

Н.Ф. ТОКТАБАЕВА, А.Ж. КУБАШЕВА, Г.Д. ЗАКУМБАЕВА

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ОЛЕФИНОВ ИЗ СЖИЖЕННОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Синтезирован высокоселективный оксидный катализатор, не содержащий драгметаллов, и разработан одностадийный процесс превращения реального сжиженного нефтяного газа ($C_3 - C_4$ -алканы) в этилен (до 70 %). Процесс характеризуется отсутствием примеси ацетилена в олефинах.

В Казахстане слабо развита промышленность по использованию углеводородных ресурсов, хотя хорошо известно, что каждый технологический передел углеводородного сырья увеличивает рыночную стоимость его продукции примерно в 2 раза. Поэтому разработка новых катализаторов и процессов синтеза олефинов из легких *n*-парафиновых углеводородов, которые являются основными компонентами природного, попутных нефтяных газов и газовых конденсатов, имеет научную и прикладную ценность для развития экономики республики.

Основным классическим сырьем для получения олефинов является нефтя [1]. В Казахстане, как и в других странах, этилен производился путем термического крекинга нефти, например на АО «АКПО». Процесс дорогостоящий, неселективный и имеет ряд недостатков, одним из которых является образование значительных примесей ацетилена в этилене. В связи с этим необходима дополнительная каталитическая стадия очистки этилена от ацетилена. На большинстве заводов в мире этилен и пропилен производят при окислительной термической переработке нефти. Использование воздуха, содержащего 78% азота, приводит к образованию оксидов азота – сильного яда, опасного для окружающей среды. Перед компаниями, владеющими мощностями по производству этилена, стоит проблема по снижению на 90% выбросов NO_x .

Этилен является сырьем для производства полиэтилена, полистирола, пластмасс и алкилирующим агентом изопарафиновых и ароматических углеводородов, представляющих практический интерес, как компоненты для повышения октановых чисел бензина и улучшения их качества.

На современном этапе развития мировой экономики производство этилена из легких углеводородов имеет приоритетное значение, так как их запасы значительно превышают запасы нефти. Использование этилена в качестве алкилирующего агента для переработки смеси с углеводородами позволит расширить источники сырья для синтеза ароматических и изопарафиновых высокооктановых компонентов бензина.

Новым и перспективным процессом получения низших олефинов и других продуктов является конверсия $C_3 - C_4$ -алканов на гетерогенных

высокоэффективных катализаторах. Данные, полученные при исследовании биметаллических Fe-Mo/SiO₂ катализаторов [2], показали, что добавки молибдена существенно влияют на активность катализатора в процессе образования олефинов. В связи с этим представляло интерес исследовать монометаллический катализатор в процессе превращения C₃ – C₄-алканов.

Экспериментальная часть

Превращение C₃ – C₄-алканов на молибденсодержащих катализаторах проводили в кварцевой проточной установке при варьировании условий процесса – температуры и объемной скорости подачи сырья. В качестве сырья использовали реальный сжиженный нефтяной газ (СНГ), состоящий из C₃ – C₄-алканов, без очистки от следов воды и других примесей. Качественный и количественный анализ состава продуктов реакции выполнялся хроматографическим и ИК-спектроскопическим методами. Синтезированы новые молибденсодержащие катализаторы, нанесенные на различные носители: SiO₂, Al₂O₃, С. Поверхность катализаторов измерена методом БЭТ. Степень науглероженности катализатора после длительной работы определена на дериватографе Q-1500 Д. Физико-химические свойства катализаторов исследованы электронной микроскопией и ИК-спектроскопией с использованием СО в качестве молекулы-зонда.

Результаты и их обсуждение

Превращение сжиженного нефтяного газа на Mo / SiO₂ катализаторе исследовалось при варьировании температуры (630–680 °С) и объемной скорости подачи СНГ (250–1000 ч⁻¹).

