

УДК 544.3: 544.478: 544.42: 547.313: 66.011

DOI: 10.15372/KhUR20150606

Оптимизация химического состава системы $\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ как катализатора для одностадийного процесса получения пропилена из этилена

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@ihcp.ru*

Аннотация

Исследовано влияние содержания никеля и рения в системе $\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на его активность и селективность в процессе одностадийного получения пропилена из этилена. Установлено, что оптимальное с точки зрения селективности процесса содержание Ni и Re в катализаторе составляет 5 мас. % каждого (в пересчете на NiO и Re_2O_7). На основании данных физико-химических методов исследования (РФА, ИК гидроксильного покрова, ИК адсорбированного СО, ЭСДО) показано, что на стадии синтеза предшественники никеля и рения взаимодействуют с носителем, образуя активные ионные формы никеля и прочно закрепленных на поверхности ренийсодержащих соединений.

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

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мировой нефтехимической промышленности наблюдается устойчивый рост спроса на легкие олефины, особенно на пропилен. Основными его источниками до сих пор остаются процессы пиролиза и каталитического крекинга, где он образуется в качестве побочного продукта. В качестве альтернативных технологий получения пропилена, помимо уже внедренного в промышленную практику дегидрирования пропана, активно разрабатываются методы, основанные на реакциях метатезиса этилена с более тяжелыми углеводородами, к числу которых можно отнести и одностадийное получение пропилена из этилена.

Катализаторы для получения пропилена из этилена в одну стадию можно разделить на два типа. Действие катализаторов первого типа основано на последовательном осуществлении стадий димеризации этилена, изомеризации бутена-1 в бутены-2 и далее их метатезиса с эти-

леном. На катализаторах второго типа пропилен образуется в результате реакций олигомеризации этилена и крекинга углеводородов C_{4+} .

К числу катализаторов первого типа прежде всего относятся системы, содержащие никель в катионной форме, который активен в реакциях олигомеризации, а также традиционные компоненты катализаторов метатезиса – MoO_3 , WO_3 , Re_2O_7 . В качестве кислотного носителя, на котором протекают реакции позиционной изомеризации бутенов, обычно используется $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1]. Описаны также катализаторы синтеза пропилена из этилена, содержащие один активный компонент, например гидрид вольфрама, нанесенный на поверхность Al_2O_3 [2, 3]. Максимальная степень превращения этилена на данной системе достигает 40 % при селективности образования пропилена 90–95 %, однако катализатор быстро дезактивируется и не может быть регенерирован.

Основное преимущество оксида рения как компонента, катализирующего реакцию ме-

татезиса, – его активность при низких температурах (до 200 °С), т. е. в наиболее благоприятной с точки зрения термодинамики температурной области [4]. В качестве носителя для рений-оксидных катализаторов используются F^-/Al_2O_3 [5] и B_2O_3/Al_2O_3 [6, 7]. Ранее мы предложили использовать боратсодержащий оксид алюминия в качестве носителя для катализаторов олигомеризации этилена [8], а также систему $NiO-Re_2O_7/B_2O_3-Al_2O_3$ как катализатор одностадийного синтеза пропилена из этилена [9]. В данной работе проведен подробный анализ влияния содержания Re_2O_7 и NiO на физико-химические и каталитические свойства предлагаемой системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Носитель для катализатора синтеза пропилена из этилена – боратсодержащий оксид алюминия – 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 по влагоемкости фракции носителя с размером зерна 0.1–0.5 мм водным раствором, содержащим смесь растворов нитрата никеля и рениевой кислоты. Варьирование содержания оксидов рения и никеля осуществлялось путем использования растворов предшественников ($Ni(NO_3)_2$, $HReO_4$) в различной концентрации. После пропитки образцы высушивали при 120 °С и прокаливали при 550 °С. Номинальное содержание NiO в готовом катализаторе составляло 5, 10 и 15 мас. %; номинальное содержание Re_2O_7 – 5, 10, 15 и 20 мас. %.

