

УДК 544.47, 544.478, 542.8

DOI: 10.15372/KhUR20160106

Селективное жидкофазное гидрирование ацетилена в этилен в проточном режиме на нанесенных палладиевых катализаторах

О. О. МИРОНЕНКО, В. Л. ТЕМЕРЕВ, Н. С. СМИРНОВА, Н. Б. ШИТОВА, Д. А. ШЛЯПИН, Т. Н. АФОНАСЕНКО, П. Г. ЦЫРУЛЬНИКОВ

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

(Поступила 24.06.15; после доработки 11.08.15)

Аннотация

Исследован процесс жидкофазного гидрирования ацетилена до этилена в проточной установке со стационарным слоем катализатора при давлении 10 атм. В качестве растворителя использован N-метилпирролидон. Изучено влияние температуры и присутствия CO в газовом потоке на характеристики процесса селективного гидрирования ацетилена на катализаторах Pd/Al₂O₃, Pd/Сибунит. Показано, что с повышением содержания CO в газовой смеси H₂/CO растет селективность образования этилена и одновременно уменьшается содержание этана в продуктах реакции, а селективность образования олигомеров C₄₊ практически не изменяется. С повышением температуры реакции увеличивается степень превращения ацетилена, при этом соотношение между продуктами реакции изменяется незначительно. Полученные результаты свидетельствуют о том, что проведение реакции жидкофазного гидрирования ацетилена в проточном режиме под давлением 10 атм при температуре 120 °С и присутствие в газовом потоке CO в количестве 20 об. % обеспечивают высокую степень конверсии и селективность образования целевого продукта.

Ключевые слова: жидкофазное гидрирование ацетилена в этилен, давление, Pd/Al₂O₃, Pd/Сибунит

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время суммарный объем производства этилена в мире превысил 130 млн т/год и продолжает расти. Перспективным способом получения этилена из природного газа в масштабных количествах может стать экспериментальная технология GTL (gas-to-liquid), предложенная американской фирмой Synfuels International Inc. [1, 2]. Эта технология включает стадии окислительного пиролиза метана, абсорбции получаемого ацетилена растворителем и селективного гидрирования ацетилена в этилен. Полученный этилен используют в качестве исходного сырья для полимеризации либо подвергают олигомеризации с

получением компонентов моторных топлив – углеводородов C₆–C₁₁. Реакция гидрирования ацетилена сильно экзотермичная, поэтому для снижения взрывоопасности процесс проводят в жидкой фазе [3].

Гидрирование ацетилена и его производных в жидкой фазе на твердых катализаторах имеет много технологических достоинств и позволяет различными способами воздействовать на селективность [3, 4]. Тем не менее известные литературные данные по жидкофазному гидрированию ацетилена и технологическому оформлению установки для изучения каталитической активности скудны и представлены преимущественно патентами [4, 5]. В работах [6, 7] описан жидкофазный

процесс гидрирования ацетилена в избытке этилена на блочных катализаторах, где в качестве растворителя авторы использовали *n*-гептан. Однако, согласно патентам [5, 8], растворители с высокой емкостью по ацетилену (N-метилпирролидон, диметилсульфоксид, ацетон, монометиламин) более эффективны в данном процессе.

Известно [9], что оксид углерода является эффективным модификатором палладия для повышения селективности гидрирования ацетилена в этилен при осуществлении процесса в газовой фазе. Ранее авторы [10] показали, что предложенная в работе [11] трактовка закономерностей протекания газофазного гидрирования на нанесенных палладиевых катализаторах в системе $C_2H_2-CO-H_2$, основанная на факте конкурентной адсорбции CO и ацетилена на поверхностных центрах палладия, справедлива и для процессов, которые протекают в жидкой фазе. Отмечается, что с подачей CO в реакционный газовый поток, который проходит через встряхиваемый реактор, содержащий растворитель с катализатором, резко изменяется соотношение между продуктами реакции. Преимущественным направлением реакции на катализаторе Pd/Сибунит становится гидрирование ацетилена до этилена, при этом значительно снижается степень конверсии ацетилена.

