



УДК: 547.313:542.97

Ориф КОДИРОВ,
доцент Национального университета Узбекистана
Хасан ХОЛОВ,
Сотрудник Шуртанский газо-химический комплекс
Сувонкул НУРМОНОВ,
профессор Национального университета Узбекистана, д.т.х
Дилшод МАНСУРОВ,
магистрант Национального университета Узбекистана
Хамза ТОШОВ,
Преподаватель Национального университета Узбекистана, PhD
E-mail: khamzats1985@gmail.com

По рецензии профессора Национального университета Узбекистана, д.х.н. М.А. Махкамова

CHOICE OF PROCESS CONDITIONS FOR PRODUCING ETHYLENE BASED ON METHANE UNDER THE ACTION OF A CHROME-BENTONITE CATALYST

Abstract

The effect of temperature, catalyst concentration, and other parameters on the activity and selectivity of a chromium-bentonite catalyst for the reaction of producing ethylene based on methane, as well as on the technical and economic parameters of the future process for producing ethylene by this reaction, is considered. The conditions for the process are selected. A method is proposed for removing catalyst residues from by-products of the methane-based ethylene production process.

Keywords: Methane, ethylene, Cr-bentonitecatalyst, catalystselectivity.

ВЫБОР УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛЕНА НА ОСНОВЕ МЕТАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХРОМ-БЕНТОНИТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Аннотация

Рассмотрено влияние температуры, концентрации катализатора и других параметров на активность и селективность хром-бентонитового катализатора реакции получения этилена на основе метана, а также на технико-экономические параметры будущего процесса получения этилена по указанной реакции. Выбраны условия проведения процесса. Предложен способ удаления остатков катализатора из побочных продуктов процесса получения этилена на основе метана.

Ключевые слова: Метан, этилен, хром-бентонитовый катализатор, селективность катализатора.

XROM-BENTONIT KATALIZATOR TA'SIRIDA METAN ASOSIDA ETILEN ISHLAB CHIQARISH UCHUN JARAYON SHARTLARINI TANLASH

Annotatsiya

Harorat, katalizator kontsentratsiyasi va boshqa parametrlarning metan asosida yetilen olish reaksiyasi uchun xrom-bentonit katalizatorining faolligi va selektivligiga, shuningdek yetilen olishning kelajakdagi jarayonining texnik va iqtisodiy parametrlariga ta'siri. reaksiya hisoblanadi. Jarayon uchun shartlar tanlanadi. Metan asosidagi yetilen ishlab chiqarish jarayonining qo'shimcha mahsulotlaridan katalizator qoldiqlarini olib tashlash usuli taklif etiladi.

Kalit so'zlar: Metan, etilen, xrom-bentonit katalizatori, katalizatorning selektivligi.

Введение. Рост мирового производства полиэтилена определяет высокий спрос на мономеры. Большинство действующих в настоящее время промышленных процессов получения этилена основывается на пиролиз этана, пропан-бутановой фракции, газоконденсата и других фракций нефти продуктов. Кроме того, промышленные процессы олигомеризации этилена дают в качестве продуктов широкий спектр олефинов от C4 до C18 и более тяжелых. Области применения образующихся алкенов различны. Наиболее востребованы так называемые сомономерные альфа-олефины – бутен-1, гексен-1 и октен-1. Это связано с их использованием в производстве полиэтилена. Также значительна потребность в децене-1, который служит сырьем для получения синтетических моторных масел. Спрос на прочие олефины значительно ниже. Более подробно данная тема описана в обзоре процессов олигомеризации этилена [1]. В настоящее время этилен является крупнотоннажным полупродуктом органического синтеза. Такая ситуация способствовала поиску альтернативных путей получения этилена, позволяющих селективно получать наиболее ценный чем метан. В частности, реакция селективного пиролиза метана в целях получения этилена ещё не доведена до промышленной реализации. Хром-бентонитовый катализатор представляет собой смесь оксида хрома (III) впитанного в кислотно-модифицированном Навбахарском бентоните. Он готовится из дихромата калия, кислотно-модифицированного бентонита, ванадата калия. Типичное соотношение компонентов составляет 1:18:1 или 0,5:10:0,1. [2]. Нами разработан усовершенствованный способ приготовления катализатора получения этилена из метана [3]. Такой катализатор может быть использован в промышленном процессе получения этилена. Преимущество разработанного катализатора, как ожидается, позволит обеспечить улучшение технико-экономических характеристик процесса по сравнению с реализованными технологиями. Целью данной работы являлось выявление факторов,

определяющих селективность и продуктивность разработанного катализатора получения этилена на основе метана для последующего выбора оптимальных условий проведения реакции, а также выбор технических решений для разделения целевого и побочных продуктов.

