

УДК 544.478: 547.313: 661.715.3

Kinetics of Direct Synthesis of Ethylene to Propylene on PdO-Re₂O₇/B₂O₃-Al₂O₃ in Liquid Phase

Evgeniy A. Buluchevskiy*,
Alexander V. Lavrenov and Luiza F. Sayfulina
Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS
54 Neftezavodskaya Str., Omsk, 644040, Russia

Received 30.07.2014, received in revised form 10.08.2014, accepted 05.09.2014

The reaction kinetics of direct synthesis of ethylene to propylene on PdO-Re₂O₇/B₂O₃-Al₂O₃ in liquid solvent (heptane) was studied. Ethylene changes in the direct synthesis of ethylene to propylene are occurring in the following order: dimerization, isomerization and metathesis. The stage of dimerization and metathesis are kinetically controlled but the stage of dimerization is equilibrium. In direct synthesis of ethylene to propylene on PdO-Re₂O₇/B₂O₃-Al₂O₃ in liquid solvent was advantaged than the gas phase: the yield of by-products (C₅₊) is decreased when the process is in liquid solvent.

Keywords: ethylene, propylene, oligomerization, metathesis, kinetics.

Изучение кинетики жидкофазного процесса одностадийного синтеза пропилена из этилена на катализаторе PdO-Re₂O₇/B₂O₃-Al₂O₃

Е.А. Булучевский, А.В. Лавренов, Л.Ф. Сайфулина
Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
Россия, 644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54

Исследована кинетика процесса одностадийного превращения этилена в пропилен на полифункциональном катализаторе в среде жидкого растворителя – гептана. Показано, что в ряду последовательно протекающих реакций димеризации этилена, позиционной изомеризации бутена-1, метатезиса этилена и бутенов-2 стадии димеризации и метатезиса

являются кинетически контролируемы, а изомеризация бутена-1 в бутены-2 протекает до достижения термодинамического равновесия. Установлено, что проведение процесса в жидкой фазе по сравнению с осуществлением данного процесса в газофазных условиях позволяет снизить выход побочных продуктов – алкенов C_{3+} .

Ключевые слова: этилен, пропилен, олигомеризация, метатезис, кинетика.

Введение

В настоящее время в мире более 60 % пропилена вырабатывается наряду с этиленом в процессах пиролиза нефтяного и газоконденсатного сырья, в том числе легких алканов C_2 - C_4 . Наблюдающийся сегодня интенсивный перевод установок пиролиза на использование более дешевого и доступного газового сырья, прежде всего этана и пропана, приводит к существенному снижению выхода образующегося при пиролизе пропилена [1]. Вместе с тем мировой спрос на пропилен неуклонно растет и его темпы существенно превышают таковые для этилена. Для снижения дефицита пропилена активно внедряются технологии дегидрирования пропана и глубокого каталитического крекинга вакуумного газойля. Также рассматриваются методы синтеза пропилена, основанные на реакции метатезиса β -олефинов с этиленом [2]. Последние особенно удобны тем, что позволяют регулировать соотношение производимых мономеров и соответствовать текущей рыночной конъюнктуре потребления этилена и пропилена.

Практически все промышленные технологии синтеза пропилена методом метатезиса базируются на процессе «Triolefins», разработанном фирмой «Phillips» в семидесятых годах прошлого века. В современном варианте данный процесс включает в себя превращение этилена и бутена-1 на смеси катализаторов, один из которых обеспечивает изомеризацию бутена-1 в бутены-2 (MgO), а другой (WO_3/SiO_2) собственно реакцию метатезиса. В комбинации с процессом димеризации этилена эта технология применяется и для производства пропилена только из этилена [2].

Между тем идея получения пропилена из этилена путем осуществления последовательных реакций димеризации этилена, изомеризации бутена-1 в бутены-2 и метатезиса бутенов-2 с этиленом на одном катализаторе не имеет принципиальных термодинамических ограничений и также известна с 1970-х гг. [3]. Несмотря на это, процесс одностадийного синтеза пропилен не только не реализован в промышленности, но и слабо освещен в научно-технической и патентной литературе. В патентных источниках в качестве катализаторов для данного процесса предлагаются системы, содержащие в своем составе Ni [3] или Pd [4], под действием которых возможна олигомеризация этилена, а также MoO_3 [3], WO_3 [4] или Re_2O_7 [5], обеспечивающие протекание реакции метатезиса. Носителем для таких катализаторов обычно служит γ -оксид алюминия, на поверхности которого бутены-1 подвергаются изомеризации в бутены-2. Также известно, что анионное модифицирование носителя, например F [5] или WO_4^{2-} [6], приводит к значительному повышению активности катализатора.

