

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Влияние температуры процесса окислительного аммонолиза
пропилена на выход целевых продуктов**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Петрова Александра Александровича

Научный руководитель

доцент, к.х.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

С.Б. Ромаденкина

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2025

ВВЕДЕНИЕ

Целью работы является исследование зависимости показателей процесса аммоксидирования пропилена от температуры.

Основное содержание работы

Окислительный аммонолиз, или аммоксидирование - окислительный процесс, в ходе которого смесь кислорода, аммиака и углеводорода избирательно преобразуется в соответствующий нитрил и воду; параллельными и последовательными продуктами процесса являются оксосоединения (альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты) и некоторые азосоединения.

К концу 1940-х годов промышленность начала широко использовать нитрил акриловой кислоты (НАК) в новых областях применения. Существовавшие на тот момент методы производства представляли собой дорогостоящие многоступенчатые процессы, например, акрилонитрил получали из этилена через оксид этилена и синильной кислоты (через этиленциангидрин) или из ацетилен и синильной кислоты. Рост производства акрилонитрила в конце 1950-х гг. связан с реализацией каталитического процесса совместного окисления пропилена и аммиака, обладающего высокими технико-экономическими показателями и позволившего значительно снизить цену на НАК. Процесс окислительного аммонолиза пропилена был запатентован в конце 1950-х гг. Фирмами SOHIO и Distillers. Для осуществления процесса применяются каталитические системы на основе молибдатов висмута.

В настоящее время акрилонитрил применяется для производства акриловых волокон технического и текстильного назначения, акрилонитрилбутадиенстирольных смол (АБС), метиленглутаронитрила, полиэлектролитов, акриламида, акриловой кислоты и ее эфиров, ряда пластификаторов, гербицидов и т.д.

Наряду с целевой реакцией образования НАК, протекает ряд побочных реакций, в частности, реакции образования ацетонитрила (АЦН) и других нитрилов, синильной кислоты, а также ряда продуктов окисления. Несмотря на

огромный объем проведенных исследований, механизм и кинетика реакций до сих пор являются спорными.

Реакции процесса аммоксидирования пропилена. Пути их протекания

Процесс SOHIO представляет собой аммоксидирование пропилена на висмут-молибденовых катализаторах при 425-510 °С и давлении 2-3 атм в подвижном или псевдооживленном слое катализатора. Сырьевая смесь для процесса аммоксидирования содержит пропилен, аммиак, воздух и водяной пар.

Из-за большого промышленного значения процесса окислительного аммонолиза пропилена реакции, его составляющие, были детально изучены.

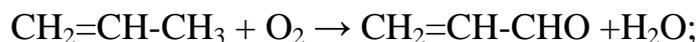
Уравнение целевой реакции:



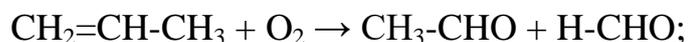
В ряде отечественных и зарубежных публикаций приведены аналогичные результаты исследования кинетики реакции аммоксидирования пропилена на катализаторах, содержащих молибдат висмута. Она имеет первый порядок по пропилену и нулевой порядок по кислороду и по аммиаку при их подаче в стехиометрических количествах.

В процессе получения акрилонитрила окислительным аммонолизом пропилена вместе с основной реакцией протекает также ряд побочных реакций:

- окисление пропилена до акролеина:



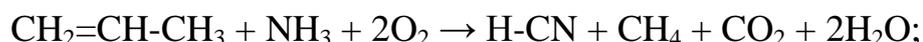
- окисление пропилена до ацетальдегида и формальдегида:



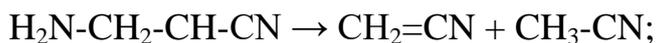
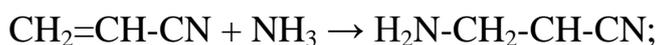
- окисление пропилена до ацетона:



- совместное окисление пропилена и аммиака с образованием синильной кислоты:



- взаимодействие акрилонитрила с аммиаком с образованием формальдимида и ацетонитрила:



Среди прочих продуктов, образующихся при окислительном аммонолизе пропилена, присутствуют также акриловая и уксусная кислоты, которые образуются из пропилена не напрямую, а путём вторичных реакций окисления:

- окисление акролеина в акриловую кислоту:



- окисление ацетальдегида в уксусную кислоту:



Трансформация побочных продуктов включает множество каталитических стадий, таких как: захват водорода, гидроксирование, декарбонилирование и декарбоксилирование. Точный механизм и кинетика остаются спорными. Моно- и диоксид углерода, вероятнее всего, образуются не столько в результате прямого окисления пропилена, сколько при окислении побочных продуктов: ацетальдегида, акриловой и уксусной кислот. Совместное получение ацетальдегида, ацетона, акриловой кислоты и уксусной кислоты из пропилена, кислорода и воды выявила существование реакций переокисления акролеина в этилен и пути окисления ацетона в ацетальдегид и уксусную кислоту. Возможная схема протекания упомянутых реакций окисления представлена на рисунке 1:

