

## КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ПАРОФАЗНОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ПЕНТАНОЛА-2 НА СИНТЕТИЧЕСКОМ ЦЕОЛИТЕ NaY

А.М.Алиев, Г.А.Али-заде

*Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана*

*Приведены результаты изучения кинетических закономерностей реакции парофазной дегидратации пентанола-2 на цеолитном катализаторе NaY с учетом изомерного состава олефинов. Исследование проведено при атмосферном давлении в диапазоне температур 175÷300<sup>0</sup>С и объемной скорости 1÷3 час<sup>-1</sup>.*

Существующие способы получения пентенов путем дегидратации пентанола-2 на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, цеолитных катализаторах типа NaA, NaX и их модифицированных формах характеризуются, в основном следующими недостатками: низкие выходы целевых продуктов, относительно высокая температура реакции и низкая производительность катализатора [1-3].

Представлялось интересным исследовать реакцию дегидратации пентанола-2 с целью получения пентенов, находящих широкое применение в производстве синтетических волокон, каучуков, смазочных масел, пленок, а также в качестве добавок к метиловому спирту, с целью получения втор-амилового эфира, который используется для повышения октанового числа бензинов.

Нами была изучена реакция парофазной дегидратации пентанола-2 на цеолите NaY с различными соотношением оксида кремния к оксиду алюминия (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=2.4; 4.24; 4.9; 5.3 и 6.0), обработанного 0.5%, 1%, 1.5% и 2% растворами диметилсульфоксида в пентаноле-2.

Экспериментальные исследования по подбору активного катализатора для реакции парофазной дегидратации пентанола-2 проводили как на необработанном катализаторе NaY, так и на обработанных образцах цеолитного катализатора NaY.

Наилучшие результаты были получены на цеолите NaY с соотношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, равным 4.9, обработанным 1%-ным раствором диметилсульфоксида в пентаноле-2 (причем пентанол-2 предварительно осушали серноокислым натрием) [4].

Этот цеолит обеспечивает протекание процесса с высокими выходами и селективностью при относительно низких температурах, открывает широкие возможности синтеза таких важных мономеров, как амилены с высокой степенью чистоты и определенным изомерным составом.

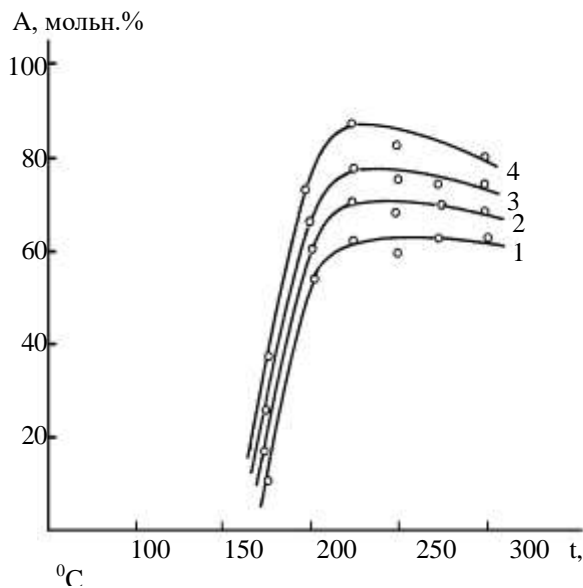
Целью работы является изучение кинетических закономерностей реакции дегидратации пентанола-2 на этом катализаторе.

Экспериментальные исследования кинетики парофазной реакции дегидратации пентанола-2 на цеолитном катализаторе NaY проводили при атмосферном давлении, в диапазоне температур 175÷300<sup>0</sup>С и объемных скоростях 1-3 час<sup>-1</sup>, при условиях, исключающих внутренние и внешне-диффузионные торможения. На основе экспериментальных данных построены кривые зависимости выхода пентенов и изомерного состава пентенов от температуры и объемной скорости, которые представлены на рисунке 1-4.

