

УДК 665.75:662.8

Ж.К. Каирбеков, К.К. Катаева, Ж.К. Мылтыкбаева\*, А.Ж. Каирбеков

<sup>1</sup>ДГП НИИ Новых химических технологий и материалов, Казахстан, г. Алматы<sup>2</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

\*E-mail: Zhannur.myltykbaeva@kaznu.kz

### Укрупненные испытания катализаторов в процессе гидрирования 1,4-бутиндиола до 1,4-бутандиола

Разработан и синтезирован высокоэффективный катализатор для гидрирования бутиндиола-1,4. Проведенные укрупненные испытания показали, что селективность по бутандиолу-1,4 при гидрировании бутиндиола-1,4 на сплавном катализаторе SKN-39H в течении 320 ч составила 84,6 %, что на 18 % выше, чем у промышленного MNH. Выход побочного продукта на катализаторе SKN-39 возрос медленнее – от 3,1 до 7,3 %, тогда как на катализаторе MNH возрос от 7,1 до 11,7 % от исходного содержания бутиндиола-1,4. При гидрировании бутиндиола на катализаторе SKN-39H также повышается производительность процесса в 1,5-2 раза и чистота продукта на 2-3 % выше, чем на промышленном катализаторе MNH.

**Ключевые слова:** бутиндиол-1,4, бутандиол-1,4, бутендиол-1,4, гидрирование, катализатор.

ZH.K. Kairbekov, K.K. Kataeva, ZH.K. Myltykbaeva, A.ZH. Kairbekov

### Enlarged test catalysts during the hydrogenation of 1,4-butyndiol to 1,4-butanediol

The highly effective catalyzer for butyndiol-1,4 hydrogenation was synthesized. Enlarged tests showed that the selectivity on butanediol-1,4 at the hydrogenation of butyndiol-1,4 on the alloyed catalyst SKN-39H during 320 h was 84.6 %, that on 18 % higher than for industrial MNH. The yield of product on the catalyst SKN-39 increases slowly from 3.1 to 7.3 % when on a catalyst MNH – 7.1 to 11.7 % from the initial content of butyndiol-1,4. At the hydrogenation of butyndiol on catalyst SKN-39H process efficiency increases in 1.5-2 times and product purity on 2-3 % is higher in comparing with the industrial catalyst MNH.

**Keywords:** 1,4-butyndiol, 1,4-butanediol, 1,4-butenediol, hydrogenation, catalyzer.

Ж.Қ. Қайырбеков, Қ.Қ. Қатаева, Ж.К. Мылтыкбаева, А.Ж. Қайырбеков

### 1,4-бутиндиолды 1,4-бутандиолға дейін гидрлеу процесінің катализаторларын ұлғайтылған сынақтан өткізу

Бутиндиолды гидрлеу үшін жоғары эффективті катализатор жасалды және синтезделді. Ұлғайтылып өткізілген сынақ 1,4-бутиндиолды 1,4-бутандиолға дейін SKN-39 катализаторында гидрленгенде бутандиол бойынша талғампаздығы 320 сағатта 84,6 %-ды құрады, бұл өндірістік MNH катализаторымен салыстырғанда 18 % жоғары екенін көрсетті. Бутиндиолдың бастапқы құрамынан қосалқы өнімнің шығымы SKN-39 катализаторында 3,1-ден 7,3 %-ға өссе, MNH катализаторында 7,1-ден 11,7 %-ға өседі. Сонымен қатар бутиндиолды SKN-39 катализаторында гидрленгенде өндірістік MNH катализатормен салыстырғанда процесің өнімділігі 1,5-2 есеге және өнімнің тазалығы 2-3 %-ға артатыны анықталды.

**Түйін сөздер:** 1,4-бутиндиол, 1,4-бутандиол, 1,4-бутендиол, гидрлеу, катализатор.

### Введение

Гидрирование бутиндиола-1,4 – это промышленно важная реакция. Основной продукт реакции гидрирования бутандиол-1,4 используется для производства полиуретанов, полиэ-

фиров, γ-пирролидона и поливинилпирролидона. Последний, в свою очередь, используется в медицинской промышленности для производства заменителя крови и других лекарственных препаратов. Так же 1,4-бутандиол используется для получения тетрагидрофурана, из которого

в промышленных масштабах получают термопластополибутилентерефталат, используемый в качестве конструкционного материала в автомобилестроении, электротехнике [1]. Выпуск 1,4-бутандиола за рубежом осуществляется фирмами Du GAF (США), DAST (ФРГ), «Мицубиси касэй» (Япония). Суммарные мощности по производству бутандиола-1,4 в США, ФРГ, Японии превысили 300 тыс. тонн [2].