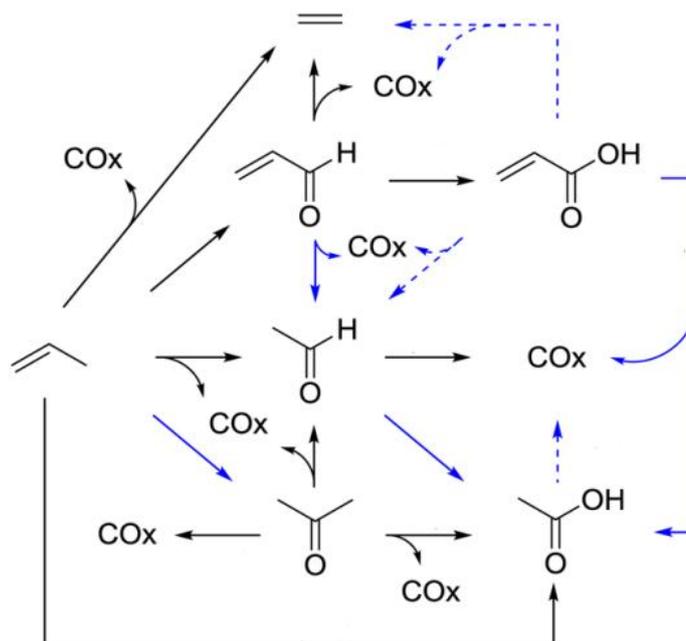


Рисунок 1 – Предполагаемая схема реакций окисления пропилена и продуктов его окисления на висмут-молибденовом катализаторе

Для уменьшения образования побочных продуктов, затрудняющих очистку акрилонитрила (акролеин, ацетальдегид, ацетон), мольное соотношение аммиака и пропилена находится в пределах от 0,9:1 до 1,05:1. Также было обнаружено, что вода оказывает промотирующее действие на скорость синтеза ацетальдегида из акролеина, ацетона из пропилена и уксусной кислоты из ацетальдегида и акриловой кислоты, а также ингибирующее - на разложение уксусной кислоты с образованием оксидов углерода и акриловой кислоты с образованием ацетальдегида и этилена.

Особенности каталитических систем, применяемых для осуществления процесса аммоксидирования. Каталитические системы последнего поколения

Все катализаторы селективного окисления и аммоксидирования обладают окислительно-восстановительными свойствами. Они должны быть способны не только к восстановлению при образовании акролеина или акрилонитрила, но и к последующей реоксидации катализатора, при котором газообразный кислород встраивается в кристаллическую решётку для восполнения вакансий катализатора.

В настоящее время существует два класса каталитических систем, которые используются для аммоксидирования пропилена:

1) Многокомпонентные системы на основе молибдата висмута, состоящие из Mo, Bi, Fe, Ni, Co и обогащенные Cr, Mg, Rb, K, Cs, P, B, Se, Sb и Mn, механизм действия которых был описан выше. Эти катализаторы были разработаны путем модификации первичных молибдатов висмута путем замены или добавления других металлических элементов. Первая замена половины количества молибдата висмута железом в $\text{Bi}_9\text{P}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_{52}$ заметно повысила каталитическую активность аммоксидирования пропилена. Система Bi-Fe-Mo-O состоит из нескольких различных композитных оксидов, включая молибдат висмута, молибдат железа и $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$. После этого усовершенствования было обнаружено, что катионы двухвалентных переходных металлов, такие как Co^{2+} и Ni^{2+} , значительно повышают каталитическую активность и селективность. Механизм реакции окисления/аммоксидирования пропилена включает следующие стадии:

- а) Взаимодействие пропена с катализатором.
- б) Активация пропена на висмутовом участке с образованием π -аллильного соединения (медленная).
- в) Образование связей C-O/C-N.
- г) Повторное выделение водорода с образованием акролеина/акрилонитрила и восстановленного участка.
- д) Повторное окисление активного центра за счет миграции кислорода из объема катализатора.

2) Антимонат со структурой рутилового типа. Каталитический центр состоит из четырех катионов антимоната металла: двух связанных Sb^{5+} в центре и двух внешних Sb^{3+} . Sb^{5+} активирует и вводит аммиак, а также координирует олефин; кислород, связанный с трехвалентной сурьмой, отвечает за выделение α -Н. В дополнение к сурьме присутствует по меньшей мере одна окислительно-восстановительная пара, образуемая Fe,

Se, Cr и U, для восполнения кристаллического кислорода, которая образовалась во время цикла окисления аммония.

Здесь следует заметить, что и висмут, и сурьма, присутствие которых в катализаторе необходимо для отщепления α -водорода, принадлежат к подгруппе азота (главная подгруппа V группы), элементы которой имеют пять электронов на внешнем электронном уровне (ns^2np^3). Находясь на участках каталитических центров, отвечающих за захват α -водорода, атомы этих элементов имеют одинаковую степень окисления (+3) и свободную электронную пару. Однако свойства сурьмы более универсальны: её оксид участвует и во второй стадии аммоксидирования. Атом сурьмы, отвечающий за окисление аллильного соединения, меняет свою степень окисления с +5 до +3, как и атом молибдена – с +6 до +4. Можно сделать предположение, что этому способствует её более высокая электроотрицательность.