Готовые образцы условно обозначены как xNi_yRe , где x – содержание оксида никеля, мас. %; y – содержание Re_2O_7 , мас. %. В случае катализаторов, содержащих только NiO или только Re_2O_7 , образцы обозначены как xNi или yRe соответственно.

Элементный состав образцов определяли после их полного растворения под действием

смеси кислот методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе AA-6300 (Shimadzu). Фазовый состав носителя и катализаторов исследовали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker) в CuK_{α} -излучении. Идентификация проводилась с использованием базы данных ICDD PDF-2 2006 Release. Текстурные характеристики носителя ($S_{уд}$ – удельная поверхность, $V_{пор}$ – объем пор, $D_{ср}$ – средний диаметр пор) определяли по данным низкотемпературной адсорбции азота (77.4 К) (прибор ASAP 2000, Micromeritics). Величину $S_{уд}$ оценивали методом БЭТ по изотерме адсорбции в интервале равновесных относительных значений паров азота 0.05–0.30. Значение $V_{уд}$ определяли по величине адсорбции азота при равновесном относительном значении паров азота 0.990. Средний диаметр пор рассчитывали по уравнению: $D_{ср} = 4V_{уд}/S_{уд}$. Термогравиметрический анализ проводили на приборе STA 449 C (фирма Netzsch) в потоке газовой смеси 20 об. % O_2 + 80 об. % Ar (чистота 99.999 об. %) в интервале температур 25–900 °С при скорости нагрева 2.5 °С/мин. Исследование методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО проводили с использованием Фурье-спектрометра IR Prestige 21 (фирма Shimadzu) с вакуумной ячейкой. Образцы, спрессованные в таблетки без связующего (плотность 15–25 мг/см²) и помещенные в вакуумную ячейку, нагревали в течение 2 ч при температуре 400 °С и давлении 10^{-3} Па. Спектры регистрировали при комнатной температуре ((20±2) °С) и давлении СО 10 торр в области волновых чисел 1800–4000 см⁻¹ (разрешение 4 см⁻¹) с числом накоплений спектров, равным 64. Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) образцов получали на спектрофотометре UVV 2501 PC фирмы Shimadzu с приставкой диффузного отражения ISRR 240A относительно $BaSO_4$ в диапазоне волновых чисел 11 000–52 000 см⁻¹.

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 10.0 г и перед началом испытаний активировали в токе сухого воздуха при 550 °С в течение 1 ч. В качестве сырья ис-

пользовали этилен с чистотой 99.95 мас. %. Эксперименты проводили при атмосферном давлении и массовой скорости подачи этилена 1.0 ч^{-1} . Для каждого образца активность определялась последовательно при температурах 40, 80, 120, 150 и 200 °С. Время выдержки при каждой температуре составляло 1 ч.

Углеродородные составы смеси продуктов процесса превращения этилена анализировали в режиме online 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.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ химического состава образцов показал, что в целом фактическое содержание никеля и рения в них соответствует расчет-

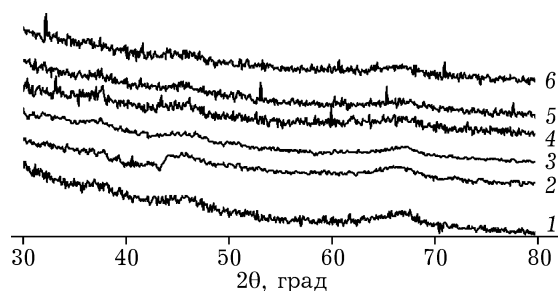


Рис. 1. РФА образцов серий $x\text{Ni}\gamma\text{Re}$ и γRe : BA (1), 10Ni (2), 5Re (3), 15Ni5Re (4), 10Re (5), 10Ni10Re (6).