Ранее в качестве катализаторов одностадийного синтеза пропилена из этилена нами были исследованы никель-, палладий- и ренийсодержащие системы, полученные с применением алюмооборатного носителя: $NiO-Re_2O_7/B_2O_3-Al_2O_3$ [7] и $PdO-Re_2O_7/B_2O_3-Al_2O_3$ [8]. Было показано,

что при осуществлении процесса в газовой фазе его лимитирующей стадией служит димеризация этилена, а реакции изомеризации бутена-1 в бутены-2 и метатезиса этилена и бутенов-2 протекают до достижения состояния термодинамического равновесия. При этом было установлено, что основным недостатком процесса в газофазных условиях является низкая стабильность катализаторов, обусловленная блокировкой их поверхности жидкими углеводородами C_{5+} , образующимися в качестве побочных продуктов.

Для повышения селективности одностадийного получения пропилена из этилена в рамках данной работы проведено исследование процесса на катализаторе $PdO-Re_2O_7/B_2O_3-Al_2O_3$ в жидкофазных условиях, обеспечиваемых применением растворителя – гептана.

Экспериментальная часть

Образец катализатора $PdO-Re_2O_7/B_2O_3-Al_2O_3$ содержал 0.5 мас.% палладия и 5 мас.% рения в расчете на оксид Re_2O_7 . Содержание B_2O_3 в носителе составляло 20 мас.%. Синтез катализатора подробно описан в работе [8].

Процесс получения пропилена из этилена проводили в автоклаве с перемешиванием при постоянном давлении этилена ($P_{проц}$) 1.0 МПа, температурах ($t_{проц}$) 40 и 80 °С и массовых соотношениях «растворитель/катализатор» (р/к) 13.0 и 6.5. Состав продуктов анализировали в режиме on-line на хроматографе «Цвет-800» с капиллярной колонкой DB-1 и пламенно-ионизационным детектором. Интервал между отборами проб составлял 1 ч. Для определения состава продуктовой смеси использовали метод внутренней нормализации.

Результаты и обсуждение

Как видно из данных на рис. 1, во всем исследованном интервале условий процесса соотношение бутена-1, цис-бутена-2 и транс-бутена-2 в реакционной среде соответствует равновесному и не зависит от времени, во всяком случае, после 1 ч проведения процесса.

Этот факт позволяет представить все протекающие в системе превращения одних компонентов в другие как результат последовательных реакций, соответствующих линейной схеме (рис. 2). Для данной схемы превращений применительно к реактору идеального смешения периодического действия были составлены уравнения материального баланса (1) в следующем виде:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_B}{d\tau} = k_1C_A - k_2C_B + k_3C_C \\ \frac{dC_C}{d\tau} = k_2C_B - k_3C_C - k_4C_C + k_5C_D \\ \frac{dC_D}{d\tau} = k_4C_C - k_5C_D - k_6C_AC_D + k_7C_E^2 \\ \frac{dC_E}{d\tau} = 2(k_6C_AC_D - k_7C_E^2) \end{array} \right. \quad (1)$$

Поскольку давление этилена на входе в автоклав поддерживалось постоянным в ходе каждого эксперимента, концентрация этилена в жидкой фазе была принята постоянной. Вследствие этого в кинетическую модель не было включено уравнение для скорости расходования

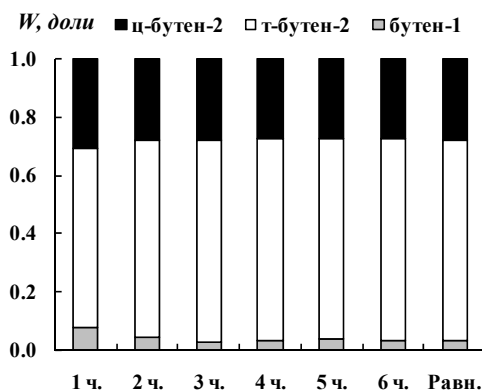


Рис. 1. Зависимость соотношения между бутеном-1, транс-бутеном-2 и цис-бутеном-2 от времени процесса ($t_{\text{проц}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{проц}} = 1.0 \text{ МПа}$, $C_{Et} = 1.1 \text{ моль/дм}^3$) в сопоставлении с расчетными данными о равновесии между этими компонентами

