

УДК 547.212:547.313.2:66.094.258.094.3

## ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТАНА В ЭТИЛЕН В СИСТЕМЕ С ЦИРКУЛИРУЮЩИМ МИКРОСФЕРИЧЕСКИМ ОКСИДНОМЕТАЛЛИЧЕСКИМ ПЕРЕНОСЧИКОМ КИСЛОРОДА 2. ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛЕНА НА ПИЛОТНОЙ УСТАНОВКЕ С ЛИФТ-РЕАКТОРОМ

© 2016 г. И. М. Герзелиев, А. Ю. Попов, В. А. Остроумова

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

*E-mail: gerzeliev@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 06.04.2016 г.

Установлены закономерности взаимодействия этана с циркулирующим микросферическим твердым контактом-переносчиком кислорода в сквозноточном лифт-реакторе. Изучено влияние температуры и времени пребывания углеводородов (УВ) в реакторе на показатели процесса. В оптимальных условиях конверсия этана достигает 12%, а селективность образования этилена выше 90%. Представлены результаты определения в поверхностном слое свежего и выгруженного из установки по завершении серии экспериментов образцов катализатора относительных атомных соотношений элементов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

**Ключевые слова:** этан, этилен, окислительное дегидрирование, пилотная установка, перенос кислорода, оксидно-металлический контакт.

**DOI:** 10.7868/S0028242116050051

Ранее нами была изучена возможность проведения конверсии этана в системе с циркулирующим оксиднометаллическим катализатором, а также рассмотрены и предложены экспериментальные установки для изучения взаимодействия этана и продуктов его конверсии с твердым контактом – оксидантом [1].

В настоящем сообщении представлены результаты изучения закономерностей взаимодействия этана с циркулирующим микросферическим катализатором – переносчиком кислорода в сквозноточном лифт-реакторе. Исследовано влияние температуры и времени контакта углеводородов в реакторе на показатели процесса.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

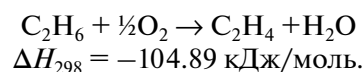
**Методика проведения исследований.** Эксперименты по конверсии этана с циркулирующим микросферическим твердым контактом проводились на специально спроектированной пилотной установке с лифт-реактором с загрузкой катализатора 2 л, схема которой представлена на рис 1. Пилотная установка с раздельной подачей сырья и окислителя включает в себя два основных аппарата – сквозноточный лифт-реактор и регенератор, оснащенных сепараторами для отделения

твердой фазы из газовых потоков и соединенных между собой транспортными линиями.

Процесс конверсии этана является непрерывным и состоит из следующих стадий:

- окислительное дегидрирование этана в этилен в реакторном блоке с соответствующим восстановлением оксидов металлов, входящих в состав контакта;
- окисление контакта в блоке регенерации.

Этан поступает в нижнюю часть лифт-реактора, где взаимодействует с твердым микросферическим катализатором, который поступает из транспортной линии регенератора. Во время реакции происходит конверсия этана в продукты реакции с одновременным восстановлением катализатора.



Восстановленный катализатор попадает в регенератор, где окисляется кислородом воздуха. Окисление катализатора происходит в псевдооживленном слое, который поддерживается потоком воздуха. Затем катализатор по транспортной линии вновь поступает в лифт-реактор. Таким образом замыкается материальный баланс и осу-

