Journal of Siberian Federal University. Chemistry 4 (2013 6) 352-360
~ ~ ~

УДК 544.478: 544.42: 547.313: 66.095.261.4

Кинетика олигомеризации этилена на катализаторе NiO/B_2O_3-Al_2O_3 в жидкой фазе

А.А. Волков*,
Е.А. Булучевский, А.В. Лавренов
Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
Россия 644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54

Received 23.08.2013, received in revised form 04.10.2013, accepted 18.11.2013

Проточным интегральным методом исследована кинетика процесса олигомеризации этилена на катализаторе $NiO/B_2O_3Al_2O_3$ в среде жидкого растворителя (гептана) в интервале температур 50–200 °С и массовых скоростей подачи этилена 0,25-2,0 $ч^{-1}$. Показано, что в данных условиях продуктами превращения этилена являются алкены C_4C_{12}, причем доля высокомолекулярных углеводородов в составе продуктов возрастает с увеличением степени превращения этилена. Предложена кинетическая модель процесса, учитывающая стадии димеризации этилена, взаимодействия этилена с алкенами C_{4+}, а также бутенов между собой и с олигомерами C_{6+}.

Ключевые слова: олигомеризация этилена, кинетика, константа скорости.

Введение

На протяжении нескольких десятилетий большое внимание уделяется переработке природного газа как альтернативному нефтепереработке пути получения экологически чистых моторных топлив. Наряду с традиционными технологиями синтеза жидких топлив, включающими стадию конверсии метана в синтез-газ, все большую популярность приобретают методы, основанные на получении в качестве промежуточного продукта этилена, такие как окислительная конверсия метана (ОКМ) [1] и высокотемпературный пиролиз метана с получением ацетилена и его последующим гидрированием [2]. На дальнейших стадиях в таких технологиях полученный этилен переводят в жидкие алкены путем олигомеризации. При этом наиболее ценными продуктами процесса являются углеводороды изо-строения, поскольку именно они обеспечивают высокое октановое число бензинов и хорошие низкотемпературные свойства керосинов и дизельных топлив.

© Siberian Federal University. All rights reserved
* Corresponding author E-mail address: volkoff@ihcp.oscsbras.ru

Из литературы известно, что для олигомеризации этилена в изоалкены используются бифункциональные катализаторы, содержащие в своем составе никель в катионной форме Ni^{2+} или Ni^{+} [3], нанесенный на носители кислотной природы. В качестве таких носителей исследованы высококремнеземные цеолиты [4], мезопористые молекулярные сита [5, 6], анион-модифицированные оксиды металлов [7]. Нами в качестве катализатора олигомеризации этилена была рассмотрена система NiO/B_2O_3-Al_2O_3, оптимизирован ее химический состав [8] и изучено влияние фазового состояния реакционной среды на состав продуктов олигомеризации. Было показано [9], что в газофазном режиме процесс олигомеризации этилена протекает по цепному механизму, его кинетика описывается уравнением первого порядка, а состав продуктов не зависит от степени превращения сырья и подчиняется распределению Шульца–Флори.

Данная работа посвящена исследованию закономерностей процесса олигомеризации этилена в среде жидкого растворителя – гептана. В ее задачи входило экспериментальное исследование влияния условий процесса олигомеризации этилена (температуры и скорости подачи сырья) на степень превращения сырья и состав получающихся продуктов, а также построение кинетического описания процесса.

Экспериментальная часть

Катализатор NiO/B_2O_3-Al_2O_3, содержащий 10 мас. % NiO, был приготовлен методом пропитки носителя – боратсодержащего оксида алюминия с массовой долей B_2O_3 20 % нитратом никеля с последующей сушкой и прокаливанием. Методика синтеза катализатора подробно описана в работе [8].

Кинетические эксперименты проводили в изотермическом проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Образец катализатора загружали в реактор в виде фракции 0,2-0,5 мм и активировали в токе сухого воздуха при температуре 500 °С в течение 1 ч. В качестве сырья использовали раствор этилена в гептане с содержанием этилена 7 мас. %. Эксперименты проводили при давлении при 4.0 МПа, что обеспечивало пребывание компонентов реакционной смеси в жидкой фазе во всем диапазоне исследуемых температур процесса. Процесс вели при массовых скоростях подачи этилена (***w***) 0,25, 0,5, 1,0, 2,0 $ч^{-1}$ и температурах (***T***) 50, 100, 160, 200 °С.