Цель данной работы – изучение процесса жидкофазного гидрирования ацетилена до этилена в проточном режиме со стационарным слоем катализатора Pd/Сибунит и Pd/ $\gamma-Al_2O_3$ при повышенном давлении, а также исследование влияния условий проведения испытаний (содержание CO в газовой смеси, температура) на каталитические характеристики процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

В качестве носителей использованы оксид алюминия $\gamma-Al_2O_3$ (ЗАО “Рязанский НПК”), предварительно прокаленный при 580 °C в течение 6 ч ($S_{ВЕТ} = 196 \text{ м}^2/\text{г}$), и углерод-углеродный композит Сибунит (опытное производство ИППУ СО РАН, Омск), предварительно об-

работанный 50 % концентрированной азотной кислотой для увеличения количества кислородосодержащих функциональных групп – центров хемосорбции предшественников палладия. Удельная поверхность Сибунита примерно равна 200 $\text{м}^2/\text{г}$. Методика обработки Сибунита азотной кислотой приведена в работе [10]. Для приготовления катализаторов на основе данных носителей использована фракция 0.4–0.5 мм.

Образцы, содержащие 0.5 мас. % Pd, синтезировали пропиткой носителей водным раствором $Pd(NO_3)_2$ заданной концентрации. После упаривания раствора на водяной бане и осаждения предшественника палладия на носителе образцы сушили при 120 °C в течение 2 ч, затем восстанавливали в токе водорода (объемная скорость 60 мл/мин) при температуре 300 °C в течение 3 ч.

Определение дисперсности палладия

Для определения дисперсности палладия использовали метод импульсной хемосорбции CO. Хемосорбцию CO проводили после дополнительного восстановления образцов при 300 °C, выдерживая при этой температуре в течение 30 мин в токе смеси H_2-Ar , затем в токе He в течение 30 мин и далее охлаждали образец в гелии до комнатной температуры. Смесь 10 об. % CO–He импульсами по 0.5 мл через равные промежутки времени подавали в поток инертного газа-носителя (гелия). Расчет дисперсности палладия проводили с учетом стехиометрического коэффициента: $CO/Pd = 1 : 1$. Исходя из полученного значения дисперсности рассчитан кажущийся средний размер частиц палладия.

Каталитические испытания

Испытания проводили в проточном режиме в U-образном реакторе при следующих условиях: давление газовой смеси (C_2H_2/H_2) 10 атм; температурный интервал 55–120 °C; навеска катализатора 0.5 г (в качестве разбавителя брали кварц с размером фракции 0.4–0.5 мм, общий объем 1 мл). Исходное сырье – раствор ацетилена в N-метилпирролидоне с концентрацией 1.5 мас. % – на входе в реактор смешивали с газообразным

