

СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ C₄₊ ИЗ ГАЗА ЭЛЕКТРОКРЕКИНГА ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Б.В. Пешнев, профессор, Р.Н. Магомедов, аспирант, О.В. Полушина,
студент, А.И. Николаев, доцент, *Н.Ю. Асилова, доцент

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива

им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова,

* кафедра Органической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: oilgas@mitht.ru

Показана возможность синтеза углеводородов C₄₊ гидроолигомеризацией ацетилена, содержащегося в газе электрокрекинга органического сырья.

The possibility of C₄₊ hydrocarbon synthesis by the hydroolygomerization of acetylene contained in the gas obtained by electrocracking of organic raw materials is shown.

Ключевые слова: электрокрекинг, гидроолигомеризация ацетилена.

Key words: electrocracking, hydroolygomerization of acetylene.

Ранее нами предложен комплексный подход к использованию продуктов, образующихся при утилизации жидких органических отходов их разложением в электрической дуге. Одно из направлений применения газа предполагает синтез на его основе углеводородов C₄₊ [1, 2].

Идея получения углеводородов C₄₊ димеризацией, тримеризацией и гидроолигомеризацией ацетилена не нова. Еще в 30–40-х годах XX века эти реакции исследовались А.Д. Петровым и Л.И. Анцусом [3–5]. Ими было установлено, что на гетерогенных никель-содержащих катализаторах различного состава, варьируя давление и температуру, можно получать широкую фракцию углеводородов или индивидуальные углеводороды (изобутилен, гексены и др.). Эксперименты проводились при давлениях от атмосферного до 25 атм, в области температур 35–200°C с использованием ацетиленоводородной смеси, разбавленной азотом, в которой соотношение H₂/C₂H₂ составляло 1.5:4.0.

Указанные работы носили скорее научный, чем прикладной характер. Содержание ацетилена в газовых смесях варьировалось в интервале 5–10% мол., а концентрация инертного газа (азота или гелия) была не менее 50% мол.

В работах [6–8] реакции циклизации и гидроолигомеризации ацетилена рассматривались уже с прикладной точки зрения. Авторы предлагали пиролизом природного газа получать ацетилен, а его гидроолигомеризацией – жидкие топлива. Однако и в этом случае содержание ацетилена в газах не превышало 10% мол.

Цель данной работы – установление возможности синтеза углеводородов C₄₊ гидроолигомеризацией ацетилена непосредственно из газов электрокрекинга. Такие газы содержат 15–30% мол. ацетилена (в зависимости от состава сырья и условий проведения процесса), что позволяет ожидать больших выходных показателей по сравнению с достигнутыми авторами работ [6–8].

Экспериментальная часть

Газовая смесь состава (% мол.) H₂ – 61.0÷64.0; CH₄ – 2.5÷3.0; C₂H₆ – 0.4÷0.7; C₂H₄ – 5.0÷6.0; C₃H₆ – 0.8÷1.5; C₂H₂ – 27.0÷29.0 получена разложением товарной дизельной фракции в нестационарных низковольтных разрядах. Схема установки электрокрекинга и методика проведения процесса разложения подробно описаны в работе [9].

Исследования проводились на лабораторной установке проточного типа с использованием, в качестве катализатора промышленного, Ni-содержащего контакта конверсии природного газа марки ГИАП-16, и модельных Ni-содержащих систем, нанесенных на сибунит или силикагель.

Промышленный катализатор имел состав (% мас.): NiO – 23.0÷26.0; Al₂O₃ – 44.0÷52.0; MgO – 13.0÷17.0; BaO – 0.6÷1.2; CaO – 6.0÷13.0.

Модельные катализаторы получали пропиткой носителя «по влагоемкости». Содержание Ni составляло 1.0, 3.0, 5.0, и 10.0% мас.

Сибунит пропитывали раствором нитрата никеля, а силикагель – раствором формиата никеля. Затем образцы в течение 2 ч сушили при 120°C и прокачивали 1 ч при 500°C.

Характеристики носителей каталитических систем приведены в таблице.

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

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°C, конечная 100°C, скорость подъема температуры 5°C/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 50 м × 0.32 мм,

хроматографическая фаза – полиметилсилоксан. Термостат колонок запрограммирован на подъем температуры от 50 до 290°C со скоростью 10°C/мин. Также использовался хроматограф Кристалл 5000.1 UniChrom с пламенно-ио-

зационным детектором. Делительная колонка Rtx-1 PONA 100 м × 0.25 мм × 0.5 мкм. Термостат колонок запрограммирован на подъем температуры от 40 до 220 °C со скоростью 1.8°C/мин.

Физико-механические характеристики носителей катализаторов

Основные характеристики	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

Результаты и их обсуждение

Исследования проводили в интервале температур 150–270°C и объемных скоростей подачи газа электрокрекинга 1500–7000 ч⁻¹.

Катализатор ГИАП-16 проявлял активность уже при 30°C (полная конверсия ацетилена), при этом фиксировался значительный экзотермический эффект реакции. В течение 30 мин после начала эксперимента слой катализатора разогревался до ~125°C (объемная скорость подачи газа 4500 ч⁻¹). Активность катализатора по конверсии ацетилена оставалась стабильной в течение 6 ч, однако основными продуктами реакции были этан и бутаны.