Катализаторы первого типа применяются чаще и наиболее хорошо изучены. Такие катализаторы предназначены для применения в реакторах с псевдоожиженным слоем и, в частности, применяются в процессе SOHIO. Висмут-молибденовые катализаторы различаются по фазовому составу, применяемому носителю, способу приготовления и содержанию в них различных модифицирующих элементов.

Промышленные каталитические системы на основе имеют значительно более сложный состав. В таблице 1 отражены этапы развития промышленных катализаторов, производившихся фирмой SOHIO. Как можно видеть, первым значительным нововведением была замена фосфора в висмут-фосфор-молибденовом катализаторе железом. Позднее ряд модифицирующих элементов значительно увеличился. Вместе с этим, увеличивался и выход НАК.

Таблица 1 – Катализаторы, выпускавшиеся фирмой SONIO.

Катализаторы	Выход акрилонитрила (%)
$\text{Bi}_9\text{PMo}_{12}\text{O}_{52}/\text{SiO}_2$	55
$\text{Bi}_{4,5}\text{Fe}_{4,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{52}/\text{SiO}_2$	65
$\text{K}_{0,1}(\text{Ni},\text{Co})_9\text{Fe}_3\text{BiPMo}_{12}\text{O}_x/\text{SiO}_2$	75
$(\text{K},\text{Cs})_a(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})_{9,5}(\text{Fe},\text{Cr})_{2,5}\text{Bi}/\text{Mo}_{12}\text{O}_x/\text{SiO}_2$	78–80
$(\text{K},\text{Cs})_a(\text{Ni},\text{Mg},\text{Mn})_{7,5}(\text{Fe},\text{Cr})_{2,3}\text{Bi}_{0,5}\text{Mo}_{12}\text{O}_x/\text{SiO}_2$	>80

В настоящее время отношения элементов в мультиметаллических висмут-молибденовых катализаторах выражаются следующей формулой:



A обозначает по меньшей мере один элемент, выбранный из натрия, калия, рубидия и цезия;

D обозначает по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из никеля, кобальта, марганца, цинка, магния, кальция, стронция, кадмия и бария;

E обозначает по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из хрома, вольфрама, бора, алюминия, галлия, индия, фосфора, мышьяка, сурьмы, ванадия и теллура;

F обозначает по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из редкоземельного элемента (лантан, церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, скандий или иттрий), титана, циркония, гафния, ниобия, тантала, алюминия, галлия, индия, таллия, кремния, германия и свинца;

G обозначает по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из серебра, золота, рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины и ртути;

a, b, c, d, e, f, g, h и x, соответственно, обозначают число атомов висмута (Bi), железа (Fe), A, D, E, F церия (Ce) и кислорода в расчете на n атомов молибдена (Mo).

Таким образом, можно выделить 3 группы модифицирующих добавок:

- 1) Щелочные и/или щелочноземельные металлы: калий, натрий, цезий, рубидий, кальций, магний и барий. Диапазон коэффициентов в соответствующих формулах катализаторов составляет 0,01-1,5 (0-6). Щелочные элементы, в частности, калий, встречающийся в большинстве запатентованных за последние 20 лет каталитических систем, значительно увеличивают подвижность кислорода на поверхности катализатора.
- 2) Металлы переменной валентности, в числе которых – упомянутые выше железо, никель и кобальт. Их действие заключается в образовании редокс пар, увеличивающих подвижность решёточного кислорода и скорость его переноса к восстановленным активным центрам за счёт снижения энергетического барьера. Диапазон коэффициентов для данных элементов –1-5 (0-20).
- 3) Элементы, образующие трёхмерную структуру висмут-молибденовых гетерополикислот: фосфор, бор, теллур, мышьяк, вольфрам, ванадий. Содержание этих элементов характеризуется диапазоном коэффициентов 0,1-3 (0-10).

В качестве носителей висмут-молибденовых катализаторов применяются диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид циркония, диоксид титана или их смеси. Для промышленного применения соответствующая смесь активной фазы (т.е. описанного выше комплекса каталитических оксидов) и носителя является принципиально важной для достижения приемлемой активности и прочности (сопротивления истиранию) катализатора. Обычно носитель составляет от 40 до 60% вес в расчете на катализатор на носителе. Следует отметить и роль модифицирующих добавок в придании катализатору механических свойств. Так, отношение церия к железу в катализаторе $0,8 \leq \text{Ce}/\text{Fe} \leq 5$, проявляют тенденцию к тому, чтобы становиться более устойчивыми к истиранию, что подтверждается определением потери массы в тесте на истирание с помощью затопленной струи.