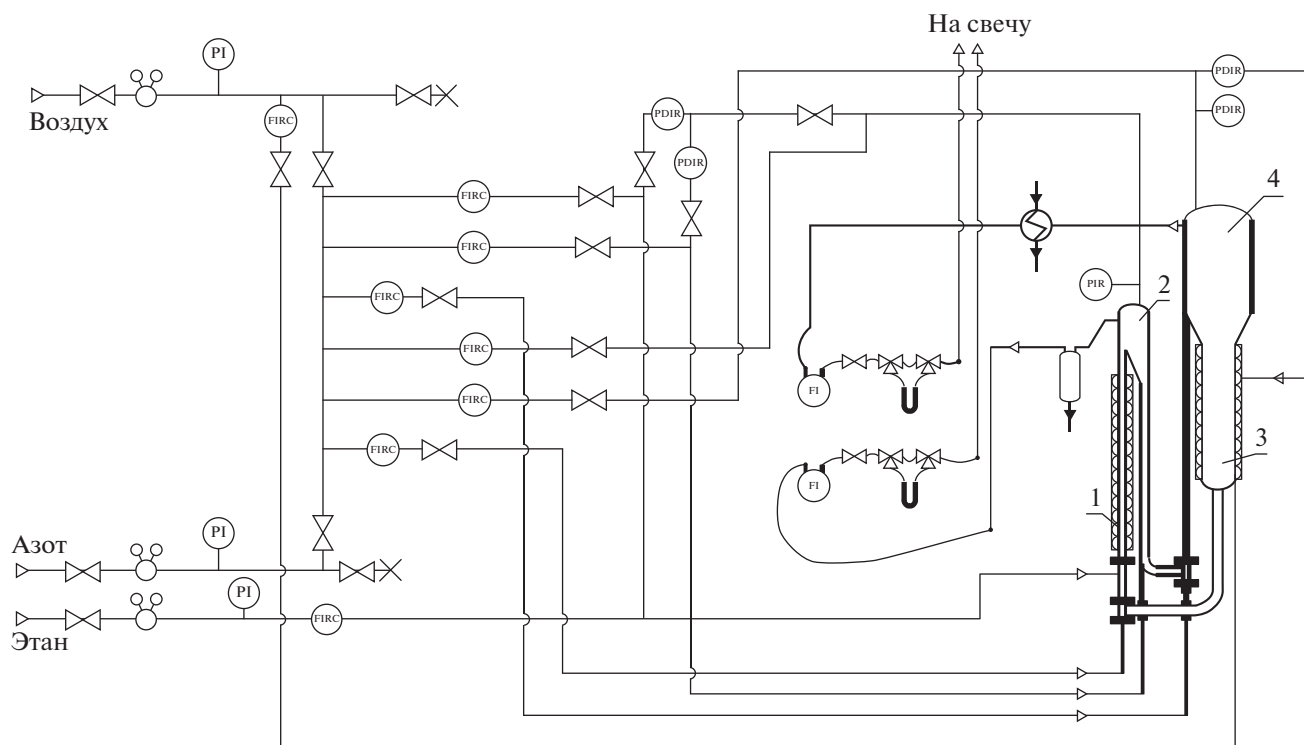


Рис. 1. Схема пилотной установки с циркулирующим катализатором: 1 – лифт-реактор, 2 – сепаратор реактора, 3 – регенератор, 4 – сепаратор регенератора, FIRC – регуляторы расхода газов, FI счетчики газов, PI, PIR – манометры, PDIR – дифманометры.

шествуется быстрая смена циклов “окисление – восстановление”.

Эксперименты по окислительному дегидрированию этана в этилен были проведены с использованием катализатора<sup>1</sup> на основе смешанного оксида Mo–Te–V–Nb–O, нанесенного на микросферический  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Активная фаза катализатора была приготовлена гидротермальным синтезом суспензии молибдотеллурата аммония, ванадил сульфата и аммонийного оксалата ниобия с последующими промыванием, сушкой и прокаливанием в инертной атмосфере. Далее активная фаза в количестве 14 мас. % была нанесена на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Полученный катализатор представлял собой микросферический порошок темно-серого цвета, средний размер частиц составил 120 мкм, насыпная плотность – 1.06 г/см<sup>3</sup> (диаметр гранул – 60–180 мкм).

Методики анализа продуктов реакции и обработки результатов экспериментов описаны в [2].