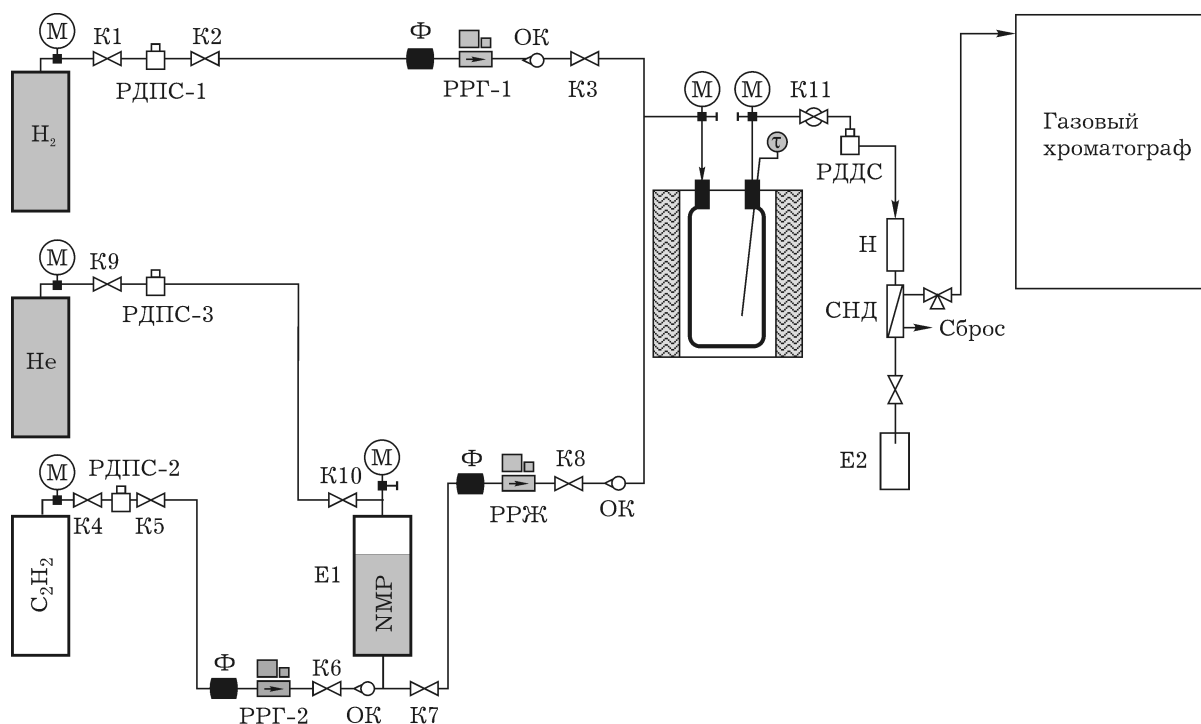


Рис. 1. Схема установки для проведения каталитических испытаний.

водородом до объемного отношения C_2H_2/H_2 , равного 1 : 3. В отдельных случаях в реакционную смесь вводили СО в различных количествах. Перед проведением каталитических испытаний образец предварительно активировали при 300 °С в токе водорода в течение 1 ч.

Принципиальная схема каталитической установки представлена на рис. 1. Блок подготовки и подачи сырья состоит из двух отдельных дозирочных узлов, обеспечивающих подачу жидкого сырья (ацетилен в N-метилпирролидоне) и газообразного водорода (или газообразной смеси H_2/CO) в реакционный объем. Газовый поток (водород или газообразная смесь H_2/CO) отбирается из стандартного баллона высокого давления через вентиль К1 с помощью регулятора давления РДПС-1. Давление газового потока контролируется по манометру, расположенному на регуляторе давления РДПС-1. Газовый поток с выхода регулятора РДПС-1 через вентиль К2 поступает на регулятор расхода РРГ-1, который обеспечивает подачу газового потока в реакторный блок с заданной скоростью (19 мл/мин). Линия подачи газового потока от регулятора РРГ-1 в реакторный блок оснащена

обратным клапаном (ОК) и отсечным вентилем К3. Для стабильной работы регулятора расхода РРГ-1 давление газового потока на его входе должно на 0.5–1.0 МПа превышать рабочее давление реакторного блока ($P = 10$ атм).

Исходное жидкое сырье (ацетилен в N-метилпирролидоне) находится в емкости Е1. Газообразный ацетилен поступает из стандартного баллона высокого давления через вентиль К4 с помощью регулятора давления РДПС-2. Давление потока ацетилена контролируется по манометру, расположенному на регуляторе давления РДПС-2. Через вентиль К5 поток ацетилена поступает на регулятор расхода РРГ-2, который обеспечивает подачу ацетилена путем барботажа в емкость Е1, содержащую заданное количество N-метилпирролидона, со скоростью 120 мл/ч. Давление в емкости Е1 контролируется по манометру. Линия подачи ацетилена от регулятора РРГ-2 в емкость Е1 оснащена ОК и отсечным вентилем К6. Жидкое сырье отбирается из емкости Е1 через вентиль К7. Подача жидкого сырья из емкости Е1 в реакторный блок со скоростью 29.3 мл/ч обеспечивается автоматическим регулятором расхода РРЖ. Линия

подачи жидкого сырья от регулятора РРЖ в реакторный блок оснащена ОК, отсечным вентилем К8, дренажной заглушкой.

Для проведения подготовительных операций перед началом испытаний (продувка реакционного объема стенда инертным газом, сушка катализатора в реакторе и др.) предусмотрена линия подачи инертного газа (на схеме не показана).

Для создания необходимого перепада давления на РРЖ предусмотрена подача в емкость Е1 инертного газа (гелий). Газообразный гелий отбирается из стандартного баллона высокого давления через вентиль К9 с помощью регулятора давления РДПС-3. Поток гелия с выхода регулятора РДПС-3 через вентиль К10 поступает в емкость Е1. Давление в емкости должно на 0.5–1.0 МПа превышать рабочее давление реакторного блока.

Потоки водорода и жидкого сырья поступают в реакторный блок, где расположены U-образный реактор проточного типа и печь, обеспечивающая необходимую температуру. Реактор вертикально располагается в печи. На линии выхода продуктовой смеси из реактора установлены отсечный вентиль К11 и регулятор давления РДДС. С помощью регулятора давления РДДС обеспечивается необходимый уровень давления в реакторном блоке. Давление в реакторном блоке контролируется по манометрам, подключенным на линиях входа сырья и выхода продуктовой смеси.

На выходе регулятора РДДС поток смеси, содержащей продукты реакции, дросселируется до давления, близкого к атмосферному, и поступает в сепаратор СНД через нагреватель Н, которые находятся за пределами термощафа реакторного блока. Необходимая температура нагревателя Н и сепаратора СНД поддерживается термостатом за счет циркуляции теплоносителя.

Газообразная часть продуктов реакции из сепаратора СНД поступает на пробоотбор и сброс в вентиляционную систему. Жидкие продукты накапливаются в нижней части сепаратора СНД и отводятся в отдельную измерительную емкость Е2.

Состав исходной реакционной смеси и смеси продуктов реакции определяли с помощью хроматографа “Хромос ГХ-1000”, снабженно-го капиллярной колонкой (25 м × 0.32 мм,

НФ – SiO₂, рабочая температура 60 °С) и пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя использовали азот. Периодичность отбора пробы составляла 45 мин, общая продолжительность эксперимента – 230–250 мин.

По площадям соответствующих пиков на хроматограмме методом нормировки рассчитывали выход продуктов на поданный ацетилен $X_{C_2H_2}$ и селективность по этану, этилену и олигомерам C_{4+} (S):

$$X_{C_2H_2} = \frac{N_{C_2H_6} + N_{C_2H_4} + 2\sum N_{C_{4+}}}{N_{C_2H_6} + N_{C_2H_2} + N_{C_2H_4} + 2\sum N_{C_{4+}}} \cdot 100 \%$$

$$S_{C_2H_4} = \frac{N_{C_2H_4}}{N_{C_2H_6} + N_{C_2H_4} + 2\sum N_{C_{4+}}} \cdot 100 \%$$

$$S_{C_2H_6} = \frac{N_{C_2H_6}}{N_{C_2H_6} + N_{C_2H_4} + 2\sum N_{C_{4+}}} \cdot 100 \%$$

где N – молярные доли C_2H_2 и продуктов реакции.

Общую селективность по олигомерам C_{4+} $S_{\sum C_{4+}}$ рассчитывали по формуле

$$S_{\sum C_{4+}} = 100 \% - S_{C_2H_6} - S_{C_2H_4}$$

Для сравнительной оценки использовали исследуемые характеристики различных образцов в области стационарной активности катализаторов.