Таблица 1. Превращение СНГ на Mo / SiO₂ катализаторе в присутствии паров воды

T _{опыта} , °С	630	630	650	650	650	650	680	680
W _{СНГ} , ч ⁻¹	250	500	250	500	750	1000	250	500
K _{СНГ} , мас. %	81,8	67,8	96,8	95,2	93,0	88,2	99,2	95,3
Состав продуктов реакции*, мас. %								
Водород	0,3	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3	0,5	0,4
Метан	10,5	8,6	12,3	10,9	9,8	8,3	14,6	12,4
Этан	7,2	6,8	2,2	0	2,0	3,1	0	2,1
Этилен	48,4	40,2	64,6	67,7	63,0	57,8	62,7	61,4
Пропан	15,2	26,5	3,2	4,8	6,0	9,8	0,8	4,7
Пропилен	5,1	4,8	3,1	3,8	5,1	5,8	2,2	2,2
Изобутан	1,0	1,9	0	0	0	0	0	0

Бутан	2,0	3,8	0	0	1,0	2,0	0	0
C ₄ -олеф.	4,9	4,6	4,2	4,0	4,8	4,8	2,9	3,0
Бензол	5,4	2,5	10,0	8,4	8,0	8,1	16,3	13,8
∑C ₂ -C ₄ олефинов	58,4	49,6	71,9	75,5	72,9	68,4	67,8	66,6
S _{этилену} , %	59,2	59,3	66,7	71,1	67,7	65,5	63,2	64,4

* Расчет на пропущенное сырье.

Как видно из табл. 1, при 630 °С степень конверсии СНГ падает от 81,8 до 67,8 % с ростом объемной скорости подачи сырья от 250 до 500 ч⁻¹. В продуктах реакции обнаружены водород (0,3 %), метан (10,5 – 8,6 %), этан (7,2 – 6,8 %), этилен (48,4 – 40,2 %), пропилен (5,1 – 4,8 %), олефины C₄ (4,9 – 4,6 %), бензол (5,4 – 2,5 %), а также компоненты непрореагировавшего СНГ. С ростом скорости подачи сырья выход практически всех продуктов снижается.

При повышении температуры реакции от 630 до 650 °С степень конверсии СНГ возрастает от 67,8 до 96,8 (250 ч⁻¹) и 88,2 % (1000 ч⁻¹). В этих условиях выход этилена существенно увеличивается и составляет 64,6 % (250 ч⁻¹) и 67,7 % (500 ч⁻¹), а в дальнейшем его выход снижается до 57,8 % при скорости подачи сырья 1000 ч⁻¹. Катализатор Mo/SiO₂ по селективности (66,7 – 71,1 %) представляется перспективным для получения этилена. Выходы пропилена (3,1 -5,8%), олефинов C₄ (4,2 – 4,8%) и бензола (10,0 – 8,1%) мало зависят от условий ведения процесса.

При переходе к более высокой температуре (680 °С) конверсия сырья повышается и достигает 99,2 % при скорости подачи СНГ, равной 250 ч⁻¹. Однако в этих условиях возрастает направление глубокого крекинга, выход метана достигает 14,6 – 12,4 %. Выходы олефинов снижаются: этилен – 62,7 – 61,4 %), пропилен – 2,2 %, олефины C₄ – 2,9 – 3,0 %. Направление дегидроциклизации усиливается, выход бензола колеблется в пределах 16,3 – 13,8 % с ростом скорости подачи СНГ от 250 до 500 ч⁻¹.

Таким образом, найдены оптимальные условия (T = 650 °С, W = 500 ч⁻¹) каталитического превращения СНГ с высоким образованием этилена (67,7 %) с селективностью 71,1 %. Суммарный выход олефинов 75,5 % [3].