**Влияние температуры и объемной скорости на течение реакции дегидратации втор-пентанола.** Из рисунка 1 следует, что кривые зависимости выхода пентенов от температуры при всех приведенных условиях реакции имеют одинаковый характер. В изученном интервале объемных скоростей повышение температуры со 175 до 225<sup>0</sup>С приводит к увеличению выхода пентенов. При температурах свыше 225<sup>0</sup>С наблюдается слабое уменьшение выхода пентенов. Уменьшение выхода пентенов после прохождения через максимум, с увеличением температуры можно объяснить неустойчивостью

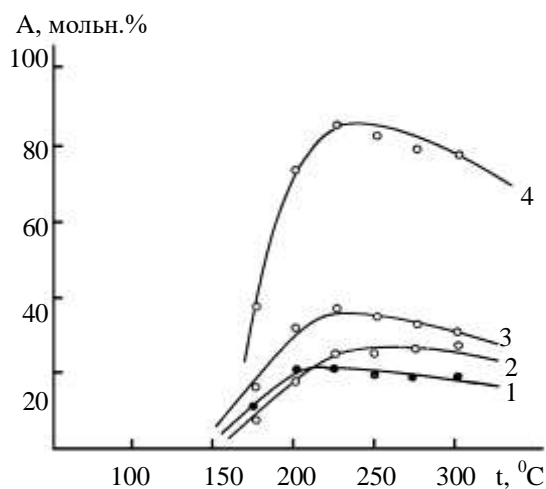
промежуточных, поверхностных комплексов, приводящих к образованию пентенов.

Результаты исследования влияния



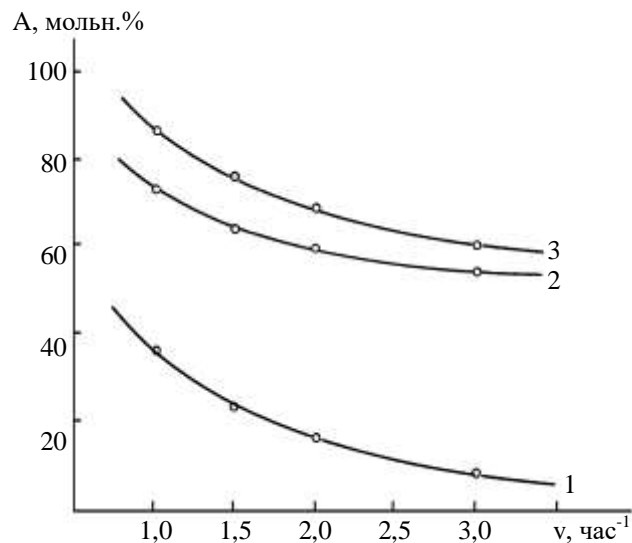
**Рис.1.** Зависимость выхода пентенов от температуры при объемных скоростях: 1 – 3.0 ч<sup>-1</sup>, 2 – 2.0 ч<sup>-1</sup>, 3 – 1.5 ч<sup>-1</sup>, 4 – 1.0 ч<sup>-1</sup>.

Из рисунка видно, что с повышением объемной скорости от 1 до 3 час<sup>-1</sup> выход пентенов при всех изученных температурах монотонно уменьшается, что связано с



Как видно из рисунка, характер изменения кривых зависимости выходов всех изомеров пентена аналогичен характеру изменения кривой зависимости суммарного выхода пентенов от температуры. Таким образом, при объемной скорости 1 час<sup>-1</sup> повышение температуры в изученном диапазоне не изменяет изомерный состав пентенов (цис-п-2, п-1, транс-п-2). На рис. 4 представлены кривые

объемной скорости на выход пентенов при различных температурах представлены на рис.2.



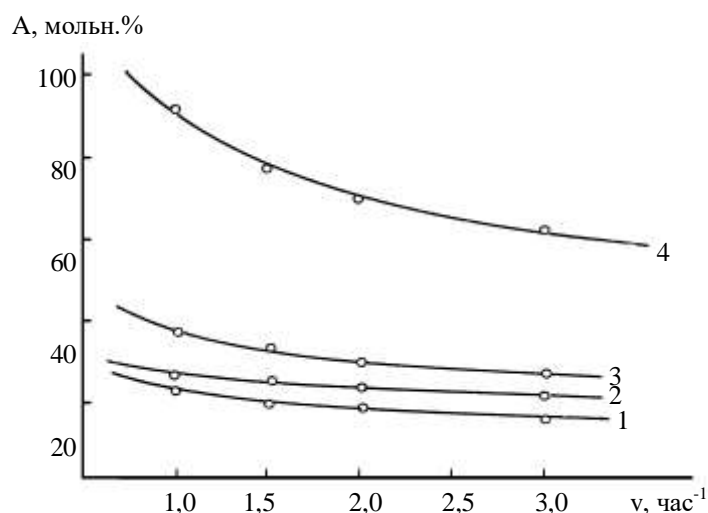
**Рис.2.** Зависимость выхода пентенов от объемной скорости при температурах: 1 – 175<sup>0</sup>С, 2 – 200<sup>0</sup>С, 3 – 225<sup>0</sup>С.