ному (табл. 1). Значительного уноса летучего оксида рения при прокаливании, описанного в [10], для данных образцов не наблюдается. Вероятно, это обусловлено взаимодействием рения и алюмооксидного носителя [7]. По данным исследования текстуры образцов (см. табл. 1), их удельная поверхность, объем пор и их размер закономерно снижаются с повышением содержания нанесенных оксидов, что указывает на равномерное распределение

ТАБЛИЦА 1

Состав и текстурные характеристики катализаторов

Образец	Состав, мас. %		Текстурные характеристики		
	NiO	Re ₂ O ₇	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{уд}}$, см ³ /г	$D_{\text{ср}}$, Å
5Re	–	5.1	208	0.5	98
10Re	–	10.9	209	0.44	85
15Re	–	13.0	–	–	–
20Re	–	16.6	145	0.32	89
5Ni	4.5	–	–	–	–
10Ni	9.9	–	–	–	–
15Ni	14.8	–	–	–	–
5Ni5Re	4.9	5.1	224	0.44	78
10Ni5Re	9.5	3.7	199	0.40	80
15Ni5Re	14.7	4.5	183	0.37	81
5Ni10Re	4.4	10.8	218	0.43	78
10Ni10Re	9.9	10.3	155	0.37	96
15Ni10Re	13.6	12.2	155	0.34	88
5Ni15Re	4.3	12.5	–	–	–
10Ni15Re	8.1	12.4	–	–	–
15Ni15Re	11.8	11.2	–	–	–
5Ni20Re	3.9	19.0	–	–	–
10Ni20Re	8.0	19.7	–	–	–
15Ni20Re	12.3	18.9	–	–	–

Примечание. Прочерк – нет данных.

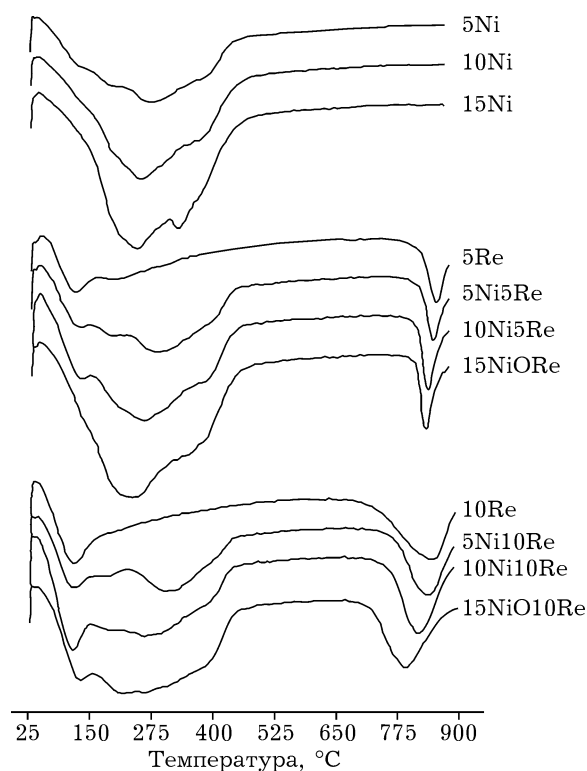


Рис. 2. Дифференциальные кривые потери массы (ДТГ) образцов серий $x\text{Ni}$ и $x\text{Ni}\gamma\text{Re}$.

активных компонентов и отсутствие блокировки пор. При этом, по данным РФА (рис. 1), в порах носителя не образуется каких-либо кристаллических фаз. Это может указывать на высокую дисперсность нанесенных оксидов.