Состояние оксиднометаллической системы после восстановительных обработок было исследовано методом РФЭС. Спектры РФЭС были записаны на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD. Энергия пропускания – 160 эВ (обзорный), 40 эВ (отдельные линии). Использовалось монохромати-

ческое излучение Al-K $\alpha$  с энергией  $E = 1486.6$  эВ. Калибровка проводилась по C1s (285.0 эВ) для образцов, обработанных в каталитической ячейке в потоке Ar + 5% H<sub>2</sub> и по Mo3d<sub>5/2</sub> (233.2 эВ) для образцов, обработанных этаном и смесью этана с кислородом при 400°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние изменения температуры в реакторе дегидрирования на состав продуктов окислительной конверсии этана исследовали в интервале 500–700°C. Температуру в регенераторе поддерживали на уровне 650°C. Выбор температуры в реакторе окисления обусловлен оптимальными условиями регенерации катализатора, определенными при проведении предварительных экспериментальных исследований. Эксперименты проводили при скоростях подачи сырья 1300 (78), 1800 (108) и 2300 (138) мл/мин (л/ч), что соответствовало в условиях опыта временам контакта от 1.0 до 2.2 с.

На рис. 2а–г представлены зависимости влияния температуры в лифт-реакторе на степень конверсии этана и селективности по этилену и оксидам углерода.

Сравнение полученных данных (рис. 2г) дает представление о заметном росте селективности образования этилена в интервале температур 550–

<sup>1</sup> Оксиднометаллический микросферический катализатор приготовлен совместно с проф. Кустовым Л.М. с сотр.

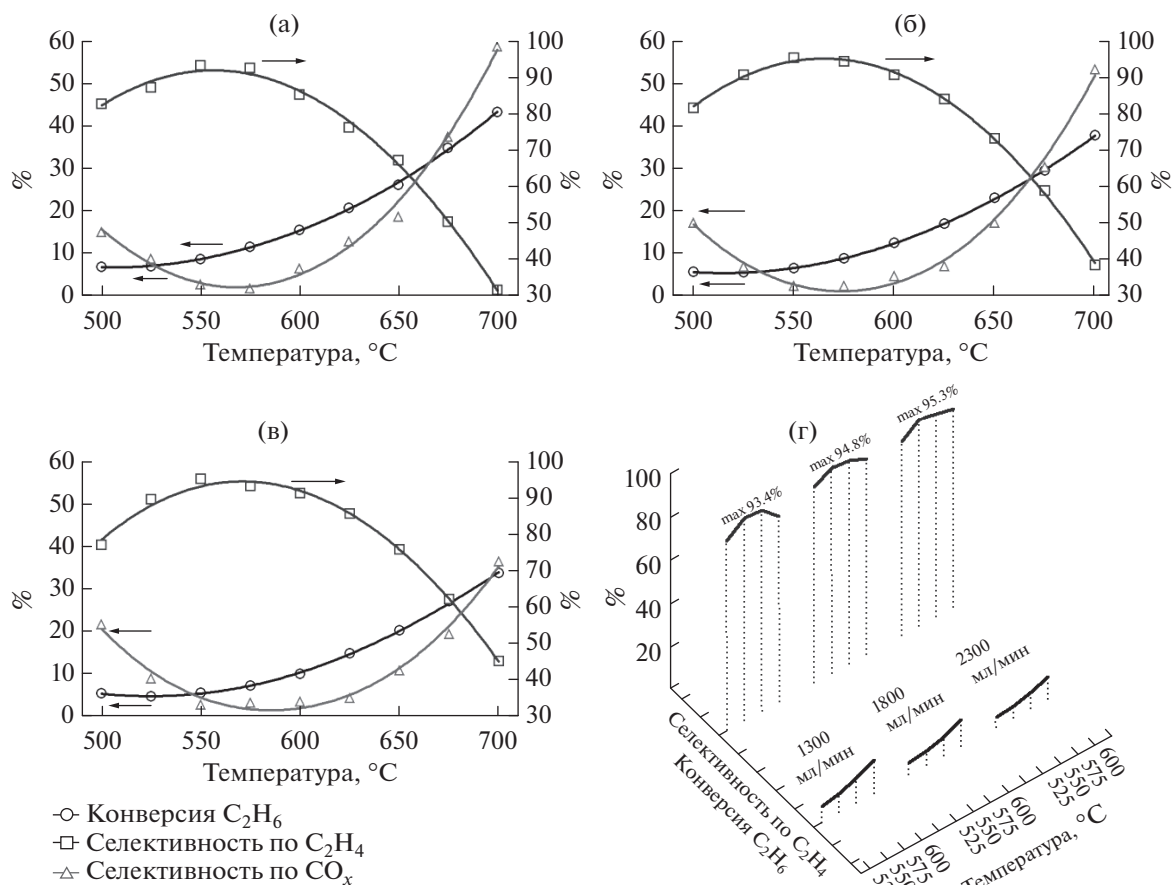
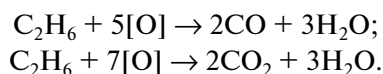