Материалы и методы исследования. Для проведения экспериментов использовалась установка на базе автоклавного реактора, снабженная термостатом, линиями дозирования метана через регуляторы расхода, сброса, линиями подачи азота, воздуха, линией охлаждения обогрева, мешалкой. Схема установки приведена на рис. 1. Катализатор готовился согласно ранее описанному улучшенному методу, с использованием соотношения $K_2Cr_2O_7:MenAlmOx:KVO_3=1:20:0,2$. Реактор высушивали при $100^\circ C$ в токе азота, затем вакуумировали и заполняли метаном. При проведении реакции в периодическом режиме водяной пар добавляли с помощью дозирующего парогенератора. Метан быстро добавлялся для создания желаемого давления, затем метан дозировали так, чтобы поддерживать давление постоянным. В ходе реакции проводилось перемешивание со скоростью 200 об/мин. Температура в реакторе поддерживалась постоянной с помощью автоматической системы. Пробоотбор производили через верхний вентиль в ходе реакции. Анализ реакционной смеси производился на хроматографе Agilent 7890A с пламенно-ионизационным детектором. Испарение пробы проводилось в испарителе для работы с капиллярными колонками G3440A 113. Температура испарителя – $280^\circ C$; давление – атмосферное; обдув септы – 0,05 мл/с; деление потока 200:1. Разделение смеси компонентов проводилось на капиллярной колонке HP-5 неполярного типа, длиной 30 м $\times$ 0,25 мм, толщина слоя фазы – 0,25 мкм. Условия анализа: газ-носитель – водород, программируемый нагрев колонки от 50 до $180^\circ C$ со скоростью $5^\circ C/мин.$, от 180 до $280^\circ C$ со скоростью $10^\circ C/мин.$

Результаты и обсуждение. Изучение реакции в диапазоне температур от 300 до $650^\circ C$ показало высокую зависимость активности катализатора от температуры, как видно из данных по массе метан, прошедшего через расходомер в ходе реакции (рис. 2). Увеличение скорости реакции с ростом температуры компенсируется одновременным снижением концентрации метана в растворе. При температурах $7000^\circ C$ и выше активность катализатора снижается, ускоряется его деградация.

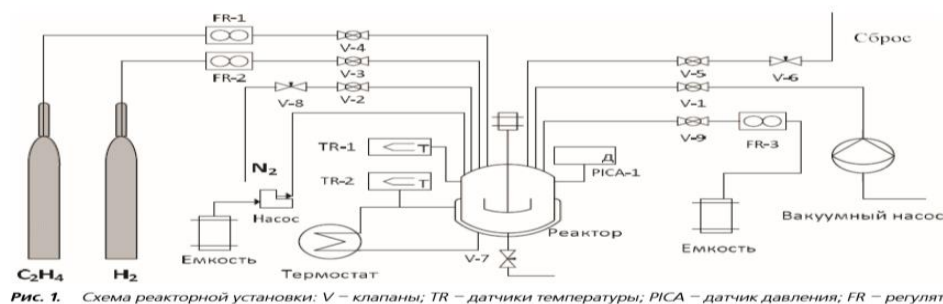


Рис. 1. Схема реакторной установки: V – клапаны; TR – датчики температуры; PICA – датчик давления; FR – регуляторы расхода

Ввиду того, что реакция образования этилена сопровождается поглощением значительного количества тепла ($52,3 \text{ кДж/моль}$ этилена), требуется тщательно контролировать температуру процесса, не допуская ее снижения. В то же время отбор тепла реакции легче обеспечить при повышенной температуре, т. к. для конечного сброса тепла может быть использована обратная вода. Таким образом, наиболее предпочтительным вариантом температурного режима реакции является ее проведение при $600...6500^\circ C$. Используемое давление метана влияет на его концентрацию в растворе, поэтому с повышением парциального давления метана возрастает скорость реакции и активность катализатора. Однако повышение давления процесса ведет к увеличению капитальных затрат на оборудование из-за большей требуемой толщины стенок.