Выход этилена $Y_{C_2H_4}$ рассчитан по формуле

$$Y_{C_2H_4} = X_{C_2H_2} S_{C_2H_4} / 100 \%$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дисперсность частиц палладия, определенная по хемосорбции СО, для катализаторов 0.5 % Pd/Сибунит и 0.5 % Pd/Al₂O₃ составила 21 и 11 % соответственно, а кажущийся средний размер частиц – 6.2 и 10 нм соответственно.

Влияние содержания СО

На рис. 2 представлены результаты каталитических испытаний образцов при 55 °С. Выбор температуры для проведения жидкофазного гидрирования ацетилена в проточном режиме под давлением изначально обусловлен тем, что в предшествующих [12] испытаниях во встряхиваемом безградиентном проточном термостатированном реакторе при атмосферном давлении температура 55 °С со-

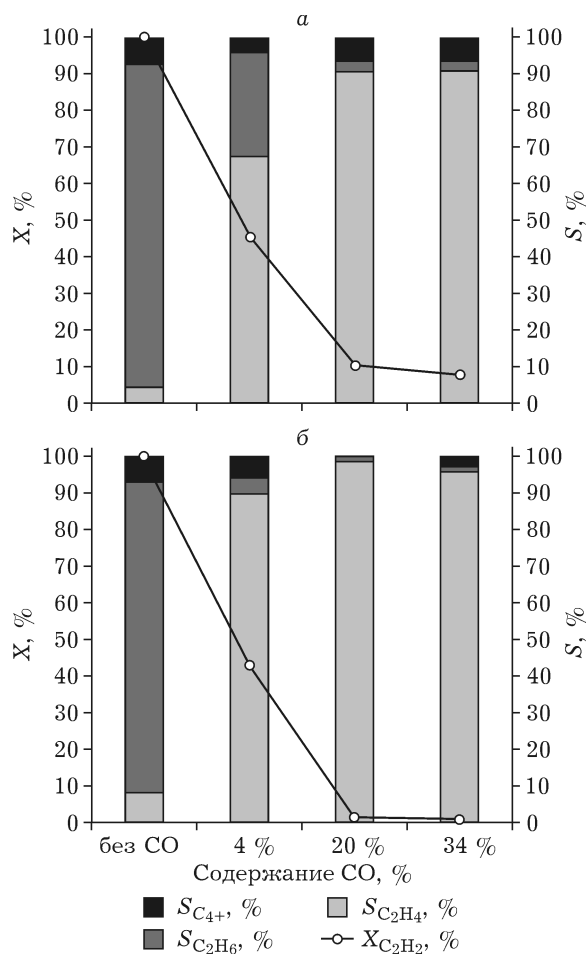


Рис. 2. Выход (X) и селективность образования (S) продуктов для образцов 0.5 % Pd/Сибунит (а) и 0.5 % Pd/Al₂O₃ (б) при температуре реакции 55 °С, без СО и в присутствии СО.

ответствовала кинетической области протекания процесса. Состав реакционной смеси, указанный выше, выбран в соответствии с условиями, приведенными в [1]. Как видно, в этих условиях (без добавления СО в газовую смесь) степень конверсии для обоих катализаторов достигает 99–100 %. При этом селективность образования целевого продукта – этилена – низкая и составляет 5 и 9 % для катализаторов 0.5 % Pd/Сибунит и 0.5 % Pd/Al₂O₃ соответственно. Основной продукт реакции – этан ($S_{C_2H_6} = 88$ и 84 % соответственно), который образуется в результате побочной реакции полного гидрирования этилена. Данный факт можно объяснить различием в значениях теплоты адсорбции ацетилена и этилена на Pd-центрах. Согласно [3], ацетилен подавляет адсорбцию этилена и вытесняет его с поверх-

ности катализатора. Можно предположить, что при 100 % степени конверсии ацетилена время жизни образующегося этилена на Pd-центрах в отсутствии конкурента (ацетилена) резко возрастает и этилен подвергается дальнейшему гидрированию до этана. Кроме того, продуктами реакции являются углеводороды C₄₊ – бутан и бутены, образующиеся в результате гидроолигомеризации ацетилена. Для обоих катализаторов селективность по C₄₊ составляет 7 %.