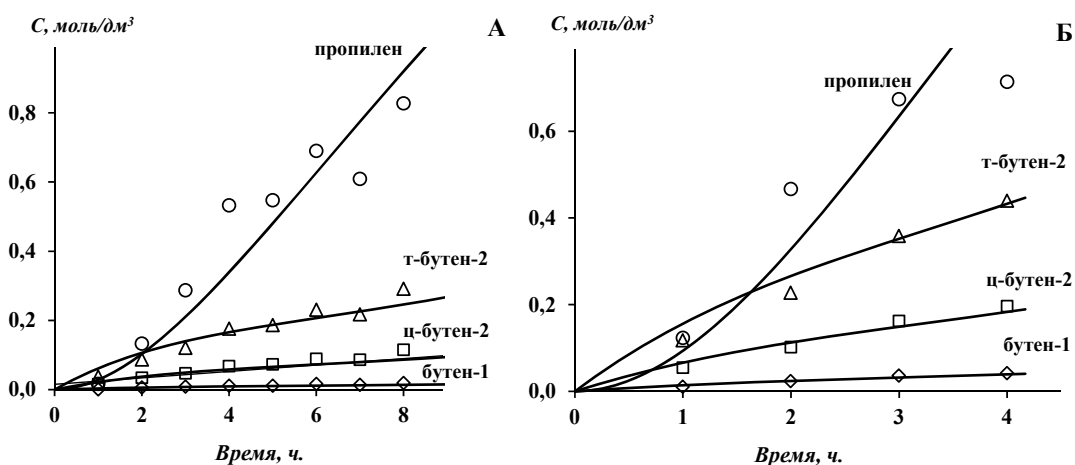


Рис. 2. Схема превращения компонентов в процессе одностадийного синтеза пропилена из этилена. *A* – этилен, *B* – бутен-1, *C* – транс-бутен-2, *D* – цис-бутен-2, *E* – пропилен; k_i – константы скорости реакций каждой стадии процесса

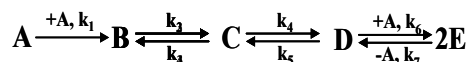
этилена, но его концентрация, как видно, входит в выражения для скоростей образования промежуточных и целевых продуктов. Образование высокомолекулярных продуктов C_{5+} в модели не учитывалось.

Система уравнений материального баланса процесса была решена с использованием программного обеспечения MathCad 14.0 с учетом обратимости стадий изомеризации бутенов и метатезиса этилена и бутенов-2. Константы равновесия для каждой из стадий $K_1 = k_2/k_3$, $K_2 = k_4/k_5$, $K_3 = k_6/k_7$ (табл. 1) были рассчитаны исходя из значений стандартной энергии Гиббса образования реагентов по данным [9].

Сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными (рис. 3.) показывает, что при протекании реакции метатезиса этилена и бутенов-2 не достигается состояние термодинамического равновесия. Это существенно отличает жидкофазный процесс от процесса, протекающего в газовой фазе, где реакции метатезиса являются термодинамически контроли-

Таблица 1. Значения констант равновесия изомеризации бутенов и метатезиса бутенов-2 и этилена при температурах 40-120 °С

	Значения K_i при различных температурах	
	40 °С	80 °С
K_1	23.18	14.40
K_2	0.34	0.39
K_3	9.82	9.56


 Рис. 3. Экспериментальные зависимости концентраций продуктов превращения этилена (точки) и их описание кинетической моделью (кривые). А: $t_{\text{проц}} = 40$ °С, $P_{\text{проц}} = 1.0$ МПа, $C_{Et} = 1.1$ моль/дм³; Б: $t_{\text{проц}} = 80$ °С, $P_{\text{проц}} = 1.0$ МПа, $C_{Et} = 1.1$ моль/дм³

руемыми. Вероятная причина такого отличия может состоять в изменении концентрационных условий процесса в присутствии растворителя, а именно в снижении действующих концентраций этилена и бутенов-2 на поверхности катализатора и, соответственно, скорости реакции метатезиса, особенно с учетом ее формального второго порядка.

Полученные при решении системы уравнений (1) значения констант скоростей для различных соотношений «растворитель/катализатор» и нормированные на массу катализатора оказались близкими, что подтверждает адекватность выбранной модели. Значения константы скорости димеризации (k_1) составили 0.014-0.016 мин⁻¹ при 40 °С и 0.06-0.07 мин⁻¹ при 80 °С. Константа скорости метатезиса (k_7) при 40 °С составляет 0.02-0.03 мин⁻¹ и 0.11-0.13 мин⁻¹ при 80 °С. Исходя из этих данных были оценены значения наблюдаемых энергий активации. Они составили около 35 кДж/моль для стадии димеризации и около 20 кДж/моль для стадии метатезиса.

