

Б.В.Пешнев¹, А.И.Николаев¹, Н.Ю.Асилова¹, Е.В.Минаева²

¹Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, Россия;

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: peshnevbv@mail.ru)

Гидроолигомеризация ацетилена, полученного из газов электрокрекинга

В настоящей работе изучена возможность синтеза углеводородов C_{4+} гидроолигомеризацией ацетилена, содержащегося в газе электрокрекинга органического сырья. Установлено, что температура синтеза и отложение углерода на поверхности катализатора существенно влияют на селективность гидроолигомеризации ацетилена. Показано, что состав образовавшихся жидких углеводородов зависит от носителя катализатора.

Ключевые слова: синтез углеводородов, гидроолигомеризация ацетилена, газы электрокрекинга, селективность гидроолигомеризации ацетилена.

В списке приоритетных задач особое место занимает решение проблемы квалифицированного и рационального использования отходов производств нефтехимического синтеза. В работе [1] предложено применять для этих целей процесс электрокрекинга и рассмотрены возможные направления использования образующихся при этом продуктов. Одно из возможных направлений применения газа предполагало синтез на его основе углеводородов C_{4+} .

Реакции димеризации, тримеризации, гидроолигомеризации ацетилена, приводящие к образованию углеводородов C_4 и выше, исследовались ещё в 30–40-х годах XX в. [2–4]. А.Д.Петровым и Л.И.Анцусом было показано, что на гетерогенных никель-содержащих катализаторах различного состава можно получать широкую фракцию углеводородов или индивидуальные углеводороды (изобутилен, гексены и др.). Работы проводились при давлениях от атмосферного до 25 атм. в области температур $35\div 200\text{ }^\circ\text{C}$ с использованием ацетилено-водородной смеси, разбавленной азотом. Соотношение H_2/C_2H_2 в смеси составляло $1,5\div 4,0$. При этом содержание ацетилена в смесях варьировалось в интервале $5\div 10\text{ }\%$ мол., а концентрация инертного газа (азота или гелия) была не менее $50\text{ }\%$ мол.

Резкое повышение цены на нефть, приводящее к увеличению стоимости моторных топлив, стимулировало поиск альтернативных источников углеводородов для производства топлив. Как правило, для этих целей предлагается использовать спирты, получаемые из возобновляемого растительного сырья. Но возможны и другие решения. Например, авторами [5–7] предложено пиролизом природного газа получать ацетилен, а потом его гидроолигомеризацией — жидкие топлива. Однако, несмотря на прикладную ориентацию этих работ, выход жидких углеводородов на газ пиролиза невысок, так как содержание ацетилена в смеси не превышает $10\text{ }\%$ мол.

В процессе электрокрекинга образуется газ, содержащий $15\div 30\text{ }\%$ мол. ацетилена, что позволяет ожидать существенно большего выхода жидких углеводородов. Целью настоящего исследования являлось установление возможности синтеза углеводородов C_{4+} гидроолигомеризацией ацетилена непосредственно из газов электрокрекинга.

Газ состава (% мол.) H_2 — $61,0\div 64,0$; CH_4 — $2,5\div 3,0$; C_2H_6 — $0,4\div 0,7$; C_2H_4 — $5,0\div 6,0$; C_3H_6 — $0,8\div 1,5$; C_2H_2 — $27,0\div 29,0$ получали разложением дизельной фракции нефти в низковольтных нестационарных разрядах.

Синтез проводили на лабораторной установке проточного типа. В качестве катализаторов использовали промышленный контакт, применяемый в процессе конверсии природного газа, и модельные системы, нанесенные на сибунит или силикагель.

Промышленный катализатор (ГИАП-16) имел состав (% масс.): NiO — $23,0\div 26,0$; Al_2O_3 — $44,0\div 52,0$; MgO — $13,0\div 17,0$; BaO — $0,6\div 1,2$; CaO — $6,0\div 13,0$.

Модельные катализаторы получали пропиткой носителя «по влагоемкости». Сибунит пропитывали раствором нитрата никеля, а силикагель — раствором формиата никеля. Затем образцы в течение 2 ч сушили при температуре $120\text{ }^\circ\text{C}$ и прокаливали 1 ч при $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Содержание Ni , в пересчёте на металл, составляло 1,0; 3,0; 5,0 и $10,0\text{ }\%$ масс.

Характеристики носителей каталитических систем приведены в таблице 1.

