

УДК 544.3: 544.478: 544.42: 547.313: 66.011

Одностадийное получение пропилена из этилена на катализаторе $\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$. Термодинамический анализ и кинетическая модель процесса

Е. А. БУЛУЧЕВСКИЙ, А. В. ЛАВРЕНОВ, Л. Ф. САЙФУЛИНА

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

Аннотация

На основе термодинамических расчетов показано, что получение пропилена из этилена с промежуточным образованием *n*-бутенов в равновесных условиях наиболее вероятно в интервале температур 450–550 °С с выходом пропилена до 50 мас. %. В случае кинетического контроля димеризации этилена в бутен-1 теоретически возможно достижение выхода пропилена на уровне 60 мас. % при низких температурах (40–60 °С) и степени превращения этилена примерно 80 %. Для катализатора $\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ построена кинетическая модель процесса, адекватно описывающая показатели процесса в интервале температур 40–120 °С при степени превращения этилена до 30 % и выходе пропилена до 25 мас. %.

Ключевые слова: этилен, пропилен, димеризация, изомеризация, метатезис

ВВЕДЕНИЕ

Развитие мировой нефтехимической промышленности в последние десятилетия характеризуется значительным ростом доли пропилена и снижением доли этилена в сырьевой базе. Растущий спрос на пропилен уже не может быть удовлетворен за счет увеличения мощностей традиционных технологий пиролиза углеводородного сырья, что побуждает исследователей к активной разработке новых процессов, ориентированных на выработку пропилена. К ним относятся глубокий каталитический крекинг, дегидрирование пропана, синтез алкенов из метанола (МТО) и др. [1]. В этом ряду следует выделить технологии, основанные на реакциях метатезиса алкенов, сырьем для которых служит исключительно этилен. Перспективность таких процессов связана с возможностью масштабного получения этилена из компонентов природного газа путем пиролиза этана [1] или окислительной димеризации метана [2].

Большинство действующих в настоящее время производств, вырабатывающих пропилен с использованием реакции метатезиса, базируются на технологии ОСТ (Olefins Conversion Technology) компании Lummus Technology Inc. (США) [3]. В основе этой технологии лежит метатезис этилена и бутенов-2 на смеси катализаторов MgO (для изомеризации бутена-1 в бутены-2) и WO_3/SiO_2 (для метатезиса этилена и бутена-2) при температурах выше 260 °С и давлении 3.0–3.5 МПа. Данный способ позволяет получать пропилен с селективностью до 90 % при степени превращения бутенов, примерно равной 60 %.

Альтернативной технологией получения пропилена с применением метатезиса служит процесс Meta-4 (лицензиар – фирма Axens). Процесс проводят в жидкой фазе на неподвижном или движущемся слое катализатора $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ при 25–75 °С. Промышленные инсталляции данного процесса пока неизвестны.

Технология получения пропилена с использованием в качестве сырья только этилена

реализована фирмой Lyondell Petrochemical Co. (США). Она представляет собой комбинацию процессов димеризации этилена на гомогенном никельсодержащем катализаторе и метатезиса алкенов по технологии ОСТ [3].

Анализ периодической и патентной литературы показывает, что разработка одностадийных процессов получения пропилена из этилена в настоящее время находится на стадии исследований, направленных на поиск эффективного катализатора. Количество каталитических систем, рассмотренных применительно к данному процессу, исчисляется десятками, но условно их можно разделить на два типа. Катализаторы первого типа представляют собой кислотные системы и позволяют проводить процесс при температурах 450–550 °С. К их числу относятся цеолиты β , ZSM-5, а также системы на основе кремний-алюмофосфатов (SAPO) или мезопористых молекулярных сит (MCM), как в чистом виде, так и с добавками никеля [4, 5].

Действие катализаторов второго типа основано на последовательном осуществлении на их поверхности стадий димеризации этилена, изомеризации образующегося бутена-1 в бутены-2 и их метатезиса с этиленом. Эти системы, как правило, активны при температурах до 300 °С и представляют собой соединения переходных металлов, нанесенные на оксид алюминия. Реакции димеризации этилена и метатезиса могут протекать на одном активном компоненте (например, в случае использования $\text{Mo}(\text{CO})_6$ [6] или гидрида вольфрама [7]) и на различных компонентах, закрепленных на одном носителе: $\text{NiO}-\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiO}-\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [8], $\text{PdO}-\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [9], $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{F}^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ [10].