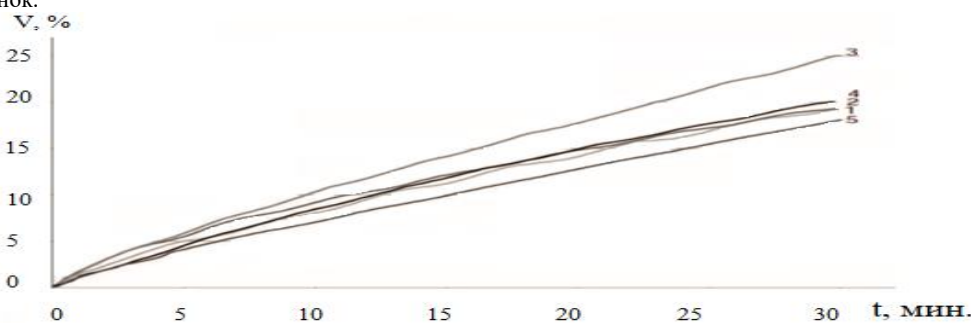


Рис. 2. Конверсия метана (V, %) в ходе реакции при давлении 1,0 Мпа и при различных температурах. 1-3000C, 2-4000C, 3-5000C, 4-6000C, 5-7000C.

Следует отметить, что благодаря быстрой деградации катализатора при температурах свыше $9000^\circ C$, для данного процесса невозможна потенциально опасная ситуация неконтролируемого разогрева и ускорения реакции. Образующийся в ходе реакции этилен способен конкурировать с метаном при координации с каталитическим центром, благодаря чему протекает побочная реакция тримеризации этилена в бензол. Поэтому повышение давления метана, при постоянстве концентрации этилена и прочих параметров, ведет к увеличению селективности реакции. Напротив, увеличение концентрации этилена приводит к обратному эффекту. Поэтому проведение реакции при высоких концентрациях этилена нежелательно. С другой стороны, чем выше конечная концентрация этилена, тем меньше энергозатраты на отделение его от смеси. В связи с этим для увеличения селективности протекания целевой реакции предпочтительно использовать либо каскад реакторов смешения, в которых последовательно возрастает концентрация целевого продукта, либо реактор вытеснения. Выбор конечной концентрации этилена в перспективном технологическом процессе следует сделать исходя из технико-экономической оценки, учитывающей энергозатраты, цену сырья и

побочных продуктов, а также данные по селективности реакции в зависимости от концентрации этилена. В табл. 1 приведены данные по изменению селективности реакции тримеризации в непрерывном режиме в реакторе с мешалкой при постепенном увеличении равновесной концентрации этилена.

Таблица 1. Зависимость селективности реакции от концентрации этилена

Концентрация этилена, об. %	Селективность реакции по этилену, об. %
8,4	25,4
12,5	29,7
25,7	19,8
32,2	18,4

В ходе исследования нами установлено, что селективность образования этилена зависит от температуры проведения реакции, выбора метода сушки катализатора и прочих условий. Наиболее значимое влияние оказывает концентрация катализатора в реакционной смеси. Как видно из рис. 3, б, с увеличением концентрации катализатора с 2,5 до 4 мг/л селективность реакции по этилену остается примерно постоянной, а при дальнейшем увеличении до 5 мг/л резко падает. Аналогичная зависимость выявлена и для активности катализатора (рис. 3, а). При снижении концентрации катализатора с 2,5 до 1 мг/л наблюдается значительный рост удельной активности катализатора от 85 до 180 кг/голефинов/(г Сг·ч) (рис. 3, а). При концентрациях

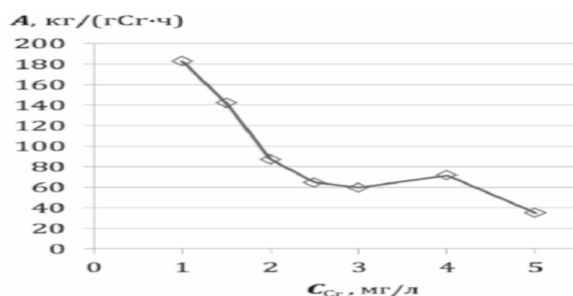


Рис. 3. Зависимость а) активности A и б) селективности S катализатора от его концентрации $C_{кр}$

катализатора 1...2 мг/л формальный порядок реакции по концентрации катализатора является отрицательным. В диапазоне концентраций от 2,5 до 5 мг Сг/л порядок реакции по катализатору близок к единице. Снижение активности катализатора при повышенных концентрациях может быть объяснено агрегацией его частиц, которая может приводить к уменьшению числа активных частиц. При низких концентрациях катализатора можно предположить обратный процесс – уменьшение количества образующихся ассоциатов. Кроме того, возможно, что диссоциированные частицы обладают большей активностью по сравнению с агрегированными.

Наличие корреляции между активностью катализатора и селективностью реакции при изменении концентрации катализатора позволяет предