

УДК 544.478: 547.313: 661.715.3

Одностадийный синтез пропилена из этилена на катализаторе Pd–Re₂O₇/B₂O₃–Al₂O₃

Е. А. БУЛУЧЕВСКИЙ, М. С. МИХАЙЛОВА, А. В. ЛАВРЕНОВ

*Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)**E-mail: bulu@ihcp.oscsbras.ru*

Аннотация

Исследовано равновесие сорбции палладия из растворов H₂PdCl₄ и Pd(NH₃)₄Cl₂ на носителе B₂O₃–Al₂O₃. Показано, что равновесие сорбции описывается уравнением Лэнгмюра. По результатам тестирования образцов Pd/B₂O₃–Al₂O₃ в процессе олигомеризации установлено, что оптимальное содержание палладия в катализаторе составляет 0,5 мас. %, а оптимальный предшественник палладия – его хлоридный комплекс. Изучены каталитические свойства системы Pd–Re₂O₇/B₂O₃–Al₂O₃ в процессе одностадийного синтеза пропилена из этилена. Показана возможность получения пропилена с выходом 77–83 % от теоретически возможного.

Ключевые слова: сорбция палладия, этилен, пропилен, олигомеризация, метатезис

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время более 60 % пропилен в мире вырабатывается в качестве побочного продукта при производстве этилена в процессах пиролиза различных нефтяных фракций. Основное направление развития процесса пиролиза на современном этапе – переход на более дешевые легкие виды сырья, прежде всего этан, в результате чего доля пропилен в продуктах пиролиза существенно снижается [1]. Вместе с тем, мировой спрос на пропилен неуклонно растет, и его темпы существенно превышают таковые для этилена. В качестве дополнительных источников покрытия дефицита пропилен обычно рассматриваются технологии глубокого каталитического крекинга и дегидрирования пропана. Также актуальна разработка методов получения пропилен из этилена по реакции метатезиса [2].

Практически все современные промышленные технологии синтеза пропилен через метатезис базируются на процессе Triolefins, разработанном фирмой Phillips в 1970-х годах. Данный процесс представляет собой эте-

нолиз бутенов на смеси катализаторов метатезиса (WO₃/SiO₂) и изомеризации бутенов (MgO) и может использоваться для производства пропилен из этилена в комбинации с процессом получения бутенов путем димеризации этилена [2].

Идея осуществления реакций димеризации этилена, изомеризации бутена-1 в бутены-2 и метатезиса бутенов-2 с этиленом с получением пропилен на одном катализаторе по схеме 1 не имеет принципиальных термодинамических ограничений и известна с 1972 г. [3]. В то же время процесс одностадийного синтеза пропилен не только не реализован в промышленности, но и слабо освещен в научной периодической литературе. В патентных источниках [3–6] в качестве катализаторов данного процесса предлагаются биметаллические системы, содержащие Ni [3] или Pd [4], которые отвечают за процесс олигомеризации этилена, а также MoO₃ [3], WO₃ [4] или Re₂O₇ [5], на которых протекают реакции метатезиса. Носителем для таких катализаторов обычно служит γ-оксид алюминия, на поверхности которого бутены-1 подвергаются изомеризации в бутены-2. Также известно, что мо-

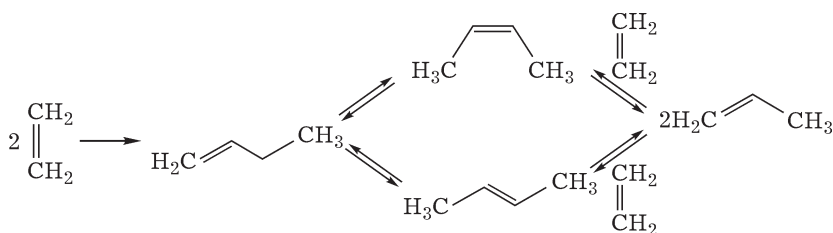


Схема 1.

дифицирование носителя анионами неорганических кислот, например F^- [5] или WO_4^{2-} [6], может приводить к значительному повышению активности катализатора.