Продуктовую смесь анализировали методом газожидкостной хроматографии на приборе «Hewlett Packard 5890» с капиллярной колонкой DB-1 и пламенно-ионизационным детектором. Состав продуктов определяли путем нормирования площадей пиков соответствующих групп углеводородов к 100 %.

Степень превращения этилена (X) рассчитывалась по уравнению

$$X = 100 \cdot (W^{Э}_{исх} - W^{Э}_{прод}) / W^{Э}_{исх}, \quad (1)$$

где $W^{Э}_{исх.}$ – массовая доля этилена (%) в сырьевой смеси, $W^{Э}_{прод.}$ – массовая доля этилена (%) в продуктовой смеси. Значения селективностей по группам продуктов олигомеризации (S) принимали равными массовым долям соответствующих групп компонентов (%) в продуктовой смеси.

Результаты и обсуждение

Зависимость степени превращения этилена на катализаторе NiO/B_2O_3-Al_2O_3 от массовой скорости (***w***) его подачи представлена на рис. 1. Как видно из рисунка, в исследуемом диапа-

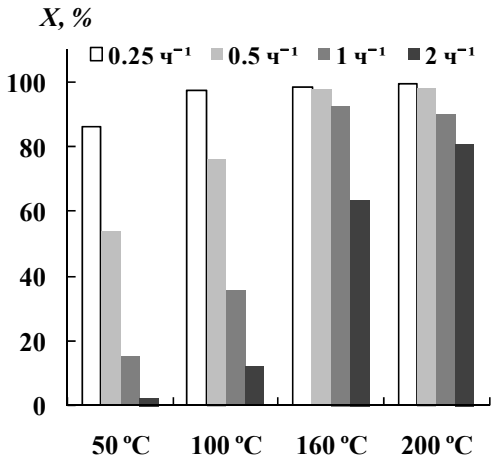

Рис. 1. Зависимость степени превращения этилена от массовой скорости подачи при различных температурах: X – степень превращения, %; ***w*** – массовая скорость подачи этилена, $ч^{-1}$

зоне условий процесса степень превращения этилена меняется от 2 % при температуре 50 °C и массовой скорости подачи сырья 2 $ч^{-1}$ до 99 % при 200 °C и 0,25 $ч^{1}$. Скорость подачи этилена 0,25 $ч^{-1}$ обеспечивает степень его превращения 86 % уже при 50 °C, при более высоких температурах этот показатель находится на уровне 97-99 %. Для скорости подачи 0,5 $ч^{1}$ степень превращения более 95 % наблюдается при температуре 160 °C и выше, а для ***w*** = 1 $ч^{1}$ – лишь при 200 °C, а для скорости подачи 2 $ч^{1}$ максимальная степень превращения составляет 81 % (при 200 °C).

Основными продуктами превращения этилена являются алкены с четным числом атомов углерода от 4 до 12. Отсутствие в продуктовой смеси углеводородов с нечетным числом атомов углерода свидетельствует о пренебрежимо малом вкладе реакций крекинга и переноса водорода в исследуемый процесс.

Анализ группового состава продуктов олигомеризации (рис. 2) показывает, что селективность образования углеводородов C_4-C_{12} в значительной степени зависит от условий процесса. Так, в условиях, обеспечивающих минимальную степень превращения этилена (***w*** = 2,0 $ч^{1}$; ***T*** = 50 °C), в качестве продуктов олигомеризации образуются исключительно бутены. Повышение температуры при ***w*** = 2,0 $ч^{1}$ приводит к появлению углеводородов C_{6+}, однако их доля в продуктах даже при 200 °C не превышает 42 мас. %. При этом распределение продуктов носит мономодальный характер и весьма близко к распределению Шульца–Флори с параметром α = 0,11-0,22. Подобное распределение наблюдалось нами ранее для процесса олигомеризации этилена на исследуемом катализаторе в газовой фазе [9] и в общем случае характерно для процессов, протекающих по цепному карбокатионному механизму. Близкий состав продуктов был получен авторами [10] при исследовании процесса олигомеризации этилена в жидкой фазе на никельсодержащем алюмосиликатном катализаторе.