Термогравиметрический анализ никельсодержащих образцов показал (рис. 2), что в процессе прокаливания образцов нитрат никеля сначала разлагается до нитрита никеля (200–250 °С), а затем до оксида никеля (300–350 °С) [11]. На ДТА-кривой для образца, содержащего только рений, присутствуют лишь сигнал в области температур до 150 °С, который соответствует разложению рениевой кислоты, а также сигнал в высокотемпературной области (примерно 800 °С), соответствующий разложению оксида рения. Эти данные подтверждают, что нанесенный оксид рения, возгонка которого обычно начинается при температуре 360 °С [10], в исследуемых

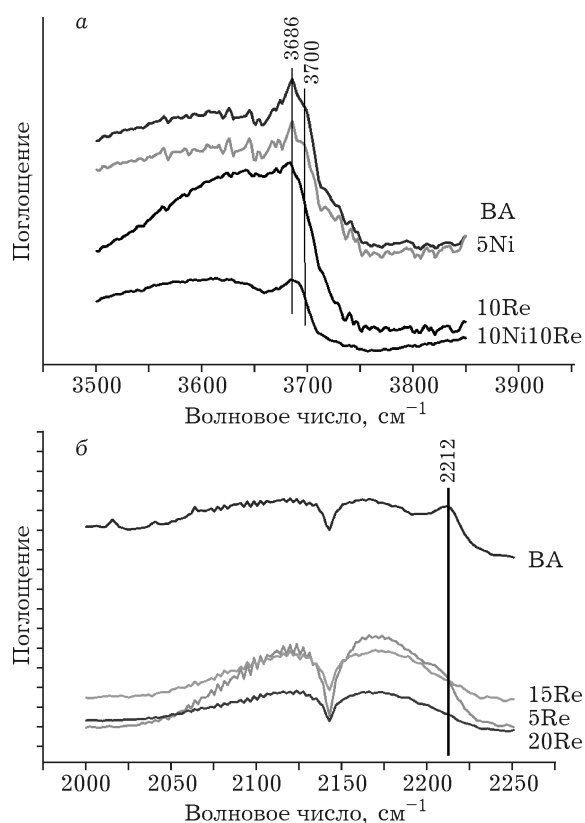


Рис. 3. ИК-спектры гидроксильного покрова носителя ВА и катализаторов с различным содержанием нанесенных оксидов рения и никеля (а) и адсорбированного СО образцов серии x Re и носителя ВА (б).

образцах прочно связан с поверхностью носителя. Подобное взаимодействие описано ранее другими авторами [12].

На рис. 3, а приведены ИК-спектры исследуемых образцов катализаторов в области колебаний поверхностных ОН-групп. Видно,