Исходя из анализа состава образующихся продуктов реакции превращения сжиженного нефтяного газа можно сделать вывод о том, что катализатор Mo/SiO₂ проявляет полифункциональные свойства, и параллельно-последовательно проводит реакции крекинга *n*-алканов по >C–C< (метан, этан), >C–H связям (олефины), дегидроциклизации (бензол) и метатезиса олефинов. Эти процессы протекают на поверхности катализатора в результате окислительно-восстановительных переходов Mo⁶⁺ ⇌ Mo⁴⁺ под действием паров воды и атомов водорода, образующихся при дегидрировании *n*-алканов в олефины. Центрами дегидрирования являются атомы Mo⁶⁺, которые в дальнейшем восстанавливаются до Mo⁴⁺

за счет водорода и вновь переходят в Mo^{6+} под действием паров воды. Активные центры Mo^{4+} участвуют в метатезисе олефинов, увеличивая выход этилена.

Рентгенофазовый анализ Mo/SiO_2 , прокаленного при 550°C , указывает на присутствие MoO_3 , после восстановительной обработки водородом при 550°C в катализаторе преимущественно содержится MoO_2 . Данные электронной микроскопии показывают, что восстановленный Mo/SiO_2 содержит тонкодисперсные частицы, коагулированные в округлые скопления в виде капель размером 2 – 4 нм, реже встречаются крупные кристаллиты более 10 нм, т.е. катализатор является наноразмерным. Микродифракционная картина показывает соединение MoO_2 (ASTM 32-671).

Сравнительный анализ результатов исследования свидетельствует о том, что определяющим селективность по образованию этилена состоянием молибденсодержащего катализатора являются координационно-ненасыщенные ионы Mo^{4+} , которые формируют активные центры реакции метатезиса олефинов. В.Б. Казанский с сотр. [4,5] масс-спектрометрически показали, что фотовосстановление окисью углерода нанесенных ионов Mo^{6+} до Mo^{4+} приводит к повышению каталитической активности системы в реакции метатезиса пропилена. Авторы большинства работ [4–6] полагают, что реакция метатезиса протекает по цепному карбеновому механизму с образованием оксометаллокарбеновых комплексов молибдена, которые инициируют метатезис олефинов. Методом ионно – циклотронного резонанса [6] на оксиде молибдена Mo_xO_y^+ , содержащем различное число атомов молибдена и кислорода, показано, что дегидрирование метана и циклопропана протекает на одном атоме молибдена, окруженном кислородными лигандами. В реакции образования карбеновых частиц активны только координационно-ненасыщенные атомы молибдена. Механизм метатезиса заключается в координации олефина у карбенового активного комплекса, образовании промежуточного алкильного комплекса, распаде его на продукты реакции с регенерацией активного центра.

Представляет интерес исследовать Mo -содержащий катализатор, нанесенный на другие носители: оксид алюминия и сибунит.

Методом БЭТ показано, что при нанесении молибдена на сибунит удельная поверхность катализатора равна $216,8 \text{ м}^2/\text{г}$, а общий объем пор – $0,39 \text{ см}^3/\text{г}$. Удельная поверхность и общий объем пор $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляют $185,9 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,40 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно, тогда как поверхность Mo/SiO_2 – $217,2 \text{ м}^2/\text{г}$ при объеме пор $0,45 \text{ см}^3/\text{г}$.

Из электронно-микроскопических данных следует, что прокаленный на воздухе $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ содержит скопления крупных хлопьевидных частиц размером 20–30 нм. Микродифракционная картина представлена отдельными рефлексами, которые можно

отнести к β – MoO_3 (ASTM 37 – 1445). Образец Mo/C состоит из крупных образований, размеры которых достигают 100 нм. Микродифракционная картина от них представлена рефлексами, часто располагающимися по линиям или по кубическому мотиву и может быть отнесена к β – MoO_3 (ASTM 37 – 1445).

В табл. 2 приведены результаты превращения СНГ на $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ катализаторе. При достаточно высокой конверсии сырья (93,7 %) преобладает крекирующее по C – C-связи направление (630 °C, $W=250 \text{ ч}^{-1}$). Так, выход метана и этана составляет 26,0 и 17,0 % соответственно, выход этилена – 30,8 %.