Ранее нами было показано [11], что система $\text{NiO}/\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ может служить эффективным катализатором низкотемпературной олигомеризации этилена. С другой стороны, известно [12], что использование алюмообратного носителя для ренийоксидного катализатора метатезиса существенно повышает его активность.

Исходя из этого в качестве перспективного низкотемпературного катализатора для одностадийного получения пропилена из этилена нами выбрана система $\text{NiO}-\text{Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$. В рамках данной работы проведен термодинамический анализ процесса получения

пропилена из этилена, разработано математическое описание процесса и исследована его кинетика на указанном катализаторе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Носителем для катализатора синтеза пропилена из этилена служил боратсодержащий оксид алюминия, который получали путем смешения псевдобемита промышленного производства (ЗАО “Промышленные катализаторы”, Рязань) с водным раствором ортоборной кислоты квалификации “х. ч.” (ООО “Омскреактив”) при 90 °С. Полученную пульпу упаривали до состояния густой пасты, высушивали при 150 °С и прокаливали при 550 °С. Номинальное содержание оксида бора в носителе составляло 20 мас. %. Введение оксидов никеля и рения осуществляли путем пропитки фракции носителя с размером зерна 0.1–0.5 мм водным раствором, содержащим нитрат никеля и рениевую кислоту. После пропитки образцы высушивали при 120 °С и прокаливали при 550 °С. Номинальное содержание NiO и Re_2O_7 в готовом катализаторе составляло 5 и 10 мас. % соответственно.

Процесс превращения этилена в пропилен проводили в изотермическом проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Образец катализатора загружали в реактор в виде фракции с размером зерна 0.1–0.5 мм в количестве 1.25–20.0 г и перед началом испытаний активировали в токе сухого воздуха при 550 °С в течение 1 ч. В качестве сырья использовали этилен с чистотой 99.95 мас. %. Эксперименты проводили при атмосферном давлении, температурах 40, 60, 80, 100 и 120 °С, массовых скоростях подачи этилена w , равных 0.3, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 ч⁻¹.

Углеводородные составы продуктовых смесей, образующихся в результате превращения этилена, анализировали в режиме on line на газовом хроматографе “Цвет-800” с капиллярной колонкой HP Pona и пламенно-ионизационным детектором. Состав продуктов определяли методом нормализации.

Степень превращения этилена X и выход продукта Y рассчитывали обычным способом, исходя из состава продуктов процесса.

Расчет равновесных составов смеси этилен – пропилен – бутены проводили методом минимизации энергии Гиббса [11]. Расчет равновесия реакций позиционной изомеризации бутенов и метатезиса в низкотемпературной области (до 200 °С) осуществляли методом химической переменной [11]. Для расчетов использовали справочные данные о термодинамических свойствах индивидуальных соединений [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет равновесных составов системы этилен – пропилен – бутены при атмосферном давлении для диапазона температур 40–700 °С показал (рис. 1), что в низкотемпературной области в системе преобладают реакции димеризации этилена, которые можно считать необратимыми вплоть до 200 °С.

Видно, что равновесное содержание пропилена в реакционной смеси W в этой температурной области не превышает 5–7 мас. %. Для образования пропилена с термодинамической точки зрения наиболее благоприятен температурный интервал от 450 до 550 °С, в котором традиционно осуществляется получение пропилена через реакцию крекинга углеводородов C_{4+} . В этом диапазоне температур равновесное содержание пропилена в продуктах достигает 50 мас. %, однако в реальных условиях селективность образования пропилена существенно ниже, поскольку процесс сопровождается реакциями перераспределения водоро-