Рис. 2. Конверсия этана и селективность по этилену и оксидам углерода при изменении температуры реакции дегидрирования при скоростях подачи сырья (л/ч): а – 78, б – 108, в – 138; г – в интервале температур 525–600°С при скоростях подачи сырья 78, 108 и 138.

600°С в диапазонах скорости подачи сырья от 78 л/ч до 108 л/ч и 138 л/ч. В то же время конверсия этана снижается с увеличением скорости подачи этана в этих же пределах. С увеличением температуры в лифт-реакторе во всем интервале исследований конверсия этана возрастает с 7 до 43%. Селективность образования этилена также растет, достигая максимума в 93–95% при температуре 550°С; с дальнейшим ростом температуры наблюдается снижение селективности по C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Интересно отметить практически полную антибатность кривых изменения селективности образования этилена и селективности по оксидам углерода. Вероятно, это связано с изменением маршрута протекания реакции окислительного дегидрирования этана. В пределах изменения значения температур 500–525°С СО и СО<sub>2</sub> образуются из этана путем его первичного окисления решеточным кислородом катализатора, в частности по реакции:



С повышением температуры до 550–600°С маршрут реакции в сторону образования этилена  $\text{C}_2\text{H}_6 + [\text{O}] \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$  оказывается предпочтительнее, чем более глубокое окисление этана до оксидов углерода. При дальнейшем увеличении температуры ускоряются уже вторичные реакции окисления этилена до оксидов углерода, например:  $\text{C}_2\text{H}_4 + 4[\text{O}] \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

При 90% селективности по этилену и конверсии этана за проход в реакторе 12.5% количество образующегося этилена составляет 10.8 л/ч или 12.6 г/ч. При условиях экспериментов плотность потока катализатора в реакторе составляет 70–80 г/л [3], что соответствует 8.8–10.0 г содержания его в реакторе (объем реактора 0.125 л). Съем этилена (на данном этапе проводимых исследований) составляет 1080–1230 л на 1 кг катализатора в час или 1.26–1.43 кг на 1 кг катализатора в час, что для каталитических процессов является достаточно приемлемым значением.

Основным критерием, характеризующим работу этиленового производства, является расходная норма сырья на 1 тонну олефинов. По дан-

Таблица 1. Сравнительные данные по составу продуктов пиролиза этана

Компонент	Селективность образования компонента, %		
	пиролиз в печах ЭП-300 (по данным [4])	автотермический пиролиз (по данным [5])	окислительная конверсия этана с отдельной подачей сырья и окислителя
CH <sub>4</sub>	5.91	5.49	2.20
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.35	0.20	0.00
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	77.95	79.67	90.41
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2.65	4.27 }	0.19
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.26		0.01
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	4.41 }	0.41 }	0.06
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>			0.04
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	0.66	н.д.	0.00
C <sub>5+</sub>	7.50	0.00	0.05
CO	0.18	4.27	1.14
CO <sub>2</sub>	0.13	5.69	5.90

ным [4] расходная норма сырья с учетом рецикла этана составляет 2.45–2.48 т на 1 т целевых продуктов. Значение этого показателя для разрабатываемой технологии окислительной конверсии этана с отдельной подачей сырья и окислителя составляет 2.02 т C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/т C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

В табл. 1 приведены сравнительные данные по составу продуктов пиролиза этана в промышленных реакторах установки ЭП-300, автотермического пиролиза этана с использованием воздуха в качестве окислителя и окислительной конверсии этана на экспериментальной установке с отдельной подачей сырья и окислителя.