сокращением времени контакта.

На рисунке 3 представлены кривые зависимости выхода изомеров пентена от температуры.

**Рис.3.** Зависимость выхода изомеров пентена от температуры при объемной скорости 1 ч<sup>-1</sup>. 1 – цис-п-2, 2 – п-1, 3 – транс-п-2, 4 – об. выход

зависимости выхода изомеров пентена от объемной скорости при температуре 225<sup>0</sup>С. Из рисунка следует, что характер изменения кривых зависимости выхода изомеров пентена от объемной скорости аналогичен характеру изменения общего выхода пентенов от температуры, в результате чего изомерный состав пентенов при всех изученных объемных скоростях остается почти постоянным.



**Рис.4.** Зависимость выхода изомеров пентана от объемной скорости при температуре 225<sup>0</sup>С. 1 – цис-п-2, 2 – п-1, 3 – транс-п-2, 4 – об. выход.

Таким образом, активность найденного катализатора для дегидратации пентанола-2 в 1.5-2 раза превышает активность известных катализаторов, кроме того, использование предлагаемого способа получения амиленов позволяет снизить температуру на 125<sup>0</sup>С в оптимальном режиме, при сохранении высокой конверсии. Максимальный выход пентенов 86.6% при селективности 95.0% на данном катализаторе NaY(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=4.9), обработанным 1%-ным раствором диметил-

сульфоксида в пентаноле-2, достигается при температуре 225<sup>0</sup>С и объемной скорости 1.0 час<sup>-1</sup>.

Найденный активный состав катализатора NaY для реакции дегидратации втор-пентанола может быть использован для других алифатических спиртов.

Предлагаемый метод представляет интерес, так как позволяет уменьшить энергозатраты за счет снижения температуры процесса и сократить расход сырья и катализатора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рапопорт И.Б., Ициксон Л.Б., Хейфец Е.М., Сидякова Г.В. //Нефтехимия. 1995. Т.5. №4. С.549; № 5.С.738.
2. Смирнов В.А., Крюков С.И. В сб. Основной органический синтез и нефтехимия. Ярославль. 1977. вып.7. С.129.
3. Патент США №4234752. Оpubл. в РЖХим. 1981. №17. 17Н2П.
4. А.с. 1509346 СССР.

#### **СИНТЕТИК NaY СЕОЛИТ ЦЗЯРИНДЯ ПЕНТАНОЛ-2-NIN БУХАР ФАЗАДА ДЕЦИДРАТЛАШМАСЫ РЕАКСИЙАСЫНЫН КИНЕТИКАСЫ**

*А.М.Ялийев, Э.Я.Яли-зада*

*NaY сеолит катализатору цзяриндя бухар фазада пентанол-2-nin децидратлашмасы реаксийасынын кинетик ганунауыбунлуғлары юйрянилмишидир. Просес 175 ÷300<sup>0</sup>Б температурда, 1–3 с<sup>-1</sup> цяъми сирятдя, атмосфер тязийигиндя апарылыб.*

#### **THE KINETICS OF THE REACTION OF VAPOR PHASE DEHYDRATION OF PENTANOL-2 AT THE SYNTHETIC ZEOLITE NaY**

*A.M.Aliyev, G.A.Alizade*

*The article presents results of study into kinetics regularities of the reaction of vapor phase dehydration of pentanol-2 at the zeolite catalyst NaY with due regard for isomer composition of olefinic. The analysis has been carried out at temperature range 175 ÷300<sup>0</sup>С and volume velocity 1–3 h<sup>-1</sup>, at atmospheric pressure.*