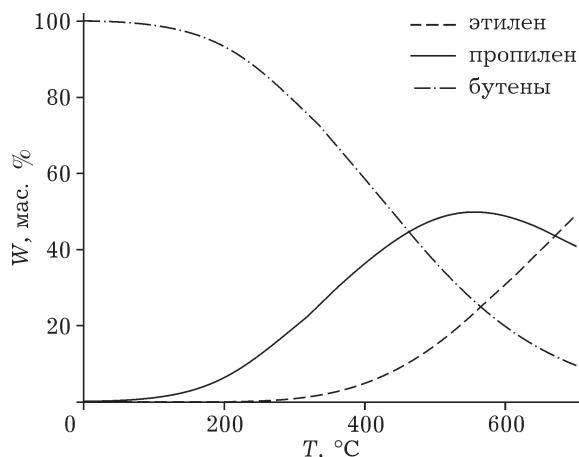


Рис. 1. Равновесные составы смесей этилен – пропилен – бутены, которые могут образовываться из этилена при температурах 40–700 °С и давлении 100 кПа.

да, а также нежелательной в данном случае скелетной изомеризацией бутенов [5].

Тем не менее известно [12], что реакции этенолиза β -олефинов могут протекать при низких температурах с высоким выходом – 60–70 %. Таким образом, получение пропилена путем реализации на одном контакте последовательных реакций димеризации этилена, изомеризации образующегося бутена-1 в бутены-2 и метатезиса бутенов-2 с этиленом возможно в условиях, когда в реакционной смеси находятся сопоставимые (в идеальном случае – эквимольные) количества бутенов-2 и этилена. На практике это означает, что используемый катализатор должен обеспечивать гораздо большую скорость протекания реакций позиционной изомеризации буте-

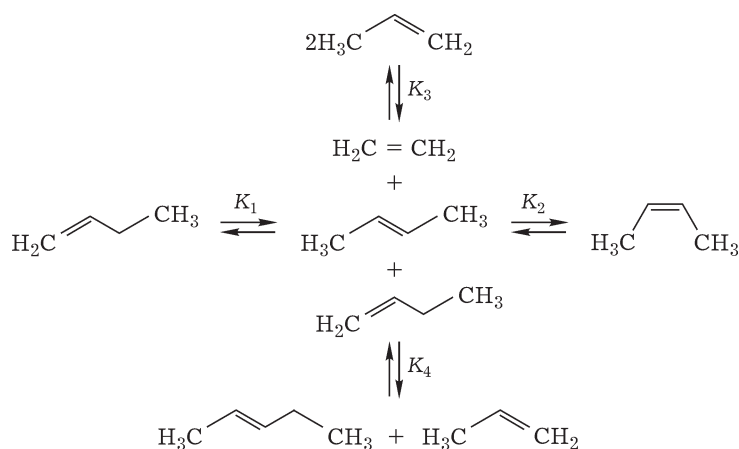


Рис. 2. Схема реакций для процесса получения пропилена из этилена.

ТАБЛИЦА 1

Константы равновесия реакций K (см. рис. 2)

K	Температура, °C				
	40	60	80	100	120
K_1	23.18	18.01	14.40	11.79	9.85
K_2	0.34	0.37	0.39	0.42	0.44
K_3	9.82	9.68	9.56	9.45	9.35
K_4	0.49	0.84	1.18	1.13	1.01

нов и метатезиса бутенов-2 с этиленом по сравнению со скоростью олигомеризации этилена.

Для расчета теоретического выхода пропилена в таком процессе полагалось, что реакция олигомеризации протекает необратимо, а ее единственный продукт – бутен-1. В качестве исходных компонентов системы заданы этилен и бутен-1, а протекание необратимой реакции олигомеризации этилена учитывалось путем варьирования начального соотношения этих компонентов. Согласно схеме превращения (рис. 2), равновесный состав системы рассчитывался с учетом протекания

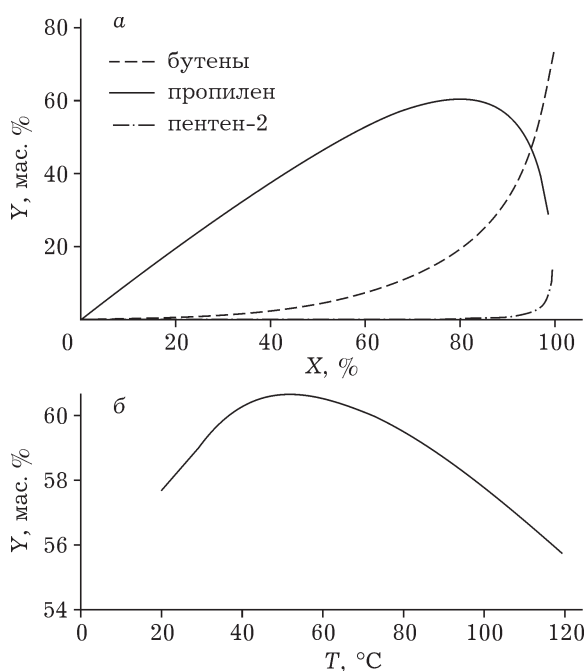


Рис. 3. Теоретически возможные значения выхода продуктов превращения этилена Y в условиях кинетического контроля димеризации этилена в бутен-1: а – выход продуктов в зависимости от степени превращения этилена X при температуре 60 °C и давлении 100 кПа; б – выход пропилена в зависимости от температуры процесса.

реакций изомеризации бутена-1 в *цис*- и *транс*-бутены-2, метатезиса бутенов-2 с этиленом, а также побочной реакции кросс-метатезиса бутена-1 и бутенов-2 с образованием *транс*-пентена-2 и пропилена. Расчетная степень превращения этилена определялась исходя из того, что все продукты этой смеси образовались из этилена по формуле

$$X = 100 - W_p(C_2) \quad (1)$$

где $W_p(C_2)$ – массовая доля этилена в равновесной смеси, %. Выход пропилена Y принимался равным массовой доле пропилена в равновесной смеси. Используемые в расчете константы равновесия K_1 – K_4 (см. рис. 2) представлены в табл. 1.

На рис. 3, а приведена расчетная зависимость выхода пропилена от степени превращения этилена при 60 °C. Видно, что максимальный выход пропилена может быть получен при степени превращения этилена примерно 80 %, а это соответствует эквимолярному содержанию этилена и бутенов-2 в реакционной смеси. При более высоких значениях степени превращения выход пропилена резко снижается, а доля продуктов димеризации и кросс-метатезиса в продуктах реакции возрастает. При этом возможное влияние кросс-метатезиса бутенов начинает проявляться лишь при степени превращения этилена более 90 %.

Полученная расчетная зависимость равновесного выхода пропилена от температуры (см. рис. 3, б) имеет широкий максимум в области от 40 до 60 °C. Максимальный равновесный выход пропилена в данном интервале состав-

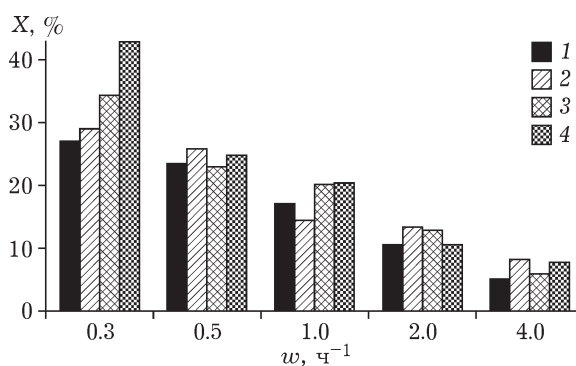


Рис. 4. Зависимость степени превращения этилена X от температуры на катализаторе NiO–Re₂O₇/B₂O₃–Al₂O₃ при различных значениях массовой скорости подачи этилена w . Температура, °C: 40 (1), 60 (2), 80 (3), 120 (4).

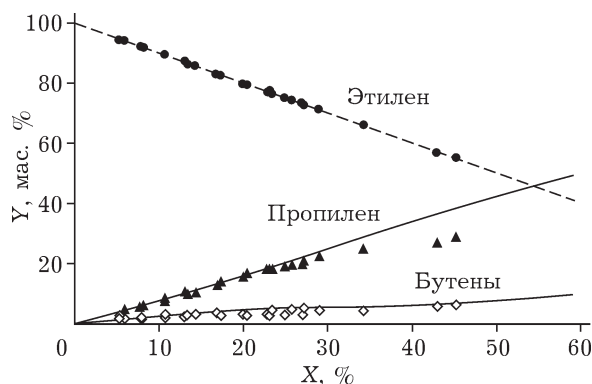


Рис. 5. Выходы пропилена и бутенов на катализаторе $\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от степени превращения этилена: точки – эксперимент, линии – расчет.

ляет 60–61 мас. %. Таким образом, температурный диапазон 40–60 °С следует считать оптимальным для процесса одностадийного синтеза пропилена из этилена с точки зрения термодинамики.

Экспериментальная зависимость степени превращения этилена от массовой скорости подачи этилена представлена на рис. 4. Видно, что система $\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволяет осуществлять одностадийное превращение этилена в пропилен, обеспечивая степень превращения этилена от 6 ($w = 4 \text{ ч}^{-1}$) до 40 % ($w = 0.3 \text{ ч}^{-1}$).

Сопоставление экспериментальной и расчетной зависимостей выходов пропилена и бутенов от степени превращения этилена (рис. 5) показало, что полученный в ходе экспериментов состав продуктовой смеси близок к расчетному при небольших степенях превращения этилена. Отсюда следует, что на исследуемом катализаторе $\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ действительно реализуется схема превращения этилена в пропилен, которая лимитирована стадией олигомеризации этилена, а процессы позиционной изомеризации бутенов и метатезиса протекают до состояния равновесия.

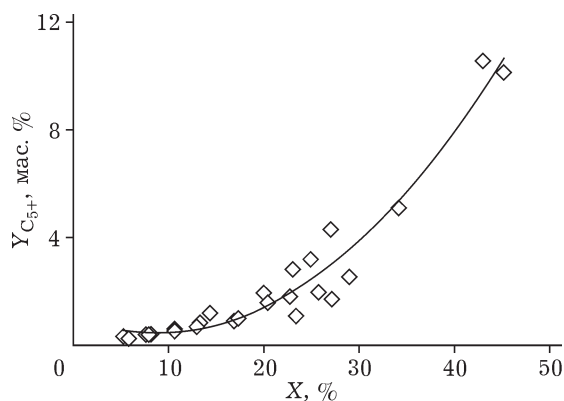


Рис. 6. Выход углеводородов C_{5+} в зависимости от степени превращения этилена на катализаторе $\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

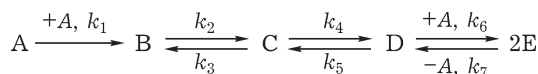


Рис. 7. Кинетическая схема превращения компонентов в процессе одностадийного получения пропилена из этилена (A – этилен, B – бутен-1, C – *транс*-бутен-2, D – *цис*-бутен-2, E – пропилен; k_i – константы скорости реакций).

дуюмом катализаторе $\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ действительно реализуется схема превращения этилена в пропилен, которая лимитирована стадией олигомеризации этилена, а процессы позиционной изомеризации бутенов и метатезиса протекают до состояния равновесия.

Однако при возрастании степени превращения этилена определенные экспериментально значения выхода пропилена могут отклоняться от расчетных. Это связано со значительным увеличением доли углеводородов C_{5+} в продуктах процесса при степени превращения этилена более 30 % (рис. 6). Очевидно, что эти продукты образуются в результате протекания вторичных олигомеризационных превращений пропилена и бутенов на кислотных центрах катализатора. Высокий выход продуктов олигомеризации может быть обусловлен капиллярной конденсацией образующихся алкенов C_{5+} , которая приводит к снижению скорости диффузии этилена к поверхности катализатора и торможению процессов метатезиса в условиях локального дефицита этилена.

Для описания процесса одностадийного синтеза пропилена из этилена на лабораторной установке использована модель изотермического реактора идеального вытеснения. В соответствии со схемой превращения этилена (рис. 7), уравнения материального баланса записаны следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{d\tau} = -2k_1C_A - k_6AC - k_8C_A C_D + k_7C_E^2 \\ \frac{dC_B}{d\tau} = k_1C_A - k_2C_B + k_3C_C \\ \frac{dC_C}{d\tau} = k_2C_B - k_3C_C - k_4C_C + k_5C_D \\ \frac{dC_D}{d\tau} = k_4C_C - k_5C_D - k_6C_A C_D + k_7C_E^2 \\ \frac{dC_E}{d\tau} = 2(k_6C_A C_C - k_7E^2) \end{cases} \quad (2)$$

