тель- ность, л C ₄ H ₆ д кат ч
	I	II	III	I	II	III	I	II	III							
4	595	600	610	1:6	1:6	1:12	18(36)	0,45	0,40	0,25	100	47,8	32,5	68,0	26,4	
5	595	595	595	1:5	1:7	1:10	18(36)	0,50	0,45	0,40	100	45,0	27,9	62,0	24,3	
6	600	600	600	1:6	1:10	1:16	21(56)	0,50	0,45	0,45	100	43,0	28,0	65,0	24,4	
7	590	595	600	1:7	1:7	1:14	26(52)	0,50	0,42	0,33	100	40,0	27,1	68,0	23,6	
8	590	600	605	1:10	1:10	1:16	34(54)	0,50	0,42	0,35	100	46,9	28,1	60,0	23,5	

Примечание: * I и V опыты приведены для сравнения;
 ** В скобках указан суммарный удельный расход водяного пара, включая и "низкотемпературный" (150°C).