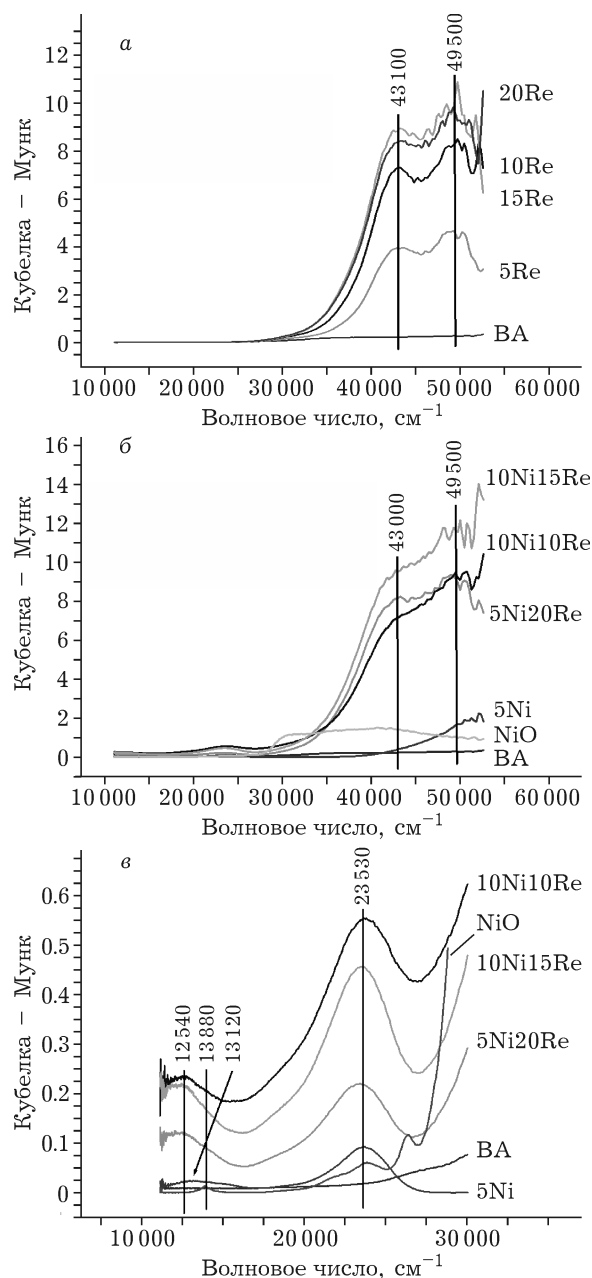


Рис. 4. Спектры диффузного отражения катализаторов: а – носитель ВА и катализаторы серии y Re; б – носитель ВА, массивный NiO и катализаторы серии x Ni y Re; в – носитель ВА, массивный NiO и катализаторы серии x Ni y Re в области никеля.

что с увеличением содержания в образцах никеля и рения уменьшается интенсивность полос поглощения (п. п.) с максимумами при 3700 и 3686 см^{-1} , относящихся к структурным типам $-\text{В}-\text{ОН}$ и $-\text{В}-\text{ОН}-\text{Al}$ соответственно. Ранее было установлено [13, 14], что обработка носителя раствором нитрата никеля приводит к ионному обмену протонов кислотных поверхностных OH -групп на катионы никеля, степень которого зависит от количества введенного модификатора. Кроме того, изменение кислотных свойств поверхности катализатора $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{V}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от содержания Re_2O_7 авторы работы [7] связывают с особенностями закрепления ренийсодержащих частиц на поверхности боратсодержащего оксида алюминия. Так, группы ReO_4^- в первую очередь взаимодействуют с льюисовскими центрами носителя (Al^{3+}), а в ходе температурной обработки катализатора происходит и замещение основных OH -групп. Таким образом, состав гидроксильного покрова носителя может изменяться в результате его взаимодействия как с катионами никеля, так и с перренат-анионами.

В ИК-спектрах адсорбированного CO (см. рис. 3, б) исследуемых образцов наблюдается полоса поглощения при 2212 см^{-1} , характеризующая сильные льюисовские центры носителя (Al^{3+}). С увеличением содержания рения интенсивность этой п.п. уменьшается, что, по-видимому, связано с закреплением перренат-анионов на ЛКЦ. Это подтверждает данные ДТА, свидетельствующие об отсутствии уноса оксида рения с поверхности катализатора. Полос поглощения, характерных для карбонильных связей $\text{Re}-\text{CO}$, в этих спектрах нет, что, по данным [15], указывает на присутствие рения в исследуемых образцах исключительно в высшей степени окисления (+7).

На это также указывают полосы поглощения при 43 100 и 49 500 см^{-1} в спектрах ЭСДО

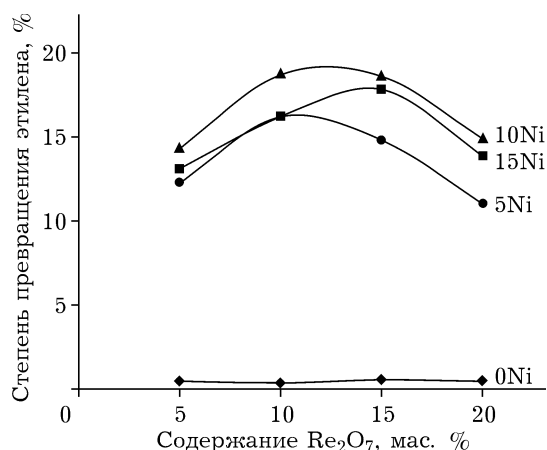


Рис. 5. Зависимость степени превращения этилена от состава катализаторов после 1 ч процесса. Температура процесса 40 °С, давление 0.1 МПа, массовая скорость подачи сырья 1 ч^{-1} .