ТАБЛИЦА 2

Наблюдаемые значения константы скорости димеризации этилена k_1

τ , с	Температура, °C				
	40	60	80	100	120
19.5	0.007	0.007	0.010	0.017	0.017
11.7	0.009	0.011	0.010	0.013	0.012
5.8	0.013	0.011	0.017	0.021	0.019
2.9	0.016	0.020	0.021	0.030	0.019
1.5	0.015	0.025	0.019	0.026	0.028

где C_A , C_B , C_C , C_D и C_E – концентрации этилена, бутена-1, *транс*- и *цис*-бутена 2 и пропилена соответственно; τ – время контакта. При составлении уравнений модели в соответствии с данными [14] считалось, что реакция димеризации имеет первый порядок по этилену. Также учитывалось, что процессы позиционной изомеризации бутенов и метатезиса обратимы и константы скоростей k_i прямой и обратной реакций для них связаны через константы равновесия K_i соотношениями $K_1 = k_2/k_3$, $K_2 = k_4/k_5$, $K_3 = k_6/k_7$ (3) Значения констант равновесия приведены в табл. 1.

Экспериментально определенный состав продуктов превращения этилена на катализаторе NiO-Re₂O₇/B₂O₃-Al₂O₃ близок к расчетному при степенях превращения этилена 30 % и менее (см. рис. 5). По этой причине при решении уравнений данной модели считалось, что реакции изомеризации и метатезиса протекают гораздо быстрее, нежели димеризация этилена, а следовательно, общая скорость процесса определяется скоростью превращения этилена в бутен-1. Для определения параметров данной кинетической модели достаточно определить одну константу скорости – k_1 , задав значения k_2 – k_7 заведомо большими, чем k_1 . При решении системы уравнений (2) значения констант скоростей k_2 , k_4 и k_6 (с учетом соотношений (3)) заданы равными 10^2 , что приблизительно на три порядка больше искомой константы k_1 .

Расчет показал, что найденные значения константы скорости (табл. 2) существенно зависят от времени контакта, а именно уменьшаются с ростом величины τ . К аналогичным результатам привела обработка эксперимен-

тальных данных в предположении порядков по этилену, равных 2, 3 и 1/2.

Для поиска “средних” значений наблюдаемой константы скорости в данном интервале значений времени контакта мы воспользовались следующим приемом. Исходя из материального баланса системы, для каждой экспериментальной точки найдена степень превращения этилена по реакции димеризации на первой стадии процесса X_1 :

$$X_1 = 100 - W_{C_2} - 2/3W_{C_3} \quad (4)$$

где W_{C_2} и W_{C_3} – содержание соответствующих углеводородов в продуктовой смеси. Это выражение справедливо в области значений степени превращения этилена 30 % и менее, где выход углеводородов C_{5+} невысокий.

Поскольку кинетика олигомеризации этилена на катализаторе NiO/B₂O₃-Al₂O₃ описывается уравнением формальной кинетики первого порядка по этилену [14], константы скорости для различных значений температуры и времени контакта определены по уравнению

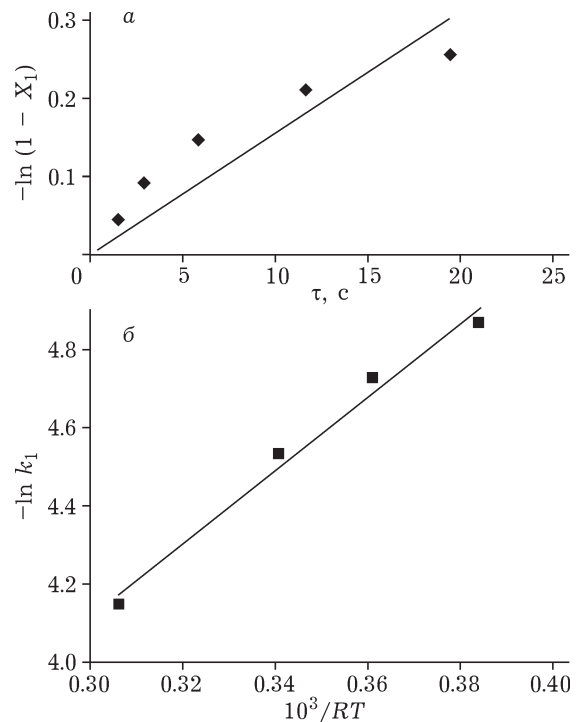


Рис. 8. Результаты определения константы скорости реакции димеризации этилена в бутен-1 на катализаторе NiO-Re₂O₇/B₂O₃-Al₂O₃: а – линейризованная кинетическая зависимость в предположении первого порядка реакции для 40 °C; б – линейризованная температурная зависимость константы скорости.