Физико-механические характеристики носителей катализаторов

Показатель	Носитель		
	ГИАП16	Сибунит	Силикагель
Насыпная плотность, г/см ³	~1,0	0,5 ÷ 0,65	~0,4
Удельная поверхность, м ² /г	~40	330÷370	280÷300
Общий объем пор, см ³ /г	0,15÷0,4	0,5÷0,6	0,5÷0,8
Размер пор, нм	Не определялся	20÷50	5÷8
Размер гранул, мм	0,25÷0,50	0,25÷0,50	0,25÷0,50
Механическая прочность, кг/см ²	600÷800	~70	Не определялась

Перед началом эксперимента катализаторы восстанавливали в течение 2 ч в токе водорода при температуре 400 °С.

Газообразные продукты анализировали на хроматографе 3700. Детектор — катарометр, ток моста — 90 мА. Хроматографическая фаза — γ -Al₂O₃, промотированный NaOH. Длина колонки 7 м, диаметр — 3 мм. Температура термостата колонок: начальная — 60 °С, конечная — 100 °С, скорость подъема температуры — 5 °С/мин, газ-носитель — азот, расход — 4 л/ч.

Жидкие продукты реакции анализировали на хроматографе Agilent Technologies 6890N, оснащенном масс-детектором Agilent 5973N. Делительная колонка HP-1 с размерами 50 м × 0,32 мм, хроматографическая фаза — полиметилсилоксан. Термостат колонок запрограммирован на подъем температуры от 50 до 290 °С со скоростью 10 °С/мин. Также использовался хроматограф Кристалл 5000.1 UniChrom с детектором ионизации пламени. Делительная колонка — Rtx-1 PONA 100 м × 0,25 мм × 0,5 мкм. Термостат колонок запрограммирован на подъем температуры от 40 до 220 °С со скоростью 1,8 °С/мин.

Каталитические исследования гидроолигомеризации ацетилена проводили при температурах 150–270 °С в интервале объемных скоростей подачи газа 1500–7000 ч⁻¹.

На катализаторе ГИАП-16 при температуре 30 °С и объемной скорости подачи газа — 4500 ч⁻¹ была отмечена полная конверсия ацетилена, которая сохранялась в течение всего эксперимента (6 ч). Однако в продуктах реакции при этих условиях фиксировались только алканы, преимущественно этан и бутаны. Это, а также значительный экзотермический эффект (в течение 30 мин от начала эксперимента слой катализатора разогревался до ~125 °С) свидетельствовали о протекании реакций димеризации ацетилена и преимущественно гидрирования его и образующихся продуктов.

Повышение температуры синтеза до 150 °С приводило к снижению гидрирующей способности катализатора, которая при этом уменьшалась и в процессе эксперимента. При этой температуре и объемной скорости подачи газа 4500 ч⁻¹ в отходящем газе на 90 мин появлялись алкены (C₂H₄ и C₄H₈), выход которых к 360 мин возрос до 20 %. В продуктах реакции также были обнаружены и жидкие углеводороды, выход которых практически не менялся во времени и составлял ~15 % на ацетилен.

При 250 °С (объемная скорость подачи газа та же) алкены фиксировались в отходящем газе уже в самом начале эксперимента. В газах реакции появился метан, а выход жидких углеводородов снизился до ~11 %.

На поверхности катализатора было отмечено отложение углерода. Интенсивность образования углеродных отложений на поверхности катализатора увеличивалась при повышении температуры, что согласуется с результатами термодинамических расчетов и данными других исследований [8].

Проведенные эксперименты подтвердили предположение о возможности синтеза жидких углеводородов из газов электрокрекинга, а их результаты согласуются с работами [9, 10], авторы которых показали, что температура синтеза и отложение углерода на поверхности катализатора существенно влияют на селективность гидроолигомеризации ацетилена.

Содержание активной фазы в модельных каталитических системах было значительно ниже, чем на катализаторе ГИАП-16. Это обусловлено тем, что авторы работы [10] установили, что уменьшение содержания Ni в катализаторе снижает интенсивность образования углерода и повышает стабильность работы контакта.

Аналогичные результаты были получены и в наших исследованиях. Например, на катализаторе 10 % Ni/силикагель выход жидких углеводородов составлял ~17 % масс. (температура — 160 °С, объемная скорость подачи газа — 1500 ч⁻¹), а на катализаторе 2 % Ni/силикагель (условия те же) ~40 % масс.

При этом было отмечено влияние температуры на стабильность их работы, которая возрастала при повышении температуры. Так, при температуре синтеза 150 °С конверсия ацетилена начала снижаться через 120 мин, при 200 °С — через 240 мин, а при 250 °С снижения конверсии ацетилена не фиксировалось в течение 7 ч работы (катализатор — 5 % Ni/сибунит, объёмная скорость подачи газа — 4800 ч⁻¹).

Было также отмечено сокращение времени стабильной работы катализатора при повышении объёмной скорости подачи газа.

Наиболее вероятной причиной подобного влияния температуры и объёмной скорости подачи газа на стабильность работы катализатора является зависимость лимитирующей стадии реакции от условий её проведения.

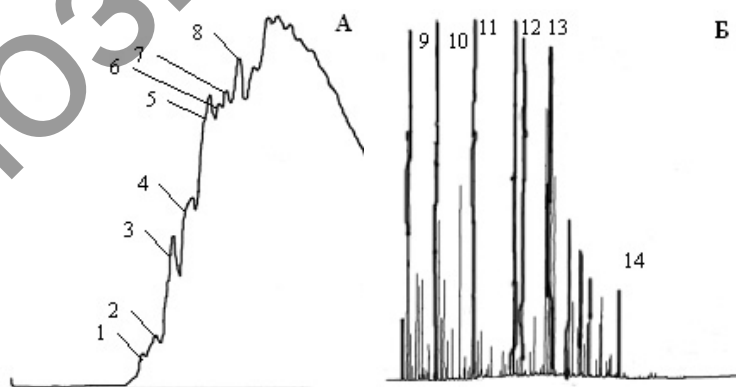
При низких объёмных скоростях подачи газа и высоких температурах лимитирующей стадией реакции является диффузия реагента (ацетилена). В этих условиях продукты реакции под действием высоких температур успевают эвакуироваться с поверхности катализатора до последующего акта химического взаимодействия. При увеличении расхода газа лимитирующей стадией становится сам акт химического взаимодействия, скорость образования высокомолекулярных углеводородов увеличивается, температура кипения образовавшихся продуктов повышается, и они вступают во вторичные реакции полимеризации и поликонденсации до эвакуации с поверхности катализатора. В результате на поверхности катализатора образуется плотное, высокомолекулярное углеводородное образование, блокирующее активные центры.

При снижении температуры синтеза скорость эвакуации продуктов с поверхности катализатора снижается, они вовлекаются во вторичные превращения, что сказывается на стабильности работы катализатора.

Высказанное предположение подтверждается тем, что на поверхности катализатора, после проведения синтеза при 150 °С, были обнаружены следы жидких продуктов. После проведения синтеза при 250 °С поверхность катализатора оставалась сухой.

Катализатор удавалось регенерировать, термообработывая его в течение 2 ч в токе водорода при 400 °С (аналогично предварительному восстановлению) или экстрагируя с поверхности катализатора образовавшиеся высокомолекулярные соединения низкокипящими углеводородами.

Состав образовавшихся жидких углеводородов зависел от носителя катализатора (см. рис.). На катализаторе 5 % Ni/сибунит (250 °С и объёмная скорость подачи газа 4800 ч⁻¹) образовывались, преимущественно, алкены нормального строения C₆–C₁₄, склонные к самопроизвольной олигомеризации даже при комнатной температуре. Наглядной иллюстрацией протекания этих процессов является изменение показателя преломления. Непосредственно после синтеза коэффициент рефракции смеси жидких продуктов составлял 1,4699, а через 180 ч (образец хранился в темном месте) он возрос до 1,4783.



1 — 3-гексены; 2 — 3-гептены; 3 — транс-4-октен; 4 — 3-нонен; 5 — цис-4-децен; 6 — цис-1,4-ундекадиен; 7 — транс-5-додецен; 8 — транс-3-тетрадецен; 9 — бензол; 10 — толуол; 11 — *m*-ксилол; 12 — *n*-ксилол; 13 — *o*-ксилол; 14 — 1,3,5-циклооктатриен

Рисунок. Хроматограмма жидких продуктов: А — синтезированных на катализаторе 5 % Ni/сибунит при 250 °С и объёмной скорости подачи газа 4800 ч⁻¹; Б — синтезированных на катализаторе 3 % Ni/силикагель при 200 °С и объёмной скорости подачи газа 1500 ч⁻¹

Среди продуктов, синтезированных на катализаторах, нанесенных на силикагель, присутствовали, главным образом, бензол и его производные.