ренийсодержащих образцов (рис. 4, а, б). Наблюдаемые п.п. при 12 540 и 23 530 см^{-1} соответствуют иону Ni^{2+} в октаэдрической координации (см. рис. 4, в). Положение максимума данных п.п. при 12 540 см^{-1} определяется лигандным окружением катионов никеля [16]. Анализ представленных данных показал, что при введении рения в образцы максимум данной п.п. смещается с 13 880 см^{-1} для NiO до 12 540 см^{-1} . Возможно, это связано с образованием в ренийсодержащих образцах не только поверхностных соединений бора, но и перренатов никеля.

Испытания никельсодержащих катализаторов без добавок рения показали, что основное направление превращения этилена на них – олигомеризация. Для образцов, содержащих 5, 10 и 15 мас. %, величина степени превращения при 40 °С составила 2.9, 7.8 и 6.3 % соответственно. Селективность процесса по бутенам достигает 87–94 % (табл. 2). На образцах, не содержащих никель, этилен практически не превращается: в смеси продуктов процесса удается обнаружить лишь

ТАБЛИЦА 2

Показатели процесса для катализаторов серии $x\text{Ni}$

Образцы	Степень превращения, %	Выход, %		C_{5+}	Селективность, %	
		Пропилен	Бутены		Бутены	C_{5+}
5Ni	2.9	0	2.7	0.2	94.0	5.9
10Ni	7.8	0	6.7	1.0	87.0	12.6
15Ni	6.3	0	5.7	0.6	91.0	8.9

следовые количества пропилена. На образцах, содержащих никель, и рений, наблюдается селективное образование пропилена. Они характеризуются более высокой степенью конверсии этилена по сравнению с образцами, не содержащими рений (рис. 5). Очевидно, это связано с одновременным расходом этилена в реакциях олигомеризации и метатезиса. Зависимости степени превращения этилена от содержания рения для таких образцов носят экстремальный характер с широким максимумом в области содержаний Re_2O_7 10–15 мас. %. Максимальной активностью в серии $x\text{Ni}/\text{Re}$ обладают катализаторы с содержанием NiO 10 мас. %. Степень конверсии для образцов $10\text{Ni}/10\text{Re}$ и $10\text{Ni}/15\text{Re}$ составляет 18,5 и 18,7 % соответственно.

Выход пропилена при 40 °С на катализаторах с различным содержанием никеля и рения в целом коррелирует с активностью образцов, т. е. селективность в данном интервале условий незначительно зависит от степени превращения этилена (рис. 6). Наибольший выход пропилена обеспечивают образцы, содержащие 5–10 мас. % NiO и 10–15 мас. % Re_2O_7 . Выход пропилена, достигнутый на таких катализаторах, составил 9,2, 11,6 и 10,0 % для образцов $5\text{Ni}/5\text{Re}$, $5\text{Ni}/10\text{Re}$ и $10\text{Ni}/15\text{Re}$ соответственно.

Влияние температуры на активность образцов и состав продуктов превращения этилена для катализаторов $5\text{Ni}/5\text{Re}$, $5\text{Ni}/10\text{Re}$, $10\text{Ni}/15\text{Re}$ показано на рис. 7. Видно, что в рамках используемой методики испытаний