Помимо основных направлений, описываемых системой уравнений (1), значительная часть этилена в ходе процесса превращалась в углеводороды C_{5+} . Зависимость выхода этих продуктов ($Y_{C_{5+}}$) от выхода целевого продукта – пропилена ($Y_{C_3=}$) представлена на рис. 4. Там же для сравнения приведены данные, полученные ранее при исследовании процесса в газофазных условиях [8]. Выход жидких продуктов C_{5+} существенно отличается для газофазного и жидкофазного вариантов процесса. В газофазном процессе при выходе пропилена 25-27 мас.% в реакционной смеси содержится 10 мас.% жидких углеводородов. При проведении процесса в жидкой фазе близкое количество тяжелых углеводородов достигается только при выходе целевого продукта около 47 мас.%. Таким образом, проведение одностадийного получения пропилена из этилена в жидкофазных условиях может обеспечивать более высокую селективность по целевому продукту в сравнении с газофазным процессом. Наблюдаемый эффект может быть связан с тем, что при проведении процесса в газовой фазе поверхность катализатора покрыта пленкой жидких продуктов C_{5+} , тогда как проведение процесса в среде жидкого растворителя позволяет обеспечить равную доступность поверхности катализатора как для этилена, так и для бутенов.

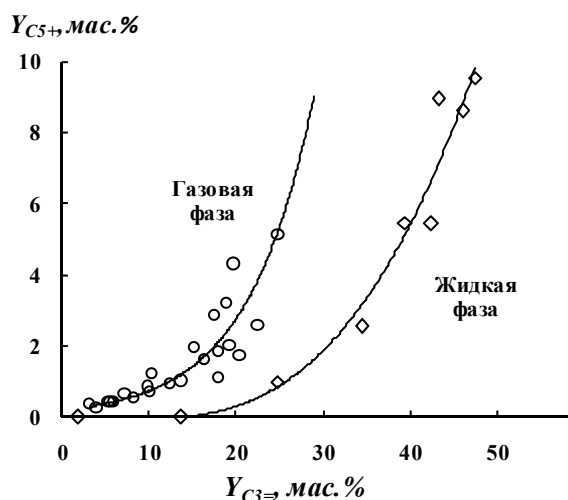


Рис. 4. Зависимость выхода побочных продуктов (C_{5+}) от выхода пропилена

Заключение

Таким образом, исследование кинетики процесса одностадийного синтеза пропилена из этилена на катализаторе $PdO-Re_2O_7/B_2O_3-Al_2O_3$ в среде растворителя – гептана – показало, что в отличие от газофазных условий в жидкой фазе стадия метатезиса является кинетически контролируемой. При этом проведение процесса в жидкофазных условиях обеспечивает более селективное образование пропилена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант 13-03-12258 офи_м).

Список литературы

1. Plotkin J.S. The changing dynamics of olefin supply/demand // *Catal. Today*. 2005. V. 106. P. 10 – 14.
2. Mol J.C. Industrial applications of olefin metathesis // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 2004. V. 213. P. 39 – 45.
3. Patent 3689589 (US). Disproportionation-dimerization of ethylene / R. E. Reusser / 1972.
4. Patent 3728415 (US). Production of n-butenes from ethylene / R. P. Arganbright / 1973.
5. Патент 2292951 (РФ). Рений-оксидный катализатор метатезиса олефиновых углеводородов, способ его получения и способ синтеза пропилена с его использованием / Н.Б. Беспалова, О.В. Маслобойщикова, Г.А. Козлова / 2007. [Patent 2292951 (RU). Rhenium oxide catalyst for metathesis of olefinic hydrocarbons, method of preparation thereof, and a propylene synthesis process involving use thereof / N. B. Bepalova, O. V. Maslobojshchikova, G. A. Kozlova / 2007. (In Russ.)]
6. Патент 2370314 (РФ). Катализатор и способ получения пропилена / Н.Б. Беспалова, О.В. Маслобойщикова, Г.А. Козлова / 2009. [Patent 2370314 (RU). Catalyst and method of producing propylene / N. B. Bepalova, O. V. Maslobojshchikova, G. A. Kozlova / 2009. (In Russ.)]

7. Патент 2427421 (РФ). Катализатор, способ его получения и способ одностадийного синтеза пропилена из этилена / А.В. Лавренов, М.С. Михайлова, Е.А. Булучевский / 2011. [Patent 2427421 (RU). Catalyst, method of producing the catalyst and direct method of producing propylene from ethylene / A.V. Lavrenov, M.S. Mikhailova, E.A. Buluchevskiy / 2011. (In Russ.)]
8. Булучевский Е.А., Михайлова М.С., Лавренов А.В. Одностадийный синтез пропилена из этилена на катализаторе Pd-Re₂O₇/B₂O₃-Al₂O₃ // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21. С. 55-61. [Buluchevskiy E.A., Mikhailova M.S., Lavrenov A.V. Direct synthesis of propylene from ethylene over Pd-Re₂O₇/B₂O₃-Al₂O₃ catalyst // Chemistry for Sustainable Development 2013. 21, 55-56. (In Russ.)]
9. Термодинамика химических процессов / под ред. Ю.М. Жорова. М: Химия, 1985. 470 с. [Thermodynamics of Chemical Processes. Handbook. Under. Ed. Zhorov Y.M. 1985. Chemistry. 470.]