Таблица 2 – Превращение СНГ на $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ катализаторе в присутствии паров воды

$T_{\text{опыта}}, \text{ }^\circ\text{C}$	630	650	650	680	680	680
$W_{\text{СНГ}}, \text{ ч}^{-1}$	250	250	500	250	500	750
$K_{\text{СНГ}}, \text{ мас. \%}$	93,7	97,4	96,5	100	100	98,2
Состав продуктов реакции, мас. %						
Водород	1,2	0,8	0,7	0,8	0,7	0,7
Метан	26,0	19,1	17,7	20,0	17,2	16,5
Этан	17,0	9,6	9,5	9,0	10,7	11,0
Этилен	30,8	49,1	47,7	52,4	51,1	50,0
Пропан	6,3	2,6	3,5	0	0	1,8
Пропилен	4,0	3,4	4,2	0,8	1,5	3,2
C_4 -олефины	5,4	4,5	4,4	0	2,0	4,1
Бензол	9,3	10,9	12,3	17,0	16,8	12,7
$\sum \text{C}_2\text{-C}_4 \text{ олеф}$	40,2	57,0	56,3	53,2	54,6	57,3
$S_{\text{этилену}}, \text{ \%}$	32,9	50,4	49,4	52,4	51,1	50,9

Таблица 3 – Превращение СНГ на Mo/сибунит катализаторе в присутствии паров воды

$T_{\text{опыта}}, \text{ }^\circ\text{C}$	630	650	650	650	680	680
$W_{\text{СНГ}}, \text{ ч}^{-1}$	250	250	500	750	250	500
$K_{\text{СНГ}}, \text{ мас. \%}$	84,3	94,2	93,7	87,0	98,7	96,5
Состав катализата на пропущенное сырье, мас. %						
Водород	0,6	0,6	0,7	0,6	0,6	0,7
Метан	16,6	18,0	17,1	16,2	19,9	19,2
Этан	10,0	10,0	9,0	9,1	6,6	8,7
Этилен	38,0	44,5	44,0	42,4	48,3	45,0
Пропан	11,0	4,0	4,1	7,5	0,8	2,5
Пропилен	4,6	2,6	4,0	4,6	2,0	2,6
Изобутан	2,5	0,8	0	2,2	0,5	0

Бутан	2,2	1,0	2,2	3,3	0	1,0
C ₄ -олеф.	5,8	3,5	4,3	5,3	1,8	3,2
Бензол	8,7	15,0	14,6	8,8	19,5	17,1
∑C ₂ -C ₄ олефинов	48,4	50,6	52,3	52,3	52,1	50,8
S _{этилену} , %	45,1	47,2	47,0	48,7	48,9	46,6

При воздействии более высокой температуры (650 °С) крекинг по >C—C< связи снижается, и начинает преобладать процесс дегидрирования и метатезиса с селективным образованием этилена (49,1 – 47,7 %). В этих условиях выходы других продуктов реакции составляют: пропилен (3,4 – 4,2 %, олефины C₄ – 4,5 – 4,4 %, бензол – 10,9 – 12,3 %. Следует отметить, что глубокий крекинг сырья на данном катализаторе протекает в большей степени, чем на Mo/SiO₂. Выход метана колеблется в пределах 19,1 – 17,7 %, тогда как на Mo/SiO₂ не превышает 12,3 – 10,9 %. На Mo /Al₂ O₃ выход этилена (49,1 – 47,7 %) на 15,5 – 20,0 % ниже, чем на катализаторе Mo/SiO₂ в одинаковых условиях. Максимальный суммарный выход олефинов C₂ – C₄ (57,0 %) отмечен на Mo/Al₂O₃ при 650 С и W= 250 ч⁻¹.

