

УДК 547.212: 547.313.2

СЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ЭТИЛЕНА ИЗ ЭТАНА

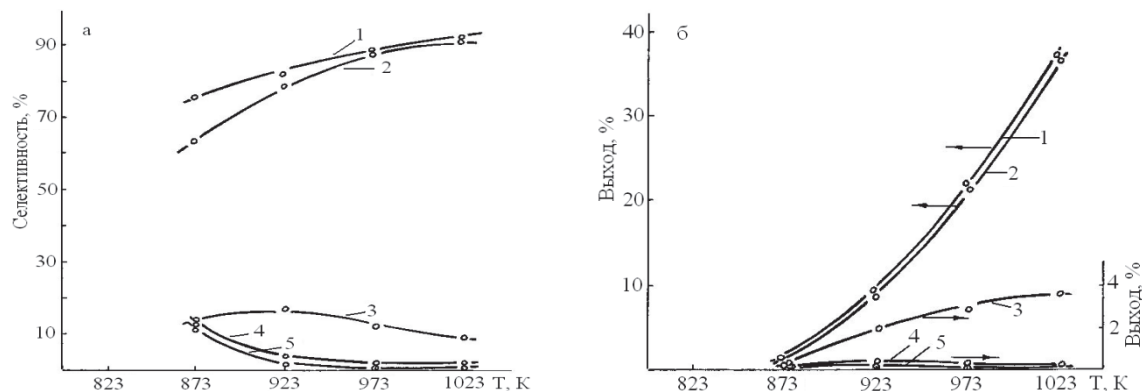
С.А. Тунгатарова, М. Жумабек

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан, tungatarova58@mail.ru

Катализаторы на основе гетерополисоединений, нанесенные на носители, ведут процесс в сторону окислительного дегидрирования алканов. Осуществлено исследование влияния параметров реакции и природы катализатора на качественный и количественный состав продуктов.

Процесс окислительного дегидрирования этана изучен на примере нанесенных на различные носители (алюмосиликат, кордиерит, цеолит CuAZ) гетерополисоединений (ГПС) Mo: а) кремнемолибденовой гетерополикислоты (ГПК) (2,3%, 5,0% и 10,0%); б) солей кремнемолибденовой ГПК, где внешнесферный водород замещен на элементы I, II групп Периодической системы и некоторые переходные элементы, проявляющие, согласно литературе, активность в реакциях окислительного дегидрирования алканов. Реакция изучена в реакционных смесях, содержащих C_2H_6 , O_2 , инертный газ N_2 , в присутствии или без паров воды. Опыты выполнены при атмосферном давлении в интервале температур 823-1023К.

На примере катализаторов $H_4SiMo_{12}O_{40}/AlSi$ и нанесенных на алюмосиликат солей $[SiMo_{12}]$ -ГПК, где внешнесферный водород замещен на Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Zn, Nd, Ni, Bi, Pb, показано, что при увеличении температуры от 823 до 1023К, независимо от процентного состава реакционной смеси, образуются этилен, кислородсодержащие органические соединения (КС) (формальдегид, ацетальдегид), оксид углерода, диоксид углерода, водород, в некоторых случаях бутан, бутен, цис-, транс-бутены, бутадиев. В зависимости от температуры кривые выхода и селективности образования указанных продуктов идентичны и имеют следующий вид (рисунок 1).