В качестве носителя для эффективного катализатора одностадийного синтеза пропилена из этилена нами предложено использовать оксид алюминия, модифицированный анионами BO_3^{3-} [7]. В работе [8] показано, что в этом случае на поверхности образуются прочно связанные с ней каталитически активные формы никеля, обеспечивающие системе $NiO-Re_2O_7/B_2O_3-Al_2O_3$ преимущества над другими катализаторами за счет высокой скорости образования бутенов на стадии олигомеризации. В данной работе алюмообратный носитель использован для приготовления системы $PdO-Re_2O_7/B_2O_3-Al_2O_3$.

Цель работы – исследование влияния природы предшественника палладия и содержания металла в системе $PdO-Re_2O_7/B_2O_3-Al_2O_3$ на ее каталитические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Носитель $B_2O_3-Al_2O_3$ с содержанием оксида бора 20 мас. % готовили по методике, описанной в [8]. Изотермы сорбции палладия из растворов H_2PdCl_4 и $Pd(NH_3)_4Cl_2$ на носителе определяли методом отдельных навесок при $pH \approx 1$ и $pH \approx 9$ соответственно. Содержание палладия в растворах анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии (прибор АА-6300 Shimadzu). Величину сорбции рассчитывали по разности концентраций палладия в растворе до и после установления равновесия. Время, необходимое для установления сорбционного равновесия, определено в отдельном эксперименте и составило 2 ч.

Палладий и рений вводили в катализатор последовательно. Введение палладия осуществляли сорбционным методом, а содержание металла варьировали путем изменения концентраций растворов хлоридного и аминного предшественников в соответствии с данными о равновесии сорбции. Рений в количестве 5.0 мас. % наносили методом пропитки раствором $HReO_4$ по влагоемкости. После нанесения каждого из компонентов катализатор высушивали при $150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч и прокаливали при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 16 ч. Образец сравнения $NiO-Re_2O_7/B_2O_3-Al_2O_3$ синтезировали аналогичным способом, NiO в количестве 2 мас. % вводили сорбцией из раствора нитрата никеля.

Испытания катализаторов проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Олигомеризацию этилена на образцах $PdO/B_2O_3-Al_2O_3$ исследовали при температурах 100 и $200\text{ }^\circ\text{C}$, давлении 1.0 МПа и массовой скорости подачи этилена 1 ч^{-1} . Сырье для испытаний представляло собой смесь этилена (30 мас. %) с метаном. Процесс получения пропилена из этилена на катализаторе $PdO-Re_2O_7/B_2O_3-Al_2O_3$ осуществляли при температурах 40 и $80\text{ }^\circ\text{C}$, давлении 0.1 и 1.0 МПа и массовых скоростях подачи сырья, равных 0.3 и 0.5 ч^{-1} (в качестве сырья использовали хроматографически чистый этилен). Состав продуктов анализировали в режиме on line на хроматографе “Цвет-800” с капиллярной колонкой DB-1 (НЖФ – полиметилсилоксан) и пламенно-ионизационным детектором.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбция палладия на носителе $B_2O_3-Al_2O_3$ наблюдалась для как для анионного ($[PdCl_4]^{2-}$), так и для катионного ($[Pd(NH_3)_4]^{2+}$) комплексов палладия. С учетом pH растворов пред-

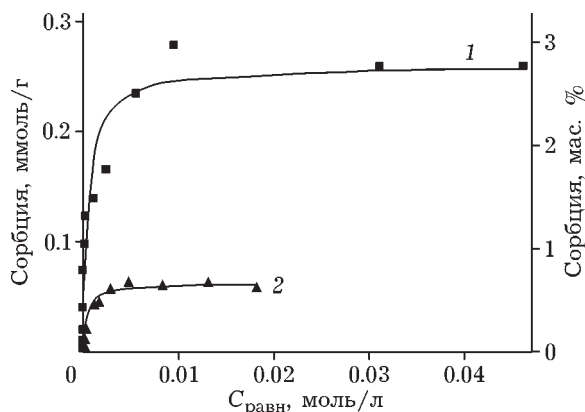


Рис. 1. Изотермы сорбции палладия из растворов H_2PdCl_4 (1) и $Pd(NH_3)_4Cl_2$ (2). Точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимация уравнением Лэнгмюра.