При переходе к более жестким условиям процесса, обеспечивающим степень превращения этилена более 60 %, состав продуктов его превращения существенно меняется. Во-первых, доля углеводородов C_{6+} в них значительно повышается, достигая при ***w*** = 0,25 $ч^{1}$ и

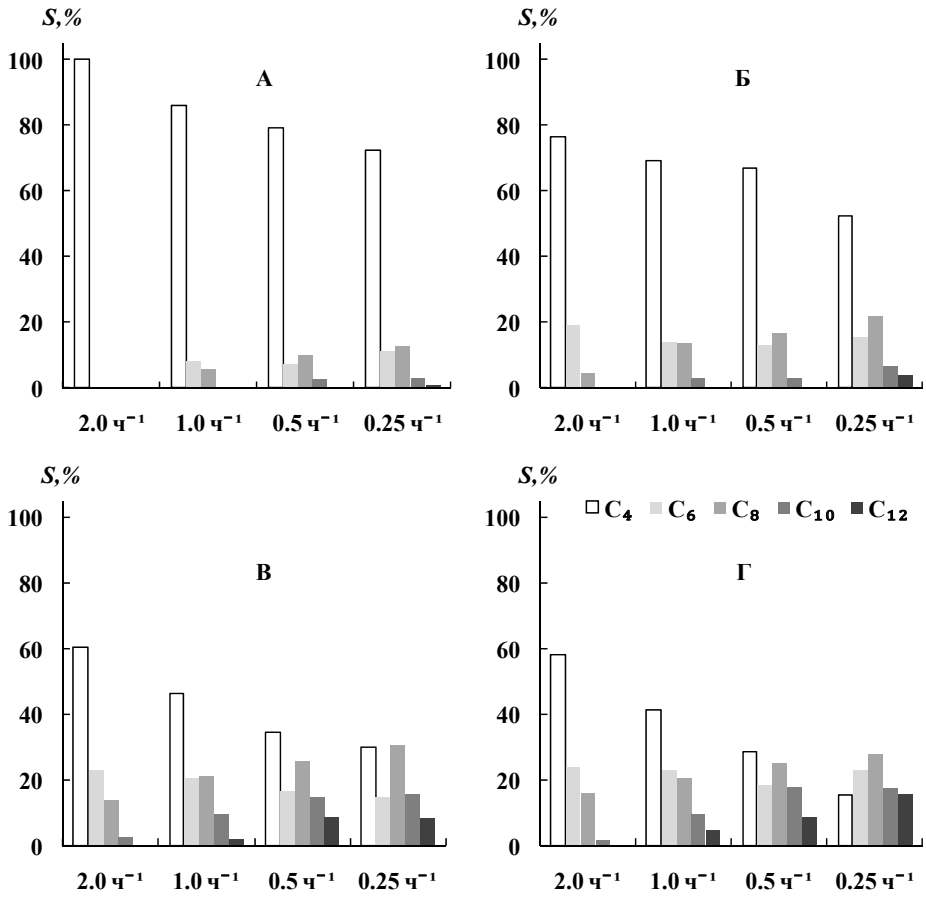

Рис. 2. Влияние условий процесса олигомеризации этилена на состав продуктов: S – селективность процесса по продукту

T = 200 °C 82 мас. %. Во-вторых, по мере возрастания степени превращения характер распределения продуктов олигомеризации постепенно переходит от мономодального к бимодальному. При массовой скорости подачи сырья 0,5 $ч^{1}$ бимодальное распределение продуктов с максимумами для бутенов и октенов наблюдается во всем исследуемом интервале температур.

Такое изменение характера распределения продуктов с учетом бифункциональности исследуемого катализатора дает основание считать, что наблюдаемый в эксперименте состав продуктов не является результатом олигомеризации этилена по цепному механизму, а обусловлен протеканием нескольких последовательных реакций. Авторами [10] показано, что в процессе олигомеризации этилена на бифункциональном катализаторе реализуются три последовательные стадии. На первой стадии происходит димеризация этилена на Ni^{2+} (Ni^{+})-центрах катализатора. Далее на этих же центрах протекает соолигомеризация этилена и алкенов C_{4+}. Соолигомеризация алкенов C_{4+} при этом протекает исключительно на кислотных центрах катализатора. Кроме реакций, приводящих к удлинению углеводородной цепи, алкены C_{4+} изомеризуются на кислотных центрах катализатора по положению кратной связи, в результате чего при их соолигомеризации образуются разветвленные алкены.