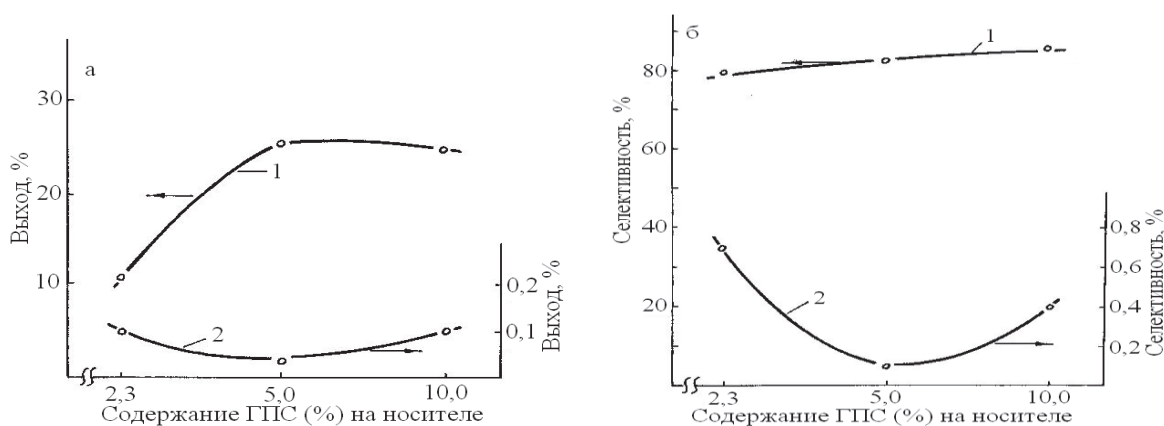


1 – сумма полезных продуктов, 2 – C_2H_4 , 3 – CO, 4 – КС, 5 – CO_2 . C_2H_6 – 20%, O_2 – 2,5%, H_2O – 10%, N_2 – 67,5%, τ – 0,45 с.

Рисунок 1 – Влияние температуры на селективность и выход продуктов реакции ОДЭ на катализаторе 10% $H_4SiMo_{12}O_{40}/AlSi$

Для всех катализаторов характерно увеличение степени конверсии этана от 2% до 30-49% с повышением температуры от 823К до 1023К. На всем интервале температур основным продуктом реакции являлся этилен. Селективность по C_2H_4 составляла 63-90%. С повышением температуры реакции выход C_2H_4 и CO увеличивался, в то время как выход CO_2 уменьшался. Количество КС не превышало 0,5% и максимально при температурах 873-923К. Суммарная селективность по полезным продуктам (ПП) (сумма углеводородов и кислородсодержащих органических соединений) составляла 90,3% при 1023К, это 464,2 г полезных продуктов с 1 м^3 пропущенного этана (с преимущественным выходом этилена – 461,5 г $C_2H_4/\text{м}^3$ C_2H_6). В указанном температурном интервале наблюдалось симбатное увеличение селективности по продуктам и конверсии этана. Суммарный выход побочных продуктов составлял 3-4%. По расходуемым и образующимся продуктам разбаланс составлял ~1,5%-2,5%.

На рисунке 2 представлено влияние содержания $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ на алюмосиликате на выход и селективность процесса по этилену и КС продуктам при температуре реакции 973К. Максимальный выход этилена (~25%) наблюдался на 5,0 и 10,0%-ных образцах. Количество КС продуктов (альдегиды) не превышало 0,2%, причем на 10,0% $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ оно было значительно выше, чем на 5%-м образце. Селективность по этилену на 10,0% $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{AlSi}$ имела максимальное значение (73,1-85,7%, $\text{Tr} = 923\text{-}973\text{К}$, что составляет $311,4 \text{ г } \text{C}_2\text{H}_4/\text{м}^3 \text{ C}_2\text{H}_6$). Дальнейшее понижение концентрации ГПС до 2,3% привело к резкому снижению выхода C_2H_4 до 10,9% ($\text{Tr} = 973\text{К}$) при селективности образования 79,6%, но селективность по КС продуктам была наиболее высокой по сравнению с 5,0 и 10,0% образцами. Показано, что на 10,0% и в особенности на 5,0%-ных образцах в продуктах реакции обнаружены C_4 углеводороды (бутан – 2,1-2,9%, дивинил – 0,8-1,4%).



1 – C_2H_4 , 2 – КС. $\text{C}_2\text{H}_6 - 20\%$, $\text{O}_2 - 2,5\%$, $\text{N}_2 - 77,5\%$, $\tau - 0,45 \text{ с}$, $T = 973 \text{ К}$.

Рисунок 2 – Влияние содержания $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{AlSi}$ на выход и селективность по C_2H_4 и КС продуктам

Селективность по CO и CO_2 на низкопроцентных образцах (2,3%) достаточно высока, а на более высокопроцентных образцах (5,0%, 10,0%) значения её снижались. Конверсия этана увеличивалась с возрастанием концентрации ГПС в катализаторе от 2,8%-13,7% до 4,3%-29,1%.