Для повышения селективности образования этилена в реакционную смесь ввели СО. На рис. 2 показано влияние содержания СО в газовой смеси H₂/СО на каталитические характеристики процесса. Видно (см. рис. 2, а), что в случае образца 0.5 % Pd/Сибунит добавление 4 об. % СО в поток водорода приводит к снижению степени конверсии ацетилена со 100 до 43 % при одновременном увеличении селективности по этилену с 4 до 66 %. При содержании СО в H₂, равном 20 %, активность продолжает снижаться: $X_{C_2H_2} = 10$ %, а селективность по этилену $S_{C_2H_4}$ достигает 91 %. Рост селективности по этилену отмечается при одновременном уменьшении содержания этана в продуктах реакции, в то время как селективность образования C₄₊ практически не изменяется. Увеличение содержания СО в газовой смеси H₂/СО до 34 об. % не оказывает существенного влияния на распределение продуктов и степень конверсии C₂H₂.

В случае образца 0.5 % Pd/Al₂O₃ присутствие СО оказывает более существенное влияние (см. рис. 2, б). Добавление уже 4 % СО в поток H₂ вызывает резкое увеличение селективности по этилену с 9 до 90 %, при этом степень конверсии C₂H₂ достигает 41 %. Дальнейшее увеличение содержания СО в H₂ подавляет конверсию C₂H₂: ее значение составляет лишь 1–2 % с преимущественным образованием этилена ($S_{C_2H_4} = 96$ –99 %).

Таким образом, на примере двух каталитических систем показано, что при осуществлении реакции жидкофазного гидрирования ацетилена в проточном режиме под давлением добавление СО в поток H₂ в количестве 20 об. % достаточно для достижения высокой селективности образования этилена. Степень конверсии ацетилена при этом низкая, но может быть увеличена за счет повышения температуры реакции.

Влияние температуры реакции

Зависимость каталитических свойств образцов 0.5 % Pd/Сибунит и 0.5 % Pd/Al₂O₃ от температуры реакции в присутствии 20 об. % СО представлена на рис. 3. Видно, что с ростом температуры реакции от 55 до 105 °С их каталитическая активность резко возрастает. При дальнейшем повышении температуры реакции до 120 °С рост степени превращения ацетилена замедляется (см. рис. 3). Максимальное значение $X_{C_2H_2}$ для катализатора 0.5 % Pd/Сибунит составляет 99 %, в то время как для 0.5 % Pd/Al₂O₃ – 91 %. Относительно продуктов реакции следует отметить, что с ростом конверсии ацетилена селективность образования этилена существенно не изменяется, и хотя наблюдается слабая тенденция к снижению, она по-прежнему остается