шественников, в обоих случаях поверхность носителя и ион предшественника имеют разноименные заряды, вследствие чего наиболее вероятен электростатический механизм их взаимодействия с поверхностью носителя. Изотермы сорбции для обоих предшественников (рис. 1) удовлетворительно описываются уравнением Лэнгмюра. Максимальные значения сорбции достигаются при равновесной концентрации палладия в растворах, примерно равной 0.006 моль/л, и составляют 0.26 и 0.06 ммоль/г в случае использования хлорида палладия и аминного комплекса соответственно.

Для определения оптимального типа предшественника палладия и его содержания в катализаторе образцы $PdO/V_2O_3-Al_2O_3$, не содержащие в своем составе рения, испытаны в процессе олигомеризации этилена. Ус-

тановлено, что в случае чистого носителя $V_2O_3-Al_2O_3$ процесс олигомеризации практически не протекает. Степень превращения этилена на нем составляет около 3 % при 100 °С и не превышает 5 % при 200 °С. Введение палладия в катализатор в количестве 0.1 мас. % позволяет повысить степень превращения этилена при 100 °С до 35 % при нанесении металла из хлоридного предшественника и до 23 % – из аминного (табл. 1). Максимальную конверсию этилена, как при 100, так и при 200 °С, независимо от типа предшественника активного компонента, обеспечивают образцы, содержащие 0.5 мас. % палладия. Повышение содержания палладия до 1 мас. % (введение такой доли палладия сорбционным методом возможно только из раствора его хлоридного комплекса, см. рис. 1) приводит к снижению активности катализатора. По-видимому, это обусловлено снижением дисперсности металла и, как следствие, более легким восстановлением его до неактивного в процессе олигомеризации нульвалентного состояния превращаемым субстратом.

Природа предшественника оказывает влияние на активность полученных катализаторов. Как видно из данных табл. 1, при одинаковом содержании металла образцы, синтезированные из хлоридного комплекса палладия, обеспечивают несколько более высокую конверсию этилена по сравнению с синтезированными из аммиакатного предшественника. Возможными причинами этого могут быть менее прочная сорбция аминного комплекса на но-

ТАБЛИЦА 1

Показатели процесса олигомеризации бутенов на катализаторе $PdO/V_2O_3-Al_2O_3$ с различным содержанием палладия

Предшественники	Массовая доля Pd, %	T = 100 °C		T = 200 °C	
		X, %	S, %	X, %	S, %
H_2PdCl_4	0.1	35	91	48	60
	0.5	33	94	79	71
	1.0	20	89	43	80
	2.0	12	85	28	83
$Pd(NH_3)_4Cl_2$	0.1	23	96	57	66
	0.2	33	96	69	73
	0.5	34	93	79	71
	0.7	30	96	79	72

Примечание. Здесь и в табл. 2: X – степень превращения этилена, S – селективность процесса по бутенам.

ТАБЛИЦА 2

Показатели процесса синтеза пропилена из этилена при 40 и 80 °С, массовой скорости подачи этилена 0.5 ч⁻¹ и давлении 0.1 МПа

Предшественники	Массовая доля Pd или Ni, %	T = 40 °С		T = 80 °С	
		X, %	Y, %	X, %	Y, %
H ₂ PdCl ₄	0.1	5.8	5.5	15	10
	0.5	9.3	8.5	22	16
Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂	0.1	7.1	6.7	10	6.9
	0.5	14	13	16	11
Ni(NO ₃) ₂	2.0	5.2	4.9	5.8	5.1

Примечания. 1. Обозн. см. табл. 1. 2. Y – выход пропилена.