При повышении температуры до 680 °С конверсия СНГ достигает 100 %, при этом глубокий крекинг сырья существенно не увеличивается. В этих условиях (W=250 ч⁻¹) достигнут максимальный выход этилена, равный 52,4 %, примеси пропилена составляют 0,8 % при отсутствии бутенов, что облегчает задачу разделения олефинов. С ростом скорости подачи СНГ до 750 ч⁻¹ (680 °С) содержание этилена в продуктах остается на уровне 50,0 %, а выход пропилена и олефинов C₄ увеличивается от 0,8 до 3,2 % и от 0 до 4,1 % соответственно. При 680 °С несколько возрастает образование бензола (17,0 – 12,7 %) при всех скоростях подачи сырья. Максимальный суммарный выход олефинов составляет 57,3 % (680 °С и W = 750 ч⁻¹).

При переходе к Mo/сибунит конверсия СНГ несколько снижается при варьировании температуры и объемной скорости подачи сырья (таблица 3). При 650 °С в интервале скоростей 250 – 750 ч⁻¹ конверсия СНГ составляет 94,2 – 87,0 %. На данном катализаторе также отмечено повышенное образование продуктов глубокого крекинга, выход метана колеблется в пределах 18,0 – 16,2 %. Выход пропилена и олефинов C₄ (W = 250-750 ч⁻¹) увеличивается от 2,6 до 4,6 % и от 3,5 до 5,3 % соответственно, а бензола снижается от 15,0 до 8,8 %. В данных условиях выход этилена находится в пределах 44,5 – 42,4 %, а сумма всех олефинов равна 52,3 % при 650 °С.

При повышении температуры до 680 °С (W = 250 – 500 ч⁻¹) с ростом конверсии СНГ (98,7 – 96,5 %) выход метана увеличивается до 19,9 – 19,2 %. Максимальный выход этилена (48,3 %) установлен при 680°С (W=250 ч⁻¹), далее с увеличением скорости подачи сырья до 500 ч⁻¹ его содержание падает до 45,0 %. Направления образования пропилена и олефинов C₄ в

этих условиях снижаются до 2,0 – 2,6 % и 1,8 – 3,2 % соответственно, а бензола увеличивается до 19,5 – 17,1 %. Суммарное содержание C₂ – C₄ олефинов в продуктах реакции незначительно уменьшается и составляет 52,1 – 50,8 %.

Таким образом, можно утверждать, что каталитические свойства молибденсодержащих систем во многом определяются природой носителя. Показано, что Mo/Al₂O₃ обеспечивает высокую конверсию сырья, проявляющуюся в крекирующем и дегидроциклизирующем направлении, но катализатор является малоселективным в образовании олефинов. Мо, нанесенный на сибунит, уступает по активности и селективности другим катализаторам. По полученным результатам можно составить каталитический ряд зависимости активности и селективности от природы носителя (T = 650 – 680°C, W = 250 – 500 ч⁻¹):

по конверсии СНГ: Mo/Al₂O₃ > Mo/SiO₂ > Mo/C,

по выходу этилена: Mo/SiO₂ > Mo/Al₂O₃ > Mo/C.

Дегидрирование СНГ на изученных катализаторах проводилось в присутствии паров воды. Для выяснения влияния воды на процесс превращения СНГ проведены исследования без подачи водяного пара. Показано, что в данных условиях на Mo-содержащем катализаторе, нанесенном на SiO₂, уменьшается суммарный выход олефинов на 15 – 18 % и образуется маслянистая жидкость. Хроматографический анализ жидкой фазы показал присутствие ароматических углеводородов: бензола, толуола, этилбензола и пропилбензола.

Молекула воды, адсорбируясь на поверхности катализатора, играет роль слабого окислителя и участвует в окислительно-восстановительных переходах молибдена. Присутствие паров воды и водорода, образующегося в процессе дегидрирования алканов, проводят взаимопереходы Mo⁶⁺ ↔ Mo⁴⁺. Под влиянием паров воды происходит обрыв цепи превращений алкан → олефин → бензол на стадии образования олефина и снижается процесс глубокого крекинга с коксообразованием.