Представленные результаты свидетельствуют о возможности направленного синтеза жидких углеводородов из газа электрокрекинга и повышают привлекательность процесса утилизации жидких органических отходов в электрической дуге.

Неменьший интерес могут представить газы, образующиеся при электрокрекинге кислородсодержащих соединений. Это связано с тем, что эти газы, кроме ацетилена и водорода, содержат монооксид углерода и могут быть использованы в процессах оксосинтеза. В МИТХТ им. М.В.Ломоносова ещё в середине 80-х годов XX в. проводились исследования по синтезу 1,4-бутандиола из газа электрокрекинга этилового спирта.

References

- 1 Nikolayev A.I., Olusvagen D.A. et al. Possible future of the old process // Bulletin of Karaganda University. Chemistry Series. — 2011. — No. 2 (62). — P. 100–104.
- 2 Petrov A.D., Antsus L.I. Catalytic hydrogenation and polymerization of acetylene-hydrogen mixtures // Izvestiya AN SSSR OChN (Bulletin of USSR Academy of Sciences). — 1940. — No. 2. — P. 271–274.
- 3 Petrov A.D., Antsus L.I. Catalytic hydrogenation and polymerization of acetylene-hydrogen mixtures. Synthesis of isobutene from acetylene and hydrogen // ZHFK (Journal of Physical Chemistry). — 1940. — Vol. 14. — No. 9–10. — P. 1308–1312.
- 4 Antsus L.I., Petrov A.D. About catalytic hydrodimerization of acetylene at atmospheric pressure // Dokl AN SSSR (Proceedings of the USSR Academy of Sciences). — 1946. — Vol. 53. — No. 7. — P. 623–626.
- 5 Hall K.R., Bulling J.A. et al. Method for converting natural gas to liquid hydrocarbons: US patent 6,130,260. № 09/199, 502; Date of patent Oct. 10, 2000.
- 6 Hall K.R., Bulling J.A. et al. Method for converting natural gas to liquid hydrocarbons: US patent 6,323,247 B1. № 09/574, 510; Date of patent Nov. 27, 2001.
- 7 Hall K.R., Bulling J.A. et al. Method for converting natural gas to liquid hydrocarbons: US patent 6,602,290 B2. № 09/803, 122; Date of patent Aug. 5, 2003.
- 8 Peshnev B.V., Nikolayev A.I., Ismail A. Preparation of Carbon Nanofibers from Electrocracking Gas on an Iron Oxide Catalyst // Khimiya Tverdogo Topliva. — 2009. — No. 1. — P. 54–57.
- 9 Rodriguez J.C., Marchi A.J. et al. Effect of Zn Content on Catalytic Activity and Physicochemical Properties of Ni-Based Catalysts for Selective Hydrogenation of Acetylene // J. Catal. — 1997. — Vol. 171. — No. 1. — P. 268–278.
- 10 Trimm D.L., Liu I.O.Y., Cant N.W. The oligomerization of acetylene over nickel on silica catalysts. Product distribution and pathways // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 288. — 2008. — P. 63–74.

Б.В.Пешнев, А.И.Николаев, Н.Ю.Асилова, Е.В.Минаева

Электрокрекинг газынан алынған ацетиленнің гидроолигомеризациясы

Макалада органикалық шикізат электрокрекингі газында болатын ацетиленнен гидроолигомеризация реакцияларымен C_{4+} көмірсутектерді синтездеу мүмкіндігі зерттелді. Синтездің температурасы және көміртектің катализатор бетінде қатпарлануы ацетиленнің гидроолигомеризация селективтілігіне әсер ететіні көрсетілді. Сондай-ақ туындаған сұйық көмірсутектердің құрамы катализатор тасымалынан тәуелді екендігі дәлелденді.

B.V.Peshnev, A.I.Nikolayev, N.Yu.Asilova, Ye.V.Minayeva

Hydro-oligomerization of acetylene obtained from electrocracking gas

In the present study, it is investigated the possibility of synthesizing C_{4+} hydrocarbons by hydro-oligomerization of acetylene contained in the electrocracking gas of organic materials. The temperature of synthesis and deposition of carbon on the catalyst surface affect significantly the selectivity of acetylene hydro-oligomerization. It is shown that the composition of the formed liquid hydrocarbons depends on the catalyst carrier.