сителе по сравнению с хлоридным, а также частичное восстановление палладия аммиаком в процессе термообработки образцов, полученных из аминного комплекса палладия.

В качестве оптимального для получения катализатора синтеза пропилена из этилена PdO–Re₂O₇/B₂O₃–Al₂O₃ выбран интервал содержаний палладия в катализаторе 0.1–0.5 мас. %. Образцы, содержащие 5 мас. % рения (в виде Re₂O₇) и по 0.1 и 0.5 мас. % Pd, нанесенного из обоих типов предшественников, испытаны в процессе превращения этилена в пропилен при давлении 0.1 МПа, массовой скорости подачи сырья 0.5 ч⁻¹ и температурах 40 и 80 °С. Определенные значения степени превращения этилена (X, %) и выхо-

да пропилена (Y, %) на различных катализаторах приведены в табл. 2. Как видно, используемые условия испытаний позволяют дифференцировать образцы по их активности, мерой которой в данном случае служит степень превращения этилена. Катализаторы с содержанием палладия даже 0.1 мас. %, независимо от типа предшественника, обеспечивают более высокую степень конверсии по сравнению с никельсодержащим образцом сравнения. Среди образцов, приготовленных из предшественников одного типа, как и в процессе олигомеризации этилена, более активными оказываются образцы с содержанием палладия 0.5 мас. %, а внутри серии с одинаковым содержанием металла проявляется влияние природы

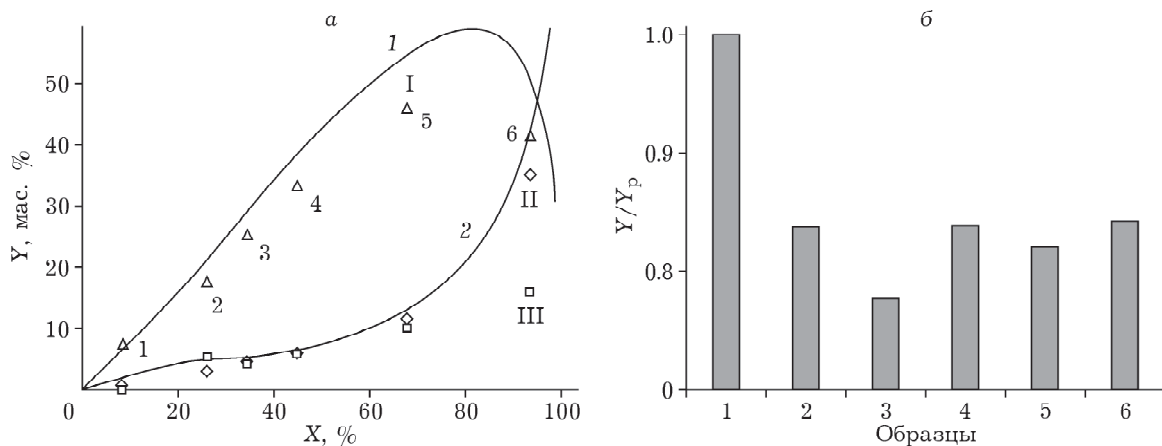


Рис. 2. Результаты испытаний катализаторов PdO–Re₂O₇/B₂O₃–Al₂O₃ и NiO–Re₂O₇/B₂O₃–Al₂O₃ в процессе синтеза пропилена из этилена в различных условиях: а – зависимость выхода продуктов от степени превращения этилена (I – пропилен, II – бутены, III – углеводороды C₅₊); 1, 2 – равновесный выход пропилена и бутенов соответственно; б – влияние природы катализатора и условий проведения процесса на отношение наблюдаемого выхода пропилена к равновесному (Y/Y_p); 1, 4 – образец NiO–Re₂O₇/B₂O₃–Al₂O₃; 2, 5 – образец PdO–Re₂O₇/B₂O₃–Al₂O₃ (аминный предшественник Pd); 3, 6 – образец PdO–Re₂O₇/B₂O₃–Al₂O₃ (хлоридный предшественник Pd); условия процесса: 1–3 – T = 80 °С, P = 0.1 МПа, скорость подачи этилена 0.3 ч⁻¹; 4–6 – T = 80 °С, P = 1.0 МПа, скорость подачи этилена 0.5 ч⁻¹.

