**Получение преналя из пренола и изопренола методом неокислительного дегидрирования**

Способы получения преналя

В самых распространенных способах получения преналя в качестве сырья используются пренол или изопренол. Например, EP 0881206 описывает превращение этих исходных материалов посредством окислительного дегидрирования с использованием серебряного катализатора в газовой фазе, содержащей кислород. Селективность этого подхода может быть улучшена путем дальнейшего усовершенствования каталитической системы, как описано, например, в WO/2008/037693. Однако для получения достаточных скоростей превращения и селективности необходимо проводить газофазную реакцию при температурах около 360°C, сохраняя при этом короткое время контакта. Это необходимо, с одной стороны, для обеспечения приемлемой реакционной способности, а с другой – для предотвращения реакций разложения чувствительных реагентов и продуктов. Эти условия могут быть выполнены только при использовании дорогостоящего и подверженного ошибкам оборудования высокой сложности.

Кроме того, данный процесс требует высокой концентрации кислорода и повышенного давления (выше 10 бар) для достижения приемлемых скоростей превращения. К тому же, реакция окислительного дегидрирования является сильно экзотермической, что, с учетом реакционной способности продуктов (преналя и изопреналя), в условиях процесса приводит к усилению вторичных реакций и снижению селективности.

Таких проблем можно избежать, проведя прямое дегидрирование в отсутствии кислорода, так как это приводит к значительно меньшему выделению тепла. Например, WO/2008/111282 описывает дегидрирование пренола в преналь с использованием гетерогенных катализаторов - серебра, меди или золота на гидроталците. Недостатком этих катализаторов является то, что высокая основность гидроталцита вызывает вторичные превращения альдегидов, в том числе целевого продукта - преналя. Однако влияние носителя можно снизить, используя более инертные подложки на основе силикагеля.

Научно-технический задел

**Наши разработки**

Компания «УНИСИТ» разработала процесс получения бутадиена из этанола, получены отечественные (Патент № 2656602 от 06.06.2018, "Одностадийный способ получения бутадиена") и международные патенты на разработку. Первой стадией этого процесса является неокислительное дегидрирование этанола до ацетальдегида, которое протекает на металлических Cu, Ag, Au или на оксидах ZnO, CuO. В катализаторе присутствует также кислотный компонент, на котором проходит дальнейшее превращение ацетальдегида в бутадиен.

Технология приготовления катализатора получения бутадиена из этанола полностью разработана и допускает исключение стадии добавления кислотного компонента. Таким образом, при исключении второго компонента мы имеем отработанную технологию получения катализатора неокислительного дегидрирования спиртов в альдегиды.

**Компетенции**

Компания «УНИСИТ» тесно связана с МГУ: ключевые сотрудники компании также являются сотрудниками Лаборатории кинетики и катализа Химическим факультетом МГУ и обладают высокой квалификацией в области гетерогенного катализа.

За последние 10 лет успешно завершены более 20 контрактов с ведущими отечественными и зарубежными компаниями (ОАО "Газпромнефть - Московский НПЗ", ООО "Газпромнефть - КС", ПАО «Роснефть»,  ООО "ХОНЕВЕЛЛ") по исследованию и внедрению широкого круга гетерогенных катализаторов.

Разработан отечественный катализатор олигомеризации нового поколения от стадии НИР до внедрения на производстве. В 2018 году катализатор олигомеризации бутан-бутиленовой фракции КОБ-1 был внедрен на АО "Газпромнефть – МНПЗ

**Оборудование**

Компания имеет доступ к широкому спектру научного оборудования для характеристики гетерогенных систем. Также в распоряжении компании есть парк лабораторных установок для тестирования катализаторов. Производство каталитических установок и другого научного оборудования – важное направление деятельности компании, поэтому при необходимости наше оборудование может быть легко адаптировано под новые задачи.

**Обоснование работ**

Результаты наших исследований по неокислительному дегидрированию этанола указывают на то, что селективность образования целевого альдегида снижается с увеличением конверсии спирта (V.L. Sushkevich, I.I. Ivanova, E. Taarning. Mechanistic study of ethanol dehydrogenation over silica-supported silver. ChemCatChem, 5:2367–2373, 2013.). Поэтому в рамках работы предлагаем провести тестирование нашего катализатора дегидрирования в двух режимах:

1) Максимальная селективность:

Оптимизировать условия, которые обеспечивают селективность по преналю не ниже 90%. Такой режим из-за относительно низкой конверсии предполагает использование рецикла сырья, но максимизирует выход преналя на поданный пренол.

2) Максимальный выход:

Определить условия, которые обеспечивают максимальный выход преналя за один проход.

После оптимизации режимов работы предполагается провести испытания на длительность (не менее 100 часов каждое), чтобы оценить стабильность работы катализатора в выбранных режимах.

**ПРОГРАММА**

проведения лабораторных испытаний катализатора неокислительного дегидрирования спиртов в альдегиды в реакции получения преналя из пренола

Цель работы:

1) Определение основных технологических параметров процесса получения преналя из пренола и показателей работы катализатора неокислительного дегидрирования спиртов в альдегиды;

2) Определение стабильности работы катализатора неокислительного дегидрирования.

Ожидаемый результат:

Технологические параметры процесса неокислительного дегидрирования в двух режимах работы («максимальная селективность» и «максимальный выход») и показатели работы катализатора (конверсия пренола, селективность по преналю, стабильность работы во времени) для оценки перспектив развития данного направления.

План проведения работ:

1) Синтез катализатора неокислительного дегидрирования спиртов в альдегиды;

2) Оптимизация режима работы катализатора (Т, время контакта, соотношение N2/сырье) для получения преналя с селективностью не ниже 90% (режим «максимальная селективность»). Проведение в выбранных условиях испытаний на ресурс длительностью не менее 100 часов;

3) Оптимизация режима работы катализатора (Т, время контакта, соотношение N2/сырье) для получения преналя с максимальным выходом (режим «максимальный выход»). Проведение в выбранных условиях испытаний на ресурс длительностью не менее 100 часов.