Данная схема была взята нами за основу кинетической модели процесса олигомеризации этилена в жидкой фазе. При построении модели были сделаны следующие допущения:

1. Олигомеризация этилена на Ni^{2+} (Ni^{+})-центрах катализатора ограничивается образованием бутенов. При этом скорость расходования этилена на этой стадии описывается уравнением первого порядка по этилену. Такое предположение используют большинство авторов [11, 12]. Следует отметить, что уравнение второго порядка по этилену также используется [10].

2. Все углеводороды, отвечающие формуле C_4H_8, имеют одинаковую реакционную способность независимо от их строения и положения кратной связи, поэтому они объединены в группу C_4. Данное предположение допустимо, поскольку в продуктах превращения этилена отсутствует изобутен, обладающий повышенной реакционной способностью из-за возможности генерировать третичный карбокатион..

3. Удлинение углеводородной цепи возможно за счет двух процессов – присоединения этилена и присоединения бутена. Процессы соолигомеризации более тяжелых углеводородов протекают с пренебрежимо малыми скоростями. Данное допущение основано на анализе зависимости состава продуктов от массовой скорости подачи сырья. В частности, содержание алкенов C_8 в продуктах превращения этилена при 100–200 °С составляет 5-16 мас. %. Возможность соолигомеризации алкенов C_8 между собой неизбежно привела бы к появлению олигомеров C_{16} при увеличении времени контакта. Однако даже при $\boldsymbol{w}$ = 0,25 ч^{1}, что соответствует повышению времени контакта в восемь раз, заметных количеств гексадеценов в продуктовой смеси не наблюдается.

4. Все углеводороды C_{6+} обладают одинаковой реакционной способностью в реакциях присоединения этилена и бутенов независимо от длины углеводородной цепи и строения. Данное допущение вытекает из предыдущего и основано на предположении о том, что лимитирующей стадией олигомеризации является образование карбокатиона из этилена или бутена при их взаимодействии с соответствующим активным центром.

Исходя из вышесказанного уравнения для скоростей основных стадий процесса можно записать следующим образом:

скорость образования бутенов – $v_1 = k_1[C_2]$;

скорость образования олигомера C_n присоединением этилена – $v_2 = k_2[C_n\text{-}_2][C_2]$;

скорость образования олигомера C_m присоединением бутена – $v_3 = k_3[C_m\text{-}_4][C_4]$.

Для описания процесса олигомеризации в исследуемом проточном реакторе была использована модель «реактора идеального вытеснения». В соответствии с предложенной схемой процесса его кинетическую модель можно записать с помощью системы дифференциальных уравнений, описывающих скорости расходования реагентов и образования продуктов в каждой из реакций:

$$\frac{d[C_2]}{d\tau} = -2k_1[C_2] - k_2\sum_{n=2}^{5}[C_2][C_{2n}]$$

$$\frac{d[C_4]}{d\tau} = k_1[C_2] - k_2[C_2][C_4] - k_2\sum_{n=2}^{4}[C_4][C_{2n}]$$

$$\frac{d[C_6]}{d\tau} = k_2[C_2][C_4] - k_2[C_2][C_6] - k_3[C_4][C_6]$$

$$\frac{d[C_8]}{d\tau} = k_2[C_2][C_6] + k_3[C_4][C_4] - k_2[C_2][C_8] - k_3[C_4][C_8]$$

$$\frac{d[C_{10}]}{d\tau} = k_2[C_2][C_8] + k_3[C_4][C_6] - k_2[C_2][C_{10}]$$
$$\frac{d[C_{12}]}{d\tau} = k_2[C_2][C_{10}] + k_3[C_4][C_8]$$

Константы скоростей k_1-k_3 определяли исходя из экспериментальных зависимостей концентраций компонентов реакционной смеси от времени контакта путём минимизации среднеквадратичной погрешности отклонения расчетной функции от экспериментальных значений (рис. 3). Как видно из рис. 3, данная модель адекватно описывает экспериментальные данные в исследуемом диапазоне условий.