предшественника. Для обоих используемых значений содержаний металла большую активность проявляют образцы, синтезированные из хлоридного комплекса палладия.

Повышение конверсии этилена и выхода пропилена возможно за счет изменения параметров процесса – нагрузки по сырью и давления. Результаты испытаний катализаторов $\text{PdO}-\text{Re}_2\text{O}_7/\text{V}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiO}-\text{Re}_2\text{O}_7/\text{V}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ в условиях сниженной до 0.3 ч^{-1} массовой скорости подачи этилена (при давлении 0.1 МПа) и в условиях повышенного до 1.0 МПа давления (при массовой скорости подачи этилена 0.5 ч^{-1}) представлены на рис. 2, а. Здесь же приведены расчетные зависимости равновесного выхода пропилена и бутенов по реакции метатезиса (Y_p) от степени превращения этилена. Видно, что наблюдаемый выход пропилена при степенях превращения этилена, превышающих 20 %, оказался несколько ниже равновесного. Соотношение наблюдаемого и равновесного выходов пропилена (Y/Y_p), которое в данном случае служит показателем селективности процесса, практически не зависит от конверсии сырья и составляет 0.77–0.83 (см. рис. 2, б).

Помимо целевых продуктов процесса – пропилена и бутенов – в системе в значительных количествах образуются углеводороды C_{5+} . Их появление может быть обусловлено протеканием олигомеризации этилена и алкенов C_{3+} , а также кросс-метатезиса алкенов C_{5+} и, скорее всего, связано со снижением скорости реакций этенолиза олигомеров этилена. Последнее, в свою очередь, можно объяснить образованием на поверхности катализатора пленки жидких олигомеров этилена, в результате чего доступ этого реагента, обладающего ограниченной растворимостью в жидких углеводородах, к поверхности катализатора затрудняется, а его локальная концентрация вблизи поверхности снижается.

Исходя из данных термодинамических расчетов (см. рис. 2, а, кривая 1), оптимальная

степень превращения этилена, обеспечивающая наибольший выход пропилена (58 %), должна составлять 80 %. Максимальный выход пропилена (46 мас. %), зарегистрированный в ходе испытаний, достигнут на палладийсодержащем образце, приготовленном с использованием аминного предшественника Pd при степени превращения этилена 68 %. Более активный образец, приготовленный из H_2PdCl_4 , в тех же условиях позволил достичь степени превращения 93 %, превышающей оптимальное значение. Выход пропилена при этом составил 42 %, что соответствует соотношению $Y/Y_p = 0.83$. С учетом того, что селективность процесса в исследуемом интервале условий значительно не изменяется, можно прогнозировать, что при оптимальной степени превращения этилена (80 %) выход пропилена должен составить 49 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе показана возможность одностадийного синтеза пропилена из этилена с селективностью 0.77–0.83, предложен эффективный катализатор $\text{PdO}-\text{Re}_2\text{O}_7/\text{V}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ для осуществления этого процесса, подобраны оптимальный предшественник и содержание палладия для его синтеза. Достигнутые в ходе лабораторных испытаний показатели приемлемы для реализации промышленного процесса синтеза пропилена из этилена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Plotkin J. S. // Catal. Today. 2005. Vol. 106. P. 10–14.
- 2 Mol J. C. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2004. Vol. 213. P. 39–45.
- 3 Пат. 3689589 США, 1972.
- 4 Пат. 3728415 США, 1973.
- 5 Пат. 2292951 РФ, 2007.
- 6 Пат. 2370314 РФ, 2009.
- 7 Пат. 2427421 РФ, 2010.
- 8 Лавренов А. В., Булучевский Е. А., Моисеенко М. А., Дроздов В. А., Арбузов А. Б., Гуляева Т. И., Лихолобов В. А., Дуплякин В. К. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51, № 3. С. 423–428.