Для изучения природы коксовых отложений проведены дифференциальные термические исследования. Показано, что общая масса углеродистых отложений на Mo/SiO₂ в процессе превращения СНГ в присутствии водяного пара составляет 7,0 %. На кривой ДТА обнаружен один экзоэффект в области 400 – 480 °C с максимумом при 420°C. Количество выгораемого кокса на катализаторе, отработанного в равных условиях в процессе превращения СНГ без подачи водяного пара, возрастает более чем в 3 раза и составляет 24,0 %. На кривой ДТА присутствует более

широкий пик в области 420 – 590 °С с ярко выраженным экстремумом при 460°С.

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что в процессе превращения СНГ в присутствии паров воды снижается образование углерода и происходит регенерация катализатора. Водяной пар, взаимодействуя с молибденом, окисляет его до Mo^{6+} и таким образом удлиняет межрегенерационный цикл. Из литературных данных известно, что при больших разбавлениях сырья водяным паром в процессе дегидрирования изобутана наблюдается постепенная дезактивация биметаллического платиносодержащего катализатора из-за увеличения содержания в продуктах реакции дивинила, более сильного коксогена по сравнению с бутенами [7].

Электронная микроскопия молибденсодержащего образца после нескольких реакционных циклов показала, что зауглероживание катализатора идет до степени C-cliftonite (ASTM 34- 567). В отличие от «графитоподобного» кокса C-cliftonite является легко удаляемым типом коксовых отложений, что делает возможной регенерацию катализатора. С учетом влияния водяного пара как активирующего агента, все испытания катализаторов в процессе превращения СНГ проводились без циклов окислительной регенерации в токе воздуха. После 12,5 ч непрерывной работы катализатор практически не теряет своей активности и обеспечивал достаточно высокий выход этилена. С увеличением продолжительности работы Mo/SiO_2 – катализатора степень конверсии сырья повышалась (от 95,5 до 99,1 %), при этом крекирующее и дегидроциклизирующее направление росло незначительно.

Таким образом, разработаны методы синтеза наноразмерного катализатора и одностадийного процесса неокислительного дегидрирования сжиженного нефтяного газа в олефины (75,5 %), отличающегося отсутствием примеси ацетилена в продуктах реакции и пониженным коксообразованием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рыбаков В.А. Краткий справочник нефтехимика. СПб.: Химия, 1993. 463 с.
2. Закумбаева Г.Д., Токтабаева Н.Ф., Бродский А.Р., Кубашева А.Ж., Комашко Л.В., Яскевич В.И. Дегидрирование алканов состава $C_2 - C_4$ на железосодержащих катализаторах // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 2. С. 1 – 6.
3. Патент 9132 Казахстан. Способ получения низших олефинов / Закумбаева Г.Д., Токтабаева Н.Ф., Кубашева А.Ж.; опубл. 15.11.05, бюл. № 11. 6 с.
4. Елев И.В., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. Изучение механизма реакции метатезиса олефинов и процесс формирования активных центров на

фотовосстановленных молибденсиликатных катализаторах // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 2. С. 409 – 417.

5. *Shelimov D.N., Elev I.V., Kazansky V.B.* Use of photoreduction for activation of silica-molybdena catalysts for propylene metathesis: comparison with thermal reduction // *J. Catal.* 1986. Vol. 98. № 1. P. 70 – 81.

6. *Гончаров В.Б., Фиалко Е.Ф.* Исследование реакций ионов кластеров оксида молибдена с метаном и циклопропаном в газовой фазе методом ионного цикло-тронного резонанса // *Журнал физической химии.* 2001. Т. 75. № 5. С. 854 – 859.

7. *Пахомов Н.А.* Проблемы обратимой и необратимой дезактивации нанесенных биметаллических катализаторов дегидрирования низших парафинов // *Кинетика и катализ.* 2001. Т. 42, № 3. С. 372 – 382.

Резюме

Ҳўрамында басалы металдары жоҥ жосары селективті оксидті катализаторлар синтезделді жўне наҥты сысылсан мўнай газының (C₃ – C₄ – алкандар) этиленге (70 %-са дейн) айналуынның бір сатылы процесі шғделді. Олефинның ҥўрамында ацетиленнің болмауын кўрсетеді.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского

Поступила 13.02.07