Как видно из представленных данных, селективность по этилену для разрабатываемой технологии превышает 90%, в то время как для промышленных процессов этот показатель составляет не более 80%. Селективность образования побочных продуктов C<sub>3+</sub> в разрабатываемом процессе на порядок ниже, чем в традиционных. С учетом более низких температур проведения реакции это может положительно сказаться на энергоэффективности технологии каталитической окислительной конверсии этана в этилен в системе с отдельной подачей сырья и окислителя.

По завершении серии экспериментов выгруженный из установки с отдельной подачей сырья и окислителя катализатор был исследован методами просвечивающей электронной микроскопии и РФЭС.

Анализ катализаторов окислительной конверсии этана в этилен на основе Mo–Te–Nb–V–Al методом РФЭС позволил определить валентные состояния содержащихся в них элементов в приповерхностных слоях образцов. Деконволюцию спектров проводили нелинейным методом наи-

меньших квадратов с использованием функции Гаусса – Лоренца. В табл. 2 представлены результаты определения относительных атомных соотношений элементов методом РФА (рентгенофлюоресцентная спектроскопия) общего состава свежего и методом РФЭС в поверхностном слое свежего и выгруженного из установки по завершении серии экспериментов (нормировано к единице по молибдену) образцов катализаторов.

Относительное атомное соотношение элементов в поверхностном слое катализатора практически полностью соответствует содержанию элементов по всему объему материала. Некоторые отклонения, вероятно, связаны с тем, что при термической обработке катализатора в процессе эксплуатации часть элементов может мигрировать с поверхностных слоев вглубь материала, а также возможным экранированием сигнала коксообразными отложениями на поверхности выгруженного из установки образца.

Метод РФЭС позволяет оценить валентные состояния каталитически активных металлов катализатора, что важно для понимания механизма изучаемой реакции.

Относительное атомное соотношение элементов в катализаторах, приготовленных на основе Mo–Te–Nb–V–Al, представлено в табл. 3. В ходе реакции содержание четырехвалентного молибдена возрастает, что связано с его восстановлением из более окисленных форм. Так, чуть более десятой частью молибден представлен в нуль валентном состоянии.

На рис. 3-1 представлена деконволюция Mo3d уровня. В основном молибден находится в четырех валентных состояниях: Mo<sup>0</sup> (Mo3d<sub>5/2</sub> 228.1 эВ; Mo3d<sub>3/2</sub> 231.8 эВ), Mo<sup>δ</sup> (Mo3d<sub>5/2</sub> 229.5 эВ; Mo3d<sub>3/2</sub>

**Таблица 2.** Относительное атомное соотношение элементов в катализаторах (нормировано к единице по молибдену), приготовленных на основе Mo–Te–Nb–V–Al

Образец катализатора	Mo	Te	Nb	V	Al
– Свежий (общий состав)*	1	0.15	0.12	0.84	26.76
– Свежий (на поверхности)**	1	0.21	0.14	–	25.98
– Выгруженный из установки (на поверхности)**	1	0.25	0.18	–	27.57

\* Результаты получены методом РФА; \*\* результаты получены методом РФЭС.

**Таблица 3.** Данные РФЭС для Mo3d, Te3d, Nb3d и Al2p уровней

Элемент	Энергия связи, эВ		Массовая доля элемента в валентном состоянии в образце катализатора, %		Валентное состояние
			свежий	выгруженный из установки	
Mo3d	3d <sub>5/2</sub>	228.1	12.8	11.0	Mo <sup>0</sup>
	3d <sub>3/2</sub>	231.8			
	3d <sub>5/2</sub>	229.5	25.7	17.3	Mo <sup>δ</sup>
	3d <sub>3/2</sub>	233.8			
	3d <sub>5/2</sub>	230.3	39.4	56.4	Mo <sup>IV</sup>
	3d <sub>3/2</sub>	234.4			
	3d <sub>5/2</sub>	232.9	22.1	15.3	Mo <sup>VI</sup>
	3d <sub>3/2</sub>	235.9			
Te3d	3d <sub>5/2</sub>	573.4	39.8	17.0	Te <sup>0</sup>
	3d <sub>3/2</sub>	583.0			
	3d <sub>5/2</sub>	576.0	9.1	4.7	Te <sup>δ</sup>
	3d <sub>3/2</sub>	584.3			
	3d <sub>5/2</sub>	576.8	51.1	78.3	Te <sup>IV</sup>
	3d <sub>3/2</sub>	586.9			
Nb3d	3d <sub>5/2</sub>	207.3	100	100	Nb <sup>V</sup>
	3d <sub>3/2</sub>	209.9			
Al2p	2p	74.1	100	100	Al <sup>III</sup>