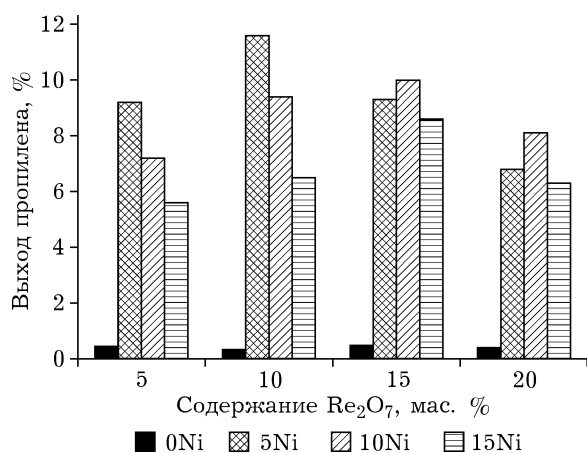


Рис. 6. Зависимость выхода пропилена от состава катализаторов после 1 ч процесса. Температура процесса 40 °С, давление 0,1 МПа, массовая скорость подачи сырья 1 ч^{-1} .

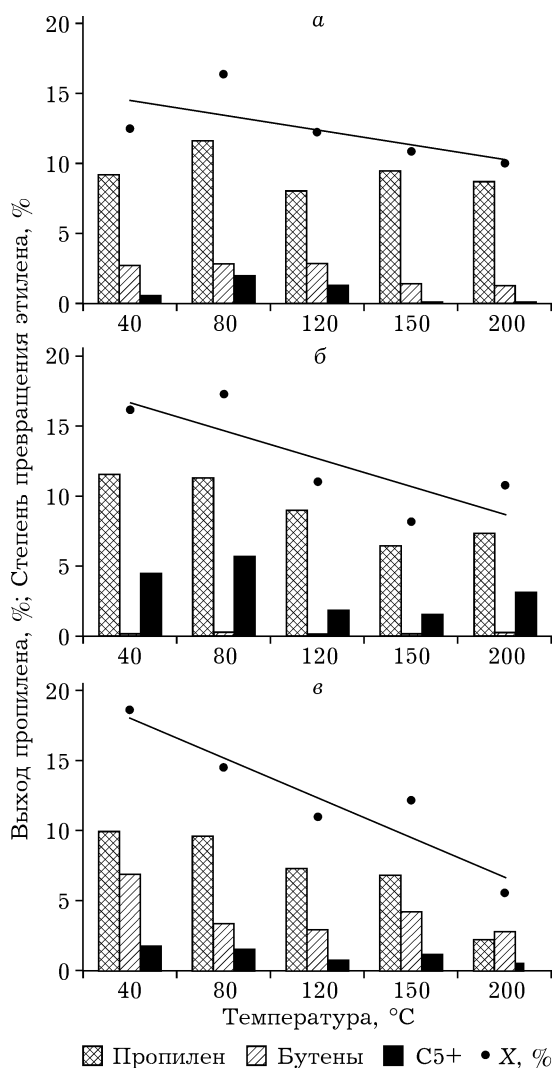


Рис. 7. Зависимость степени превращения этилена и выхода пропилена от температуры процесса для никель- и ренийсодержащих катализаторов: а – $5\text{Ni}/5\text{Re}$, б – $5\text{Ni}/10\text{Re}$, в – $10\text{Ni}/15\text{Re}$.

степень превращения этилена снижается с ростом температуры. Очевидно, это связано с дезактивацией катализаторов, поскольку их испытания при различных температурах проводились последовательно для одной загрузки образца. Однозначного влияния температуры на состав образующихся продуктов не обнаружено, однако селективность процесса существенно зависит от состава катализатора. Наибольшей селективностью обладает образец, содержащий по 5 мас. % никеля и рения. Выход бутенов для него не превышает 3 мас. %, а алкенов C_{5+} – 2 мас. %. Для образца $5\text{Ni}/10\text{Re}$ в продуктах обнаруживаются