$$\tau = - \int_0^x \frac{1}{rdX_1} = -1/2k_1 \ln(1 - X_1) \quad (5)$$

Для этого логарифмические зависимости $\ln(1 - X_1) = f(\tau)$ аппроксимированы прямыми по методу наименьших квадратов (рис. 8, а). Определенные по тангенсу угла наклона этих прямых константы скорости для 40, 60, 80 и 120 °С составили 0.15, 0.18, 0.22 и 0.32 с⁻¹ соответственно. Найденные значения удовлетворительно ложатся на одну прямую в координатах уравнения Аррениуса $-\ln k = f(1000/RT)$ (см. рис. 8, б). Вычисленная из этой зависимости величина наблюдаемой энергии активации первой стадии процесса – реакции димеризации этилена – составила 9.3 кДж/моль. Столь низкие значения энергии активации типичны для процессов, скорость которых определяется диффузией в жидкой фазе. Это подтверждает сделанное предположение о диффузионном торможении реакций метатезиса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании термодинамических расчетов процесса одностадийного получения пропилена из этилена с промежуточным образованием бутенов показано, что максимально возможный выход пропилена составляет 50 мас. % и достигается при температуре примерно 500 °С.

2. Показано, что одностадийное получение пропилена путем осуществления на одном катализаторе процессов олигомеризации этилена, позиционной изомеризации бутена-1 в бутены-2 и метатезиса бутенов-2 с этиленом, при температурах 40–120 °С возможно только при кинетическом контроле стадии олигомеризации этилена. При этом теоретически возможно достичь выхода пропилена в

процессе на уровне 60 мас. % при степени превращения этилена примерно 80 %.

3. Экспериментально продемонстрирована возможность одностадийного получения пропилена из этилена на катализаторе NiO–Re₂O₇/B₂O₃–Al₂O₃ при температурах 40–120 °С. Показано, что данный катализатор может обеспечивать степень превращения этилена до 40 % и выход пропилена свыше 30 мас. %.

4. Разработана математическая модель одностадийного превращения этилена в пропилен на катализаторе NiO–Re₂O₇/B₂O₃–Al₂O₃. Показано, что модель адекватно описывает экспериментальные данные при значениях степени превращения этилена до 30 % и выхода пропилена до 25 мас. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Plotkin J. S. // Catal. Today. 2005. Vol. 106. P. 10–14.
- Suzuki Sh., Sasaki T., Kojima T., Takashi K. // Energy Fuels. 1996. No. 10. P. 531–536.
- Mol J. C. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2004. Vol. 213. P. 39–45.
- Tang X., Zhou H., Qian W., Wang D., Jin Y., Wei F. // Catal. Lett. 2008. Vol. 125. P. 380–385.
- Lin B., Zhang Q., Wang Y. // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. Vol. 48, No. 24. P. 10788–10795.
- US Pat. No. 7638672, 2009.
- US Pat. No. 3728415, 1973.
- Пат. 2292951 РФ, 2007.
- 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.
- Mol J. C. // Catal. Today. 1999. Vol. 51. P. 289–299.
- Жоров Ю. М. Термодинамика химических процессов. М.: Химия, 1985. 464 с.
- Фельдблюм В. Ш. Димеризация и диспропорционирование олефинов. М.: Химия, 1978. 208 с.
- Лавренов А. В., Булучевский Е. А., Карпова Т. Р., Моисеенко М. А., Михайлова М. С., Чумаченко Ю. А., Скорплюк А. А., Гуляева Т. И., Арбузов А. Б., Леонтьева Н. Н., Дроздов В. А. // Химия уст. разв. 2011. Т. 19, № 1. С. 87–95.
- Булучевский Е. А., Волков А. А., Лавренов А. В., Лихолобов В. А. // Альтернативная энергетика и экология. 2013. № 5. С. 68–74.