<sup>1</sup> Оксиднометаллический микросферический катализатор приготовлен совместно с проф. Кустовым Л.М. с сотр.

233.8 эВ), Mo<sup>IV</sup> (Mo3d<sub>5/2</sub> 230.3 эВ; Mo3d<sub>3/2</sub> 234.4 эВ); Mo<sup>VI</sup> (Mo3d<sub>5/2</sub> 232.9 эВ; Mo3d<sub>3/2</sub> 235.9 эВ). Указанные значения энергии связи согласуются с литературными данными [6, 7]. На рис. 3-II представлена деконволюция Te3d уровня. В свежем образце катализатора существенный вклад вносят Te<sup>0</sup> (Te3d<sub>5/2</sub> 573.4 эВ; Te3d<sub>3/2</sub> 583.0 эВ) и субоксид теллура (Te3d<sub>5/2</sub> 576.0 эВ; Te3d<sub>3/2</sub> 584.3 эВ). В ходе эксперимента их содержание снижается (с 39.8 до 17% и с 9.1 до 4.7% соответственно) и часть теллура переходит в четырехвалентное состояние (Te3d<sub>5/2</sub> 576.8 эВ; Te3d<sub>3/2</sub> 586.9 эВ) с 51.1 до 78.3% (табл. 2).

Состояние ниобия и алюминия (табл. 2, 3, рис. 3-III) в ходе реакции практически не меняется: оба элемента до и после эксперимента нахо-

дятся в полностью окисленных формах (Nb3d<sub>5/2</sub> 207.3 эВ; Nb3d<sub>3/2</sub> 209.9 эВ; Al2p 74.1 эВ).

Анализ РФЭС спектров показал, что при неизменности количественного состава катализатора валентность молибдена в ходе реакции меняется: происходит накопление четырехвалентного состояния молибдена за счет восстановления окисленной формы и накопление окисленной формы теллура, состояние ниобия до и после реакции остается практически неизменным.

Полученные результаты реакции окислительно-го дегидрирования этана в этилен можно объяснить исходя из механизма Марса–ван Кревелена [8]. Процесс протекает через циклы окисления–восстановления в два этапа: сначала решеточный кислород оксида молибдена захватывается адсор-

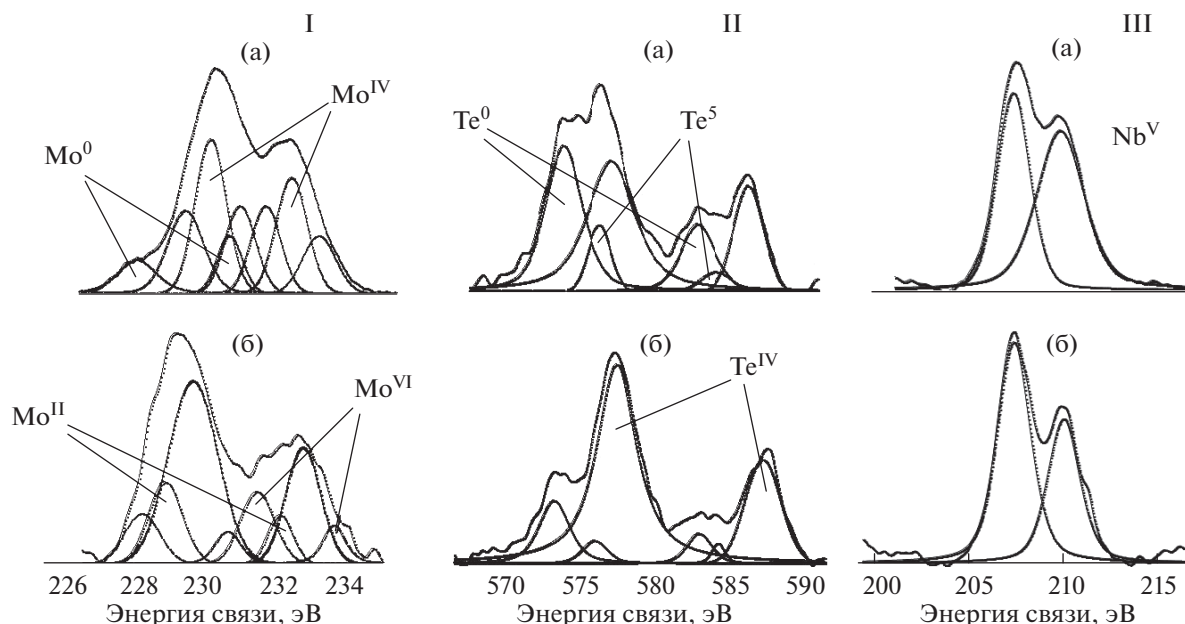
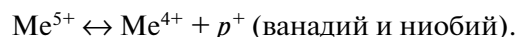
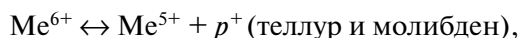