При повышении температуры синтеза гидрирующая способность катализатора снижалась, при этом в процессе эксперимента снижалась и селективность образования продуктов. Так, при температуре синтеза 150°C на 90-й минуте в газе появлялись алкены (C₂H₄ и C₄H₈), выход которых (в расчете на превращенный ацетилен) к 360-й минуте возрастал до 20%. Выход жидких продуктов C₅₊ составлял ~15%.

При 250°C 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 [10].

Проведенные эксперименты подтвердили предположение о возможности синтеза жидких углеводородов из газов электрокрекинга, а их результаты согласуются с данными работ [11, 12], где показано, что температура синтеза и отложение углерода на поверхности катализатора существенно влияют на селективность гидрорполимеризации ацетилена.

В работе [12] отмечено, что при уменьшении содержания Ni в катализаторе снижается

интенсивность образования углерода и повышается стабильность работы контакта. Поэтому остальные исследования проводились на модельных каталитических системах с меньшим содержанием активной фазы.

Снижение содержания Ni в катализаторе привело к увеличению выхода углеводородов C₅₊. Например, на катализаторе 10% Ni/силикагель выход углеводородов C₅₊ составлял ~17% мас. (температура 160°C, объемная скорость подачи газа 1500 ч⁻¹), а на катализаторе 2% Ni/силикагель (условия те же) ~40% мас.

На катализаторах с низким содержанием никеля отмечено влияние температуры на стабильность их работы. Так, на катализаторе 5% Ni/сибунит конверсия ацетилена при температуре синтеза 150°C начинала снижаться через 120 мин после начала эксперимента. При температуре 200°C катализатор работал стабильно в течение ~240 мин, а при 250°C и выше снижения конверсии ацетилена не фиксировалось в течение 7 часов работы (рис. 1).

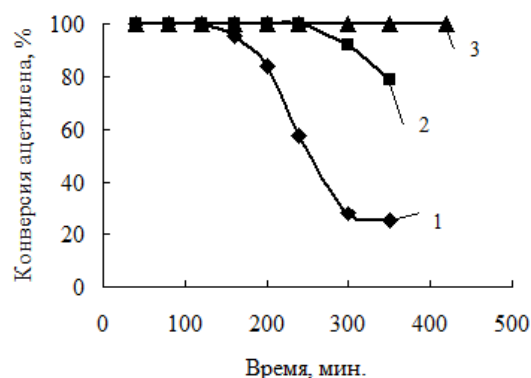


Рис. 1. Влияние температуры на стабильность работы катализатора 5% Ni/сибунит (объемная скорость подачи газа 4800 ч⁻¹): 1 – 150°C; 2 – 200°C; 3 – 250°C.

Аналогичные результаты были получены и при других объемных скоростях и других каталитических системах. Также было отмечено, что повышение объемной скорости подачи газа сокращает время стабильной работы катализатора.

Подобное влияние расхода газа и температуры проведения синтеза на стабильность работы катализатора связано, по нашему мнению, с областью протекания реакции.

При низких объемных скоростях подачи газа электрокрекинга и высоких температурах проведения синтеза лимитирующей стадией реакции является диффузия. В этих условиях образовавшиеся продукты реакции, под действием высоких температур, успевают эвакуироваться с поверхности катализатора до последующего акта химического взаимодействия. При увеличении расхода газа скорость образования высокомолекулярных углеводородов увеличивается, температура кипения образовавшихся продуктов повышается, и они вступают во вторичные реакции полимеризации и поликонденсации. В результате на поверхности катализатора образуется плотное углеродистое образование, блокирующее активные центры. Снижение температуры синтеза влияет на стабильность работы катализатора подобным же образом.

Высказанное предположение нуждается в проверке, но подтверждением ему может служить то, что на поверхности катализатора, после проведения синтеза при 150°C, были обнаружены следы жидких продуктов. После проведения синтеза при 250°C поверхность катализатора оставалась сухой.

Предположение подтверждается и результатами анализов образовавшихся жидких продуктов (рис. 2), свидетельствующих о значительном содержании в них непредельных углеводородов. Это приводило к тому, что реакции полимеризации, приводящие к увеличению молекулярной массы углеводородов, протекали даже при комнатной температуре. О протекании этих реакций свидетельствует изменение показателя преломления. Значение показателя преломления смеси жидких продуктов, полученных на катализаторе 5% Ni/сибунит при 250°C и объемной скорости подачи газа 4800 ч⁻¹, составляло 1.4699, через 180 ч (образец хранился в темном месте) оно возросло до 1.4783.