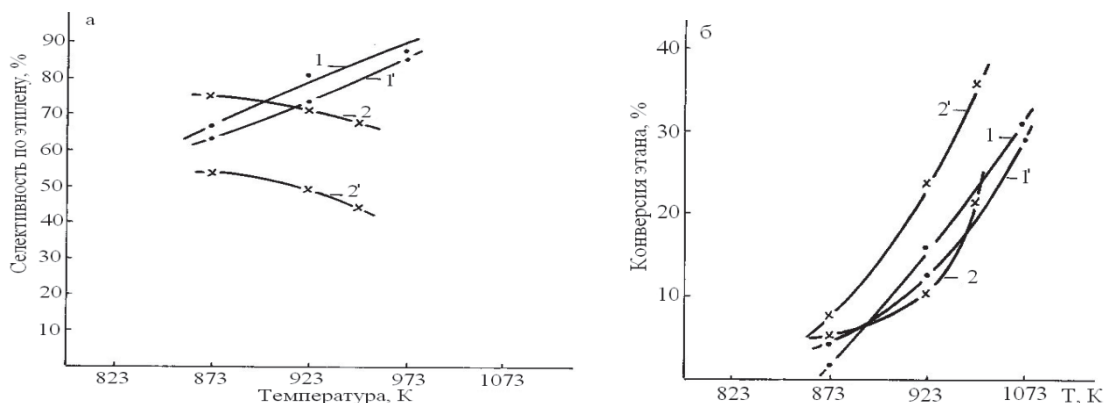
Анализ данных показывает, что катализатор с 10% ГПК на AlSi проявлял наиболее оптимальные свойства и выбран для дальнейших исследований.

Исследования по влиянию состава реакционной смеси на выход и селективность продуктов выполнены на образце 10% $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{AlSi}$ в условиях избытка этана ($\text{C}_2\text{H}_6 - 20\%$, $\text{O}_2 - 2,5\%$, $(\text{N}_2 \pm \text{H}_2\text{O}) - 77,5\%$) и недостатка ($\text{C}_2\text{H}_6 - 5\%$, $\text{O}_2 - 10\%$, $(\text{N}_2 \pm \text{H}_2\text{O}) - 85\%$) при $\tau - 0,4 \text{ с}$. Установлено, что в условиях избытка этана практически все показатели процесса имели лучшие значения. При увеличении содержания C_2H_6 происходила почти полная конверсия O_2 (от 47,3% при 873К до 99,6% при 973К в смесях без паров воды) в отличие от бедных по этану смесей (от 3,5% при 873К до 13,2% при 948К также в смесях без паров воды). В свою очередь степень конверсии этана также была значительно выше в смесях, богатых по углеводороду. Наличие паров воды мало изменяло характер конверсии, сохраняя общие закономерности и несколько снижая её показатели, за исключением температур 923 и 973К при 20% содержании этана в смеси. Выход и селективность по этилену на всем температурном интервале имели достаточно высокие значения в условиях избытка углеводорода в смеси. Например, при 923К селективность по C_2H_4 достигала 73,1-81,3% при выходе 9,4-13,2%, или $117,9\text{-}164,7 \text{ г } \text{C}_2\text{H}_4/\text{м}^3 \text{ C}_2\text{H}_6$ в отличие от бедных по углеводороду смесей, где при той же температуре селективность по C_2H_4 составляла 50,1-65,9% при выходе 5,3-4,4%, или $66,4\text{-}54,5 \text{ г } \text{C}_2\text{H}_4/\text{м}^3 \text{ C}_2\text{H}_6$. На содержание КС продуктов варьирование условий влияло незначительно, но все-таки более благоприятно наличие большего количества кислорода в исходной смеси. Такую же закономерность можно отметить и для образования окиси углерода, высокое количество которого образовывалось в богатых по O_2 смесях. Селективность по CO достигала в некоторых случаях 40%, конкурируя с селективностью по C_2H_4 в этой реакции.

Из вышеизложенного следует, что проведение экспериментов в смесях, богатых по C_2H_6 , наиболее целесообразно для селективного получения этилена в процессе ОДЭ, где образуются незначительные количества побочных продуктов.