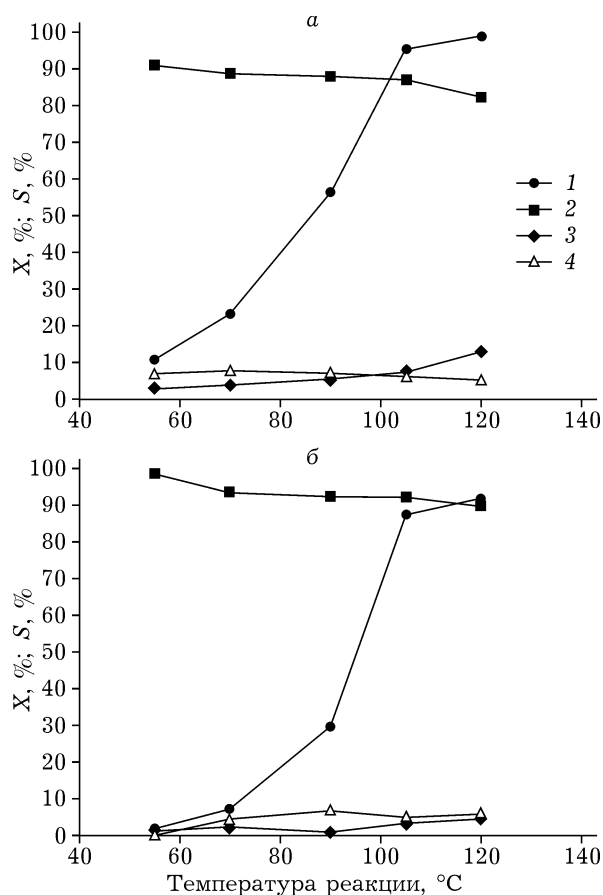


Рис. 3. Зависимость каталитических свойств образцов 0.5 % Pd/Сибунит (а) и 0.5 % Pd/Al₂O₃ (б) от температуры реакции в присутствии 20 об. % СО в газовом потоке.

высокой. Так, при 120 °С для 0.5 % Pd/Сибунит величина $S_{C_2H_4} = 83$ %, а для 0.5 % Pd/Al₂O₃ – 90 % против 91 и 99 % соответственно при 55 °С. Благодаря присутствию СО в реакционной смеси селективность образования этана и продуктов гидроолигомеризации ацетилена низкая. Однако с повышением температуры реакции от 55 до 120 °С значение $S_{C_2H_6}$ для 0.5 % Pd/Сибунит увеличивается с 3 до 12 %, а для 0.5 % Pd/Al₂O₃ – с 1 до 4 % соответственно.

Можно заключить, что повышение температуры реакции с 55 до 120 °С в присутствии 20 % СО не приводит к значимым изменениям в соотношении между продуктами реакции. Это обеспечивает высокую степень конверсии ацетилена на Pd-катализаторах при сохранении высокой селективности образования целевого продукта.

В случае проведения реакции в присутствии 20 % СО при 120 °С на катализаторах 0.5 % Pd/Сибунит и 0.5 % Pd/Al₂O₃ выход этилена достигает 82 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно полученным результатам, проведение реакции жидкофазного гидрирования ацетилена в проточном режиме под давлением 10 атм на разных по природе катализаторах – углерод-углеродном композите Сибунит и γ -Al₂O₃ – при температуре 120 °С в газовом потоке 20 об. % СО позволяет достичь высоких степени конверсии и селективности образования целевого продукта – этилена. Дальнейшее повышение эффективности процесса может быть связано как с модификацией катализаторов, так и с изменением условий проведения реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 US Pat. No. 0021638A1, 2007.
- 2 Официальный сайт Synfuels Int. Inc. 2008.
URL: <http://www.synfuels.com>. Дата обращения 15.04.2015.
- 3 Темкин О. Н., Шестаков Г. К., Трегер Ю. А. Ацетилен – химия, механизмы реакций, технология. М.: Химия, 1991. С. 416.
- 4 US Pat. No. 7692051 B2, 2010.
- 5 US Pat. No. 0217781A1, 2011.

- 6 Edvinsson R. K., Holmgren A. M., Irandoust S. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. Vol. 34, No. 1. P. 94.
- 7 Asplund S., Fornell C., Holmgren A., Irandoust S. // *Catal. Today.* 1995. Vol. 24, No. 12. P. 181.
- 8 US Pat. No. 0191655A1, 2007.
- 9 Cider L., Schoon N. H. // *Appl. Catal.* 1991. Vol. 68. P. 191.
- 10 Шитова Н. Б., Шляпин Д. А., Афонасенко Т. Н., Кудря Е. Н., Цырульников П. Г., Лихолобов В. А. // *Кинетика и катализ.* 2011. Т. 52, № 2. С. 259.
- 11 Borodzinski A., Bond G. C. // *Catal. Rev.* 2008. Vol. 50. P. 379.
- 12 Smirnova N. S., Shlyapin D. A., Shitova N. B., Kochubey D. I., Tsyruľnikov P. G. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2015. Vol. 403. P. 10.