лишь следовые количества бутенов, а побочные продукты преимущественно представлены углеводородами C₅₊. Образец, содержащий 10 мас. % NiO и 15 мас. % Re₂O₇, характеризуется максимальным выходом побочных продуктов, однако основную их долю составляют бутены. Таким образом, при содержании рения в катализаторе более 5 мас. % снижается скорость реакций метатезиса, в результате чего доля олигомеров этилена, вступающих в реакцию этенолиза, уменьшается. Кроме того, как показано методом ЭСДО, присутствие перренат-анионов на поверхности катализатора приводит к изменению координационного окружения катионов никеля. Возможно, это обуславливает иной характер распределения продуктов превращения этилена на стадии олигомеризации и образование значительных количеств углеводородов C₅₊. Как следствие, при уменьшении молярного соотношения NiO/Re₂O₇ в ряду образцов 5Ni5Re (6.5) > 10Ni15Re (4.3) > 5Ni10Re (3.2) может возрастать выход и удельный вес побочных продуктов. Исходя из этого, оптимальное с точки зрения получения максимального выхода пропилена содержание никеля и рения в катализаторах его одностадийного синтеза из этилена должно составлять по 5 мас. % в пересчете на NiO и Re₂O₇.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что система NiO–Re₂O₇/B₂O₃–Al₂O₃ может служить катализатором одностадийного синтеза пропилена из этилена. Наибольшей селективностью обладает катализатор с номинальным содержанием Ni и Re по 5 мас. % (в пересчете на NiO и Re₂O₇).

2. Установлено, что оксиды никеля и рения в системе NiO–Re₂O₇/B₂O₃–Al₂O₃ рентгеноаморфные. При этом как никель-, так и ренийсодержащие компоненты катализатора химически связаны с поверхностью носителя.

3. Спектральными методами установлено, что рений присутствует в катализаторе в высшей степени окисления, а никель – в виде катионов Ni²⁺, находящихся в лигандном окружении борат- и, возможно, перренат-анионов.

4. Установлено, что при содержании рения в катализаторе более 10–15 мас. % снижается селективность процесса одностадийного синтеза пропилена из этилена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-12258 офи_м).

Авторы выражают благодарность М. С. Михайловой, А. Б. Арбузову, Н. В. Антоничевой, Н. Н. Леонтьевой, Г. Г. Савельевой, Т. В. Киреевой, А. В. Шиловой, В. А. Дроздову за сотрудничество в ходе выполнения работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 US Pat. No. 3431316, 1969; Пат. 2457900 РФ, 2012.
- 2 US Pat. No. 7638672, 2009.
- 3 US Pat. No. 2010/0197482, 2010.
- 4 Булчевский Е. А., Лавренов А. В., Сайфулина Л. Ф. // *Химия уст. разв.* 2014. Т. 22, № 5. С. 561–567.
- 5 Пат. 2292951 РФ, 2007.
- 6 Пат. 2457900 РФ, 2012.
- 7 Sibeidjin M., van Veen J. A. R., Bliet A., Moulijn J. A. // *J. Catal.* 1994. Vol. 145. P. 416–428.
- 8 Лавренов А. В., Булчевский 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.
- 9 Пат. 2427421 РФ, 2011.
- 10 Wagstaff N. and Prins R. // *J. Catal.* 1979. Vol. 59. P. 437.
- 11 Волков А. И., Жарский И. М. *Большой химический справочник.* Минск: Совр. шк., 2005. С. 185.
- 12 Xiaoding Xu, Vonk D. and Mol J. C. // *Thermochim. Acta.* 1986. Vol. 105. P. 135–148.
- 13 Sibeijn M., Spronk R., van Veen J. A. R. and Mol J. C. // *Catal Letter.* 1991. Vol. 8. P. 201–208.
- 14 Лавренов А. В., Булчевский Е. А., Моисеенко М. А., Дроздов В. А., Арбузов А. Б., Гуляева Т. И., Лихолобов В. А., Дуплякин В. К. // *Кинетика и катализ.* 2010. Том 51, № 3. С. 423–428.
- 15 Daniell W., Weingand T., Knozinger H. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2003. P. 204–205.
- 16 Сурин С. А., Чукин Г. Д., Сидельковская В. Г. и др. // *Кинетика и катализ.* 1988. Т. 29, № 2. С. 443–448.