На рисунке 3 показано влияние времени контакта на направление процесса в условиях: $\text{C}_2\text{H}_6 - 20 \text{ об.}\%$, $\text{O}_2 - 2,5 \text{ об.}\%$, $(\text{N}_2 \pm \text{H}_2\text{O}) - 77,5 \text{ об.}\%$, $\text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_6 = 0 : 1$ и $\text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_6 = 1 : 1$ при $\tau = 0,45 \text{ с}$ и $\tau =$

0,9с. Варьирование времени контакта осуществлялось путем изменения порции катализатора от 1,5 см³ до 3,0 см³. Установлено, что при большем времени контакта степень конверсии этана также выше, особенно в случае отсутствия паров воды в реакционной смеси, однако конверсия кислорода значительно ниже и не превышала 29% в отличие от 98-99% в условиях, где время контакта составляло 0,45 с. Селективность же по этилену имела значения гораздо более высокие при $\tau = 0,45$ с и колебалась от 63,5% до 87,1% относительно 53,2-68,5% при $\tau = 0,9$ с, причем количество сопутствующих продуктов незначительно, тогда как при высоком времени контакта образовывались значительные количества СО, селективность по которому достигала 40-44%.



1, 1' – в присутствии паров воды и без паров воды при $\tau=0,45$ с, 2, 2' – в присутствии паров воды и без паров воды при $\tau=0,9$ с. $C_2H_6 - 20\%$, $O_2 - 2,5\%$, $(N_2 \pm H_2O) - 77,5\%$, $H_2O:C_2H_6=0:1; 1:1$.

Рисунок 3 – Влияние времени контакта на селективность по этилену и конверсию этана при различных температурах на катализаторе 10% $H_4SiMo_{12}O_{40}/AlSi$

Таким образом, было установлено, что для осуществления селективного синтеза C_2H_4 из C_2H_6 более целесообразно использование реакционных газовых смесей, обогащенных этаном, т.е. при содержании $C_2H_6 - 20\%$, $O_2 - 2,5\%$, $N_2 - 57,5\%$, $H_2O - 20\%$, причем при малом времени контакта, равном 0,45 с. В дальнейшем исследования проводились, в основном, в этих условиях.

Исследование влияния добавления паров воды на образование продуктов ОДЭ проводилось в реакционных смесях, выбранных как оптимальные для этого процесса, т.е. $C_2H_6 - 20\%$; $O_2 - 2,5\%$; $(N_2 \pm H_2O) - 77,5\%$ при соотношениях $H_2O : C_2H_6 = 0 : 1$ ($N_2 - 77,5\%$), $1 : 2$ ($N_2 - 67,5\%$, $H_2O - 10\%$), $1 : 1$ ($N_2 - 57,5\%$, $H_2O - 20\%$).

Вода, добавляемая в исходную газовую смесь, оказывала положительное влияние и увеличивала выход продуктов окислительного дегидрирования и окисления. Добавление паров воды в реакционную смесь понижало степень конверсии этана, которая проходила через минимум при соотношении $H_2O : C_2H_6 = 1 : 2$, повышая при этом селективность основного направления процесса и тормозя глубокое окисление этана. Например, при 923К $S_{C_2H_4} = 73,1\%$, $V_{C_2H_4} = 9,4\%$ или 117,9 г C_2H_4/m^3 C_2H_6 в смесях без паров воды, наличие же паров воды при соотношении $H_2O : C_2H_6 = 1 : 1$ в смеси повышало $S_{C_2H_4}$ до 81,3%, $V_{C_2H_4}$ до 13,2% или 164,7 г C_2H_4/m^3 C_2H_6 . Такая же закономерность наблюдалась и для других температур.

Повышение соотношения $H_2O : C_2H_6$ увеличивало селективность по C_2H_4 на всем интервале температур. Также установлено, что при невысоких температурах (873К), когда селективность по КС продуктам имела достаточно высокие значения, в присутствии паров воды при увеличении их содержания в смеси селективность по ним увеличивалась от 1,6% до 12,6%. Та же зависимость наблюдалась и для бутана, образующегося при достаточно высоких температурах (973К).