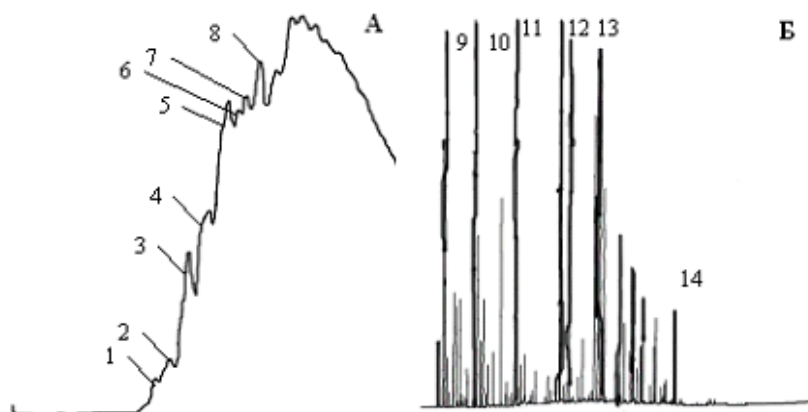


Рис. 2. Хроматограмма жидких продуктов: А – синтезированных на катализаторе 5% Ni/сибунит при 250°C и объемной скорости подачи газа 4800 ч⁻¹; Б – синтезированных на катализаторе 3% Ni/силикагель при 200°C и объемной скорости подачи газа 1500 ч⁻¹.
1 – 3-гексены; 2 – 3-гептены; 3 – *транс*-4-октен; 4 – 3-ноненны; 5 – *цис*-4-децен;
6 – *цис*-1,4-ундекадиен; 7 – *транс*-5-додецен; 8 – *транс*-3-тетрадецн; 9 – бензол; 10 – толуол;
11 – *м*-ксилол; 12 – *п*-ксилол; 13 – *о*-ксилол; 14 – 1,3,5-циклооктатриен.

Следует также отметить влияние носителя на состав образующихся продуктов. Так, жидкие продукты, синтезированные на катализаторах, нанесенных на сибунит, были представлены, в основном, моноолефинами нормального строения C₆–C₁₄. В газообразных продуктах реакции соотношение 1-бутен/2-бутен ≈ 2:1, а бутан был представлен только изомером нормального строения.

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

Представленные результаты свидетельствуют о возможности синтеза углеводородов C₄₊ из ацетиленсодержащего газа, образующегося при разложении жидких углеводородов в электрической дуге. Они также показывают, что, варьируя каталитическую систему и условия проведения процесса, можно регулировать состав образующихся продуктов. В результате это повышает привлекательность процесса утилизации жидких органических отходов в электрической дуге с поливариантными направлениями использования образующихся продуктов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Николаев А.И., Пешнев Б.В., Олувасегун Д., Асилова Н.Ю. Комплексный подход к получению углеродных материалов из продуктов электрокрекинга // Хим. пром. сегодня. 2011. № 7. С. 3–8.

2. Хуссейн А., Олувасегун Д., Филимонов А.С., Николаев А.И., Пешнев Б.В. Возможные пути использования продуктов электрокрекинга // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 4. С. 23–27.
3. Петров А.Д., Анцус Л.И. Каталитическое гидрирование и полимеризация ацетиленоводородных смесей. Сообщение III // Изв. АН СССР. ОХН. 1940. № 2. С. 271–274.
4. Петров А.Д., Анцус Л.И. Каталитическое гидрирование и полимеризация ацетиленоводородных смесей. Синтез изобутилена из ацетилена и водорода // ЖФК. 1940. Т. XIV. Вып. 9-10. С. 1308–1312.
5. Анцус Л.И., Петров А.Д. О каталитической гидродимеризации ацетилена под атмосферным давлением // Доклады АН СССР. 1946. Т. LIII. № 7. С. 623–626.
6. Hall K.R., Bulling J.A., Eubank P.T., Akgermam A., Rayford G. Anthony. Method for converting natural gas to liquid hydrocarbons: US pat. 6130260. № 09/199502. – 10.10.2000.
7. Hall K.R., Bulling J.A., Eubank P.T., Akgermam A., Rayford G. Anthony. Method for converting natural gas to liquid hydrocarbons: US pat. 6323247B1. № 09/574510. – 27.11.2001.
8. Hall K.R., Bulling J.A., Eubank P.T., Akgermam A., Rayford G. Anthony. Method for converting natural gas to liquid hydrocarbons: US pat. 6602290B2. № 09/803122. – 05.08.2003.
9. Степанян Г.Б. Разработка метода получения ацетиленсодержащих газов и малозольного кокса на основе электрокрекинга углеродного сырья: дис. ... канд. техн. наук. – М.: МИТХТ, 1985. 283 с.
10. Хусейн А. Технология получения углеродных нановолокон из газов электрокрекинга: дис. ... канд. техн. наук. – М.: МИТХТ, 2010. 127 с.
11. Rodriguez J.C., Marchi A.J., Borgna A., Monzon A. Effect of Zn content on catalytic activity and physicochemical properties of Ni-based catalysts for selective hydrogenation of acetylene // J. Catal. 1997. V. 171. № 1. P. 268–278.
12. Trimm D.L., Liu I.O.Y., Cant N.W. The oligomerization of acetylene over nickel on silica catalysts. Product distribution and pathways // J. Mol. Catalysis A: Chemical. 2008. V. 288. № 1-2. P. 63–74.