Из найденных значений констант скоростей (табл. 1) были определены параметры уравнения Аррениуса (рис. 4). Как видно из рис. 4, зависимости $-ln\ k = f(1000/RT)$ представляют собой прямые. Наблюдаемые значения энергии активации для всех трех стадий процесса оказались близкими и составили 17-22 кДж/моль. Столь же низкие значения энергии активации для олигомеризации этилена в жидкой фазе наблюдали и другие исследователи. Так, в работе [12] энергия активации реакции олигомеризации этилена составила 16,3 кДж/моль. Авторами [10] были определены энергии активации стадий димеризации этилена и его содимеризации с ал-

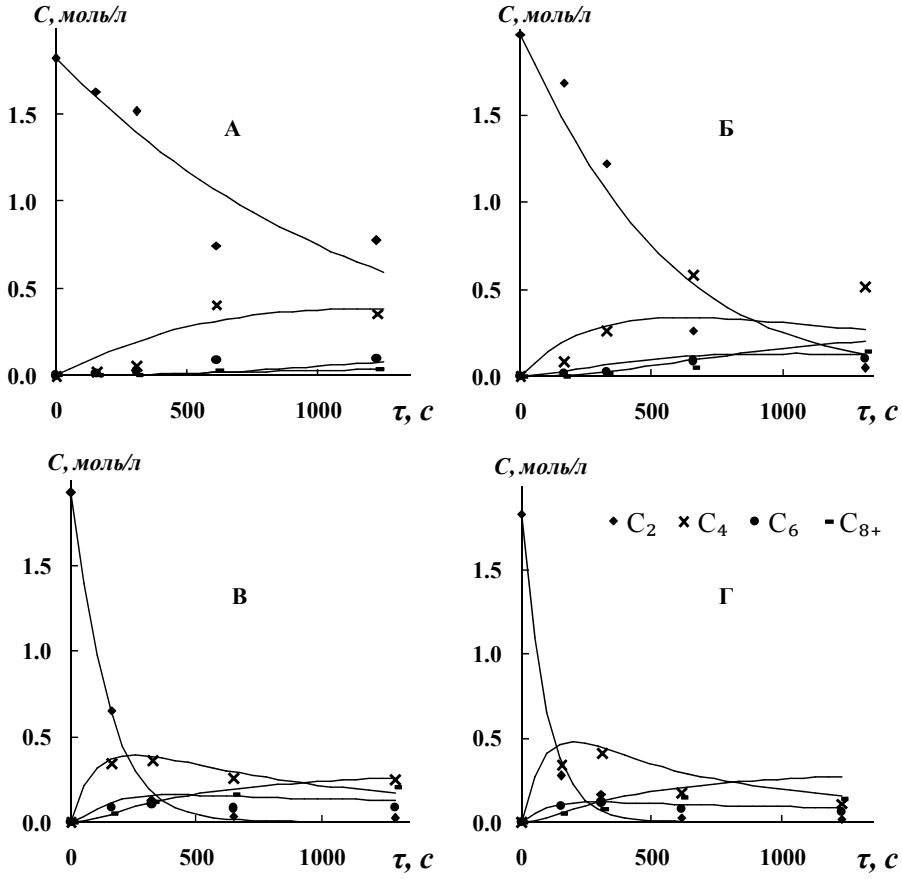

Рис. 3. Зависимость концентрации продуктов на выходе из реактора от времени контакта: точки – экспериментальные данные; линии – расчетные данные

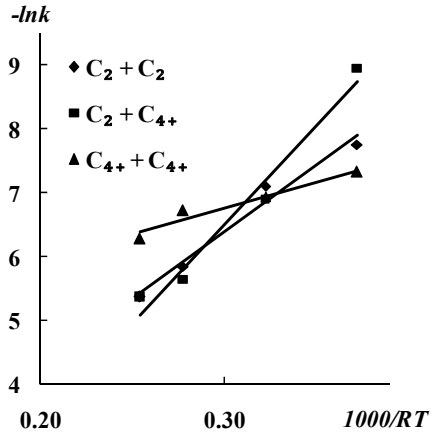

Рис. 4. Зависимости константы скорости от температуры в координатах уравнения Аррениуса

Таблица 1. Константы скоростей

t, °C	$k_1 \cdot 10^3$, c^{-1}	$k_2 \cdot 10^3$, $дм^3 \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$	$k_3 \cdot 10^3$, $дм^3 \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$
50	0.43	0.13	0.66
100	0.82	1.01	0.96
160	2.87	3.58	1.21
200	4.65	4.66	1.88

кенами C_{4+}. Они равнялись 15,51 и 11,71 кДж/моль соответственно. Столь низкие наблюдаемые значения энергии активации, вероятнее всего, обусловлены влиянием диффузии компонентов в жидкой фазе.