В качестве носителей для $H_4SiMo_{12}O_{40}$ были использованы шариковый алюмосиликат марки ШАС-2, кордиерит и цеолит CuAZ. Практически на всем температурном интервале носители по действию на конверсию этана, выход этилена и селективность по этилену образуют следующий ряд в порядке убывания (в скобках указаны значения конверсии, выхода и селективности в процентах):

при 973К: CuAZ (33,6; 29,7; 88,2) > ШАС-2 (20,0; 16,8; 84,1) > кордиерит (19,9; 15,0; 75,5),

при 1023К: CuAZ (46,6; 40,5; 86,9) > ШАС-2 (34,3; 30,0; 87,5) > кордиерит (31,3; 26,5; 84,6).

Таким образом, показано, что наиболее эффективно ОДЭ осуществлялось на $[\text{SiMo}_{12}]$ -ГПК, нанесенной на CuAZ. Следует отметить, что практически при всех рабочих температурах селективность по C_2H_4 была достаточно высока (выше 70%, начиная с 823К), причем вторым конкурирующим продуктом по селективности при температурах 823-873К были КС продукты (от 26,7% до 7,0%), при температурах 873-923К – бутан (от 5,6% до 5,1%) и КС соединения (от 7,0% до 2,8%), а при температурах выше 923К кроме бутана и КС соединений резко возрастала селективность по дивинилу, т.е. происходило, вероятно, дальнейшее дегидрирование промежуточного соединения (C_4H_{10}), количество которого резко падало, до дивинила (C_4H_6). Вероятно, что этим и объясняется понижение селективности по C_2H_4 при 1023К. Таким образом, нанесение $[\text{SiMo}_{12}]$ -ГПК на CuAZ дает возможность получать селективно этилен, а также вести процесс в сторону образования C_4 -углеводородов (в продуктах реакции обнаружены следы изо- C_4H_{10} , цис-, транс- C_4H_8).

Из вышеизложенного следует, что:

- основным продуктом окислительного дегидрирования этана при температурах 823-1023К является этилен, селективность образования которого достигает 63-90%;
- катализатор, содержащий 10% $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ на носителе, проявляет наилучшие показатели;
- оптимальным является соотношение компонентов в реакционной смеси: C_2H_6 – 20%, O_2 – 2,5%, N_2 – 57,5%, H_2O – 20%, W – 8000 ч^{-1} , τ – 0,45 с, при котором на 10% $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{AlSi}$ получено 27,2% C_2H_4 , или 339,4 г $\text{C}_2\text{H}_4/\text{м}^3$ C_2H_6 при селективности 87,1% (Т - 973К);
- пары воды, добавляемые в реакционную смесь, оказывают положительное влияние, увеличивая выход и селективность продуктов ОДЭ и подавляя процессы полного окисления, а отношение $\text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_6 = 1 : 1$ является наиболее оптимальным;
- цеолит CuAZ, а также вслед за ним шариковый алюмосиликат ШАС-2 наиболее эффективны в качестве носителей для $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$.

ЭТАННАН ЭТИЛЕН АЛУДЫҢ ТАЛҒАМДЫ СИНТЕЗИ

С.А. Тунғатарова, М. Жумабек

Тасымалдағышқа отырғызылған гетерополиқышқыл негізіндегі катализаторлар алкандарды тотықтыра дегидрлеу процесіне әкеледі. Өнімдердің сапалы және сандық құрамына катализатор табиғаты мен реакция параметрлерінің әсерін зерттеу.

SELECTIVE SYNTHESIS OF ETHYLENE FROM ETHANE

S.A. Tungatarova, M. Zhumabek

Catalysts on the base of heteropoly compounds supported on carriers are carried out the process of oxidative dehydrogenation of alkanes. Studies on the effect of reaction parameters and catalyst nature on the qualitative and quantitative composition of the products were made.

Настоящая публикация осуществлена в рамках Подпроекта «Каталитическая конверсия легких алканов до промышленно значимых продуктов», финансируемого в рамках Проекта Коммерциализации Технологий, поддерживаемого Всемирным Банком и Правительством Республики Казахстан.