Анализ литературных данных показывает, что модифицированные скелетные катализаторы до сих пор мало изучены в реакции гидрирования бутиндиола-1,4, несмотря на их высокую активность, селективность и стабильность в реакции жидкофазной гидрогенизации многочисленных непредельных органических соединений. Модифицированные скелетные никелевые катализаторы широко применяются в промышленных гидрогенизационных процессах [3]. В связи с этим представляет интерес изучение процесса гидрирования бутиндиола-1,4 на модифицированных скелетных никелевых катализаторах. В целях создания высокоэффективного катализатора для процесса гидрирования бутиндиола-1,4 нами было проведено гидрирование бутиндиола-1,4 на модифицированных скелетных никелевых катализаторах из сплавов СКН-39Н, СКН-39, Ni-Al-Ti, Ni-Al-Cu-Mo, Ni-Al-Mo [4-6]. Гидрирование проводили в каталитической «утке» при атмосферном давлении и интервалах температур 20, 40 и 60 °С с одновременным измерением по ходу реакции количества поглощенного водорода и потенциала катализатора относительно каломельного электрода. На основе лабораторных исследований был выбран наиболее эффективный катализатор гидрирования бутиндиола-1,4 для укрупненных испытаний [7-8].

### Эксперимент

Укрупненные испытания проводились на установке со стационарным катализатором при температуре 20-120 °С и давлении водорода 20-25 МПа. Выщелачивание сплавов проводили отдельно вне реактора. Процесс выщелачивания проводился в следующем режиме. В начальный период процесса выщелачивания концентрация щелочи (NaOH) составила 7-10 %, и циркуляцию щелочного раствора осуществляли в течение 6 часов при температуре 70-90 °С. Степень выщелачивания катализатора достигала 14-16 % по весу

алюминия. Затем отмывали выщелоченный катализатор деминерализованной водой до значения pH – 7-7,5 и загрузили в реактор объемом 1 дм<sup>3</sup>. Анализ продуктов гидрирования осуществляли на хроматографе ХЛ-6 с капиллярной колонкой с использованием пламенно-ионизационного детектора. Длина колонки 100 метров. Газ-носитель – аргон, в качестве вспомогательного газа-носителя использовался – водород.

### Результаты и обсуждения

Проведены укрупненные испытания сплавного катализатора СКН-39Н и катализаторов МНХ и НХ заводского производства для процесса гидрирования бутиндиола-1,4 до бутандиола-1,4.

Процесс гидрирования контролировался по следующим параметрам:

- температура реактора на входе и выходе, а также средняя;
- концентрация бутиндиола-1,4 в исходном сырье и pH среды;
- определение количественного состава (в %) продуктов, получаемых в результате гидрирования бутиндиола: бутендиола, бутандиола, бутанола,  $\gamma$ -оксимасляного альдегида и других примесей с помощью хроматографического анализа.

В таблицах 1–3 приведены результаты укрупненных испытаний катализаторов МНХ (никель/каолин), НХ (никель/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) и модифицированного сплавного катализатора СКН-39Н в процессе гидрирования бутиндиола-1,4. Хроматографический анализ продуктов гидрирования бутиндиола-1,4 показывает, что выход бутанола, являющегося побочным продуктом производства, с увеличением продолжительности процесса гидрирования в наибольшей степени возрастает на катализаторах МНХ (никель/каолин) и НХ (никель/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

Так, при продолжительности процесса до 288 часов выход бутанола на катализаторе НХ ( $\text{Ni}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) составлял 16,2, а на СКН-39Н – 8,1 %. В то же время на катализаторе МНХ выход бутанола повышается до 30,6 % при гидрировании бутиндиола в течение 200 часов. Срок службы катализатора МНХ при вышеуказанных условиях составляет 9 суток, а катализатора НХ – 15 дней, хотя после 5-8 дней гидрирования резко снижается его активность и селективность.