Рис. 3. Спектры РФЭС свежего (а) и выгруженного из установки (б) катализаторов на основе Mo–Te–Nb–V–Al. Уровни: I – Mo3d; II – Te3d; III – Nb3d.

бироваанной на его поверхности молекулой этана, при этом углеводород окисляется; затем оксид регенерируется, взаимодействуя с кислородом воздуха, и возвращается в исходное состояние [9]. Разрыв связи C–H в этане требует затрат большого количества энергии, поэтому для такого процесса необходимы частицы  $O^-$ , обладающие окислительными свойствами. Активация таких частиц и происходит на поверхности полупроводников *p*-типа (в нашем случае, в системе Mo–Te–Nb–V–O), в которых носителями заряда являются “дырки”. Такие “дырки” принимают участие в окислительно-восстановительном процессе при постоянном равновесии:



Свободное место (“дырку”) заполняет валентный электрон кислорода, что соответствует механизму:  $O^{2-} + p^+ \leftrightarrow O^-$ .

Образующиеся электрофильные частицы кислорода уже способны разорвать связь C–H молекулы низкомолекулярного этана, в результате чего образуется радикал, от которого на второй стадии отрывается протон:



Таким образом, изученный состав катализатора обеспечивает содержание дисперсных частиц  $O^-$  на его поверхности достаточным для эффективного превращения этана в этилен и предотвращения реакции полного окисления. Можно предполагать, что в результате описанного выше

механизма реакции происходит конверсия этана в продукты реакции с одновременным восстановлением катализатора.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 14.607.21.0054, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60714X0054).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хаджиев С.Н., Усачев Н.Я., Герзелиев И.М., Беланова Е.П., Калинин В.П., Харламов В.В., Казаков А.В., Канаев С.А., Старостина Т.С., Попов А.Ю. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 6. С. 506. [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 8. P. 651].
2. Хаджиев С.Н., Усачев Н.Я., Герзелиев И.М., Калинин В.П., Харламов В.В., Беланова Е.П., Казаков А.В., Канаев С.А., Старостина Т.С. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 6. С. 495. [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 8. P. 640].
3. Хаджиев С.Н. Крекинг нефтяных фракций на цеолит-содержащих катализаторах / М.: Химия, 1982. 280 с.
4. Мухина Т.Н. Пиролиз углеводородного сырья / М.: Химия, 1987. 240 с.
5. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа / М.: КРАСАНД, 2011. 640 с.
6. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database // URL: <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx> (дата обращения: 29.04.2016).
7. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия. М: Знание, 1983.
8. Mars P., van Krevelen D.W. // Chem. Eng. Sci. Suppl. 1954. V. 3. P. 41.
9. Герзелиев И.М., Гюльмалиев А.М., Попов А.Ю., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 2. С. 154. [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 2. P. 146].