Выводы

Установлено, что при проведении процесса олигомеризации этилена в жидкой фазе молекулярно-массовое распределение продуктов определяется степенью превращения сырья. С увеличением глубины протекания процесса доля высокомолекулярных углеводородов в продуктах возрастает.

Показано, что в жидкой фазе кинетика процесса описывается моделью, учитывающей три основных направления превращения компонентов реакции: димеризация этилена на никелевых центрах, присоединение этилена и присоединение бутенов.

Определены кинетические параметры стадий процесса олигомеризации этилена в жидкой фазе и показано значительное влияние внутридиффузионного торможения на скорость превращения компонентов реакции.

Список литературы

1. Keller G. E., Bhasin M. M. Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane. // Journal of Catalysis. 1982. V. 73. P 9-19.

2. Hall K. R. A new gas to liquids (GTL) or gas to ethylene (GTE) technology // Catalysis Today. 2005. V. 106. P. 243-246.

3. Nature of the Active sites in ethylene oligomerization catalyzed by Ni-containing molecular sieves: chemical and IR spectral investigation / Lallemand M. et al. // Journal of Physical Chemistry. 2009. V. 113. P. 20360-20364.

4. Nicolaides C.P., Scurrell M.S., Cemano P.M. Nickel silica-alumina catalysts for ethane oligomerization—control of the selectivity to 1-alkene products // Applied Catalalysis, A: General. 2003. V. 245. P. 43-53.

5. NiMCM-36 and NiMCM-22 catalysts for the ethylene oligomerization: Effect of zeolite texture and nickel cations/acid sites ratio / Lallemand M. et al. // Applied Catalysis A: General. 2008. V. 338. P. 37-43.

6. Hulea V., Fajula F. Ni-exchanged AlMCM-41-An efficient bifunctional catalyst for ethylene oligomerization // Journal of Catalysis. 2004. V. 225. P. 213-222.

7. Zhang Q., Kantcheva M., Ivo Dalla Lana I. G. Oligomerization of ethylene in a slurry reactor using a nickel/sulfated alumina catalyst // Industrial and Engineering Chemistry Research. 1997. V 36. P. 3433-3438.

8. Оптимизация химического состава и изучение свойств системы NiO/B_2O_3–Al_2O_3 как катализатора олигомеризации этилена / Лавренов А. В. и др. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 3. С. 423–428.

9. Волков А.А., Булучевский Е.А., Лавренов А.В. Влияние фазового состояния реакционной среды на кинетические характеристики олигомеризации этилена на катализаторе NiO/B_2O_3-Al_2O_3 // Российский конгресс по катализу. «РОСКАТАЛИЗ»: тезисы докладов. Новосибирск, 2011. Т. 1. С. 192.

10. Heydenrych M. D., Nicolaides C. P., Scurrell M. S. Oligomerization of ethene in a slurry reactor using a nickel(II)-exchanged silica–alumina catalyst // Journal of Catalysis. 2001. V. 197. P. 49-57.

11. Catalytic oligomerization of ethene over nickel-exchanged amorphus silica-alumina; effect of the reaction conditions and modelling of the reaction / Espinoza R.L. et al. // Applied Catalysis. V.29. 1987. P. 175-184.

13. Zhang Q., Dalla Lana I.G. An analysis of mass transfer and kinetics during ethylene oligomerization over nickel/sulfated alumina catalyst in a slurry reactor // Chemical Engineering Science. 1997. V. 52. P. 4187-4195.

Kinetics of Ethylene Oligomerization on NiO/B_2O_3-Al_2O_3 in Liquid Phase

Alexey A. Volkov,
Evgeniy A. Buluchevskiy and Alexandr V. Lavrenov,
Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS
54 Neftezavodskaya Str., Omsk, 644040 Russia

The reaction kinetics of ethylene oligomerization on NiO/B_2O_3-Al_2O_3 in medium of liquid solvent (heptane) was investigated using flow integral method in the range of temperature 50-200 °C and in the range of ethylene`s weight-hourly space velocity 0,25-2,0 $h^{-1}$. It was shown that alkenes $C_4$-$C_{14}$ are products of the ethylene`s conversion process under these conditions. The content of high-molecular hydrocarbons in product`s composition increases while the conversion of ethylene extends. The kinetic model of the process taking into account stages of ethylene dimerization, interaction of ethylene with alkenes C_{4+}, interaction of butenes with each other and with oligomers C_{6+} was suggested.

Keywords: ethylene oligomerization, kinetics, rate constant.