**Таблица 1** – Результаты укрупненных испытаний промышленного катализатора НХ в процессе гидрирования бутиндиола-1,4. (объемная скорость сырья – 1 л/ч, расход водорода – 3 нм/ч, рН = 7,0-9,5)

Продолжительность испытаний, ч	Температура реактора t, °С	Состав исходного сырья, %масс			Состав продуктов гидрирования, % масс			Выход продукта от исходного			
		БИБ	БАД	Итого в водном растворе	Бутанол	БАД	БЕД	БИБ %		БИБ+БАД, %	
								Бутанол	БАД	Бутанол	БАД
80	90	14,93	32,30	47,23	0,52	42,65	0,18	3,5	69,3	1,1	90,3
80	90	то же	то же		1,06	43,05	0,15	7,1	72,0	2,2	91,1
	110	«»	«»	«»	2,13	42,53	0,18	14,3	69,1	4,5	90,0
110	110	15,36	28,07	43,43	2,11	35,89	0,18	13,7	50,9	4,9	82,6
208	110	то же	то же		1,91	32,92	0,13	12,4	31,6	4,4	75,8
256	120	17,17	32,65	49,82	2,57	38,30	0,09	15,0	32,9	5,2	76,9
288	120	то же	то же		2,78	34,14	0,34	16,2	8,7	5,6	68,5
БИБ – бутиндиол, БЕД – бутендиол, БАД – бутандиол, ОМА – оксимаслянный альдегид											

**Таблица 2** – Результаты укрупненных испытаний промышленного катализатора МНХ в процессе гидрирования бутиндиола-1,4. (объемная скорость сырья – 1 л/ч, расход водорода – 3 нм/ч, рН = 7,0-9,5)

Продолжительность испытаний, ч	Температура реактора t, °С	Объемная скорость ч <sup>-1</sup>	Расход водорода нм <sup>3</sup> /ч	Концентрация БИБ в исходном сырье, %	Состав продуктов гидрирования, %					Выход продукта исходного БИБ, % масс	
					Бутанол	ОМА	БАД	БЕД	БИБ	Бутанол	БАД
24	90	0,8	0,2	16,9	1,20	отс.	12,63	0,23	следы	7,1	74,8
80	90	0,8	0,2	16,9	1,65	отс.	11,30	0,27	0,10	9,8	66,9
160	90	0,8	0,2	16,9	2,17	0,31	11,54	0,13	отс.	12,9	68,4
200	70	0,8	0,2	16,9	1,97	0,47	11,30	0,24	отс.	11,7	68,4

Из данных таблиц 1–3 видно, что селективность по бутандиолу-1,4 при гидрировании бутиндиола-1,4 на сплавном катализаторе СКН-39Н при 320 ч. составила 86,4 %, что на 18% выше, чем у промышленного катализатора МНХ. В аналогичных условиях работы последнего катализатора селективность по бутандиолу равна 68,4 %. При этом время работы промышленного катализатора МНХ значительно меньше, чем у СКН-39Н, оно составляло 200 ч. За это время содержание бутанола, являющегося побочным продуктом, на катализаторе МНХ, возросло от

7,1 до 11,7 % от исходного содержания бутиндиола-1,4. Испытания показали, что выход бутанола при работе со сплавным катализатором СКН-39Н растет значительно медленнее, т.е. с 3,1 до 7,3%. При этом показатели были получены при большей объемной скорости исходного сырья в 1,5-2 раза.

Применение СКН-39Н позволяет увеличить селективность процесса по бутандиолу на 18-27 %, а стабильность в 1,5-2 раза. Катализатор СКН-39Н обладает более высокой гидрирующей способностью, чем промышленный МНХ.

**Таблица 3** – Результаты укрупненных испытаний промышленного катализатора СКН-39Н в процессе гидрирования бутиндиола-1,4

Продолжительность испытаний, ч	Температура реактора t, °C	Объемная скорость, ч <sup>-1</sup>	Расход водорода нм <sup>3</sup> /ч	Концентрация БИД в исходном сырье, %	Состав продуктов гидрирования, %			Выход продукта исходного БИД, % масс			
					Бутанол	ОМА	БАД	БЕД	БИД	Бутанол	БАДД
24	80	0,2	0,2	14,1	0,33	отс.	11,74	0,16	0,04	2,3	83,3
80	80	0,6	0,2	14,1	0,50	отс.	12,05	0,07	0,02	3,5	85,5
144	80	0,8	0,2	17,5	1,07	отс.	13,6	следы	следы	6,1	77,8
192	80	1,4	0,2	15,0	1,24	отс.	13,3	следы	отс.	8,0	88,9
248	60	1,0	0,2	15,0	1,67	отс.	14,4	следы	отс.	11,1	96,0
320	100	1,0	0,2	15,0	1,20	0,27	13,04	0,26	0,25	8,0	86,4

При гидрировании бутиндиола-1,4 на сплавном катализаторе с низкой подачей водорода в гидрогенизате отсутствовал  $\gamma$ -оксималянный альдегид, а бутендиол – промежуточный продукт и бутиндиол в исходном сырье имелись или отсутствовали в зависимости от условий процесса. В то же время в гидрогенизате, полученном после гидрирования бутиндиола-1,4 на промышленном катализаторе, присутствовали  $\gamma$ -оксималянный альдегид, БЕД и БИД.

Проведенные в научно-исследовательском институте Новых химических технологий и материалов при КазНУ им. аль-Фараби лабораторные исследования показали, что при гидрировании бутиндиола-1,4 наиболее высокую активность, селективность и стабильность проявляет сплавной катализатор СКН-39Н.

С целью разработки методики повторной активации отработанных катализаторов было проведено несколько повторных процедур выщелачивания после 480-часовой работы. Установлено, что повторное выщелачивание сплавного катализатора значительно повышает селективность процесса. Так, при выщелачивании сплавного катализатора 2,5 и 5 % NaOH (водный раствор) в течение 3 часов и отмывке обессоленной водой выход бутанола снизился с 2,14 до 0,7 масс %. Однако наблюдается резкое снижение стабильности процесса. За 48 часов работы катализатора выход бутанола повысился с 0,80

до 1,34 %, а селективность процесса снизилась с 81,4 до 78,2 %. В связи с этим требуется более длительное исследование с определением степени выщелачивания уже отработанных сплавных катализаторов. Проведенные повторные выщелачивания на пилотной установке не раскрыли в полном объеме активную поверхность зерен сплавного катализатора ввиду недостаточной степени выщелачивания.

### Заключение

По результатам испытаний установлено, что при расходе водорода на реакцию 0,2 см<sup>3</sup>/час в продуктах гидрирования бутиндиола-1,4  $\gamma$ -маслянный альдегид содержится в пределах 1,2-2,8 %. На сплавном катализаторе СКН-39Н в аналогичных условиях работы в продуктах отсутствует  $\gamma$ -маслянный альдегид, что показывает высокую активность катализатора СКН-39Н по сравнению с промышленным МНХ.

Таким образом, результаты укрупненного испытания показали, что наибольшей активностью и селективностью при гидрировании бутиндиола проявляет катализатор СКН-39Н. Селективность процесса повышается на 10-30 % и чистота продукта на 2-3% по сравнению с промышленным катализатором МНХ. Данный катализатор предложен для промышленного использования.

## Литература

- 1 Sereda B. Application of activation of substrate by aluminum and copper for increase of adhesive durability of sheetings received in self-propagating high-temperature synthesis conditions // 10<sup>th</sup> international Conference the Science and Technology of Adhesives. – Oxford, UK, 2008. – P.437-439.
- 2 Мельникова Л.М. Применение бутиндиола в промышленности // Химическая промышленность за рубежом. – 1984. – № 9. – С. 57-65.
- 3 Гильдебранд Е.И., Фасман А.Б. // Скелетные никелевые катализаторы органической химии, Алматы, Наука, 1982. – 136с.
- 4 Каирбеков Ж.К., Катаева К.К., Кишибаев К.О., Есеналиева М.З. Гидрирование бутиндиола-1,4 на катализаторе из сплава Ni-Al-Ti. // Вестник КазНУ. Сер.хим. – 2008. – №1 (49). – С. 163-165.
- 5 Каирбеков Ж.К., Катаева К.К., Мылтыкбаева Ж.К., Есеналиева М.З. Гидрирование бутиндиола-1,4 до бутандиола на скелетных никелевых катализаторах, модифицированных Ti и Mo, Вестник КазНУ. Сер.хим. – 2009. – № 1(53). – С. 32-34.
- 6 Каирбеков Ж.К., Катаева К.К., Кишибаев К.О., Есеналиева М.З. Гидрирование бутиндиола-1,4 на катализаторе из сплава Ni-Al-Mo-Cu. // Вестник КазНУ. Сер.хим. – 2009. – № 2 (54). – С.58-61.
- 7 Каирбеков Ж.К., Катаева К.К., Мылтыкбаева Ж.К., Есеналиева М.З. Гидрирования бутандиола-1,4 до бутандиола-1,4 на скелетных никелевых катализаторах, модифицированных Ti, Mo. // Вестник КазНУ. Сер. хим. – 2009. – № 1 (53). – С. 32-34.
- 8 Каирбеков Ж.К., Катаева К.К., Мылтыкбаева Ж.К., Есеналиев М.З. Результаты укрупненных испытаний промышленных катализаторов в процессе гидрирования бутиндиола-1,4. //«European Journal Of Natural History» – 2012. – №5. – С.14-16.

## References

- 1 Sereda B. Application of activation of substrate by aluminum and copper for increase of adhesive durability of sheetings received in self-propagating high-temperature synthesis conditions 10th international Conference the Science and Technology of Adhesives. Oxford, UK, 2008. P. 437-439.
- 2 Melnikova L.M. Chemical industry abroad [*Himicheskaya promishlennost za rubezhom*], 1984, no 9. P. 57-65.
- 3 Hildebrand E.I., Fasman A.B. Nickel skeleton catalysts in Organic Chemistry [*Skeletnye nikel'evye katalizatory organicheskoy himii*], Almaty: Science, 1982. 136 p.
- 4 Kairbekov ZH.K., Kataeva K.K., Kishibaev K.O., Esenalieva M.Z. The hydrogenation of butynediol-1,4 on the catalyst alloy Ni-Al-Ti [*Gidrirovanie butindiola -1,4 dna katalizatore iz splava Ni-Al-Ti*]. *Vestnik KazNU Ser khim. – KazNU Bulletin. Chem. Ser.* 2008. 1 (49). P. 163-165.
- 5 Kairbekov ZH.K., Kataeva K.K., Myltykbaeva ZH.K., Esenalieva M.Z. The hydrogenation of butynediol-1,4 up to butanediol on nickel skeleton catalyst modified with Ti and Mo [*Gidrirovanie butindiola-1,4 do butandiola na skeletnyh nikel'evykh katalizatorah, modifitsirovannykh Ti i Mo*], *Vestnik KazNU Ser khim. – KazNU Bulletin. Chem. Ser.* 2009. 1 (53). P. 32-34.
- 6 Kairbekov ZH.K., Kataeva K.K., Kishibaev K.O., Esenalieva M.Z. The hydrogenation of butynediol-1,4 in the catalyst alloy Ni-Al-Mo-Cu [*Gidrirovanie butindiola-1,4 na katalizatore iz splava Ni-Al-Mo-Cu*] *Vestnik KazNU Ser khim. – KazNU Bulletin. Chem. Ser* 2009. 2 (54). P. 58-61.
- 7 Kairbekov ZH.K., Kataeva K.K., Myltykbaeva ZH.K., Esenalieva M.Z. Hydrogenation butanediol-1,4 to butanediol-1,4 on Raney nickel catalyst modified with Ti, Mo [*Gidrirovanie butindiola-1,4 do butandiola na skeletnyh nikel'evykh katalizatorah, modifitsirovannykh Ti, Mo*] *Vestnik KazNU Ser khim. – KazNU Bulletin. Chem. Ser* 2009. 1 (53.) P. 32-34.
- 8 Kairbekov ZH.K., Kataeva K.K., Myltykbaeva ZH.K., Esenaliev M.Z. Test Results of enlarged industrial catalysts in the hydrogenation butynediol -1,4 [*Rezultaty ukрупnennykh ispytanykh promyshlennykh katalizatorov v processe gidrirovaniya butindiola -1,4*] *European Journal Of Natural History*, 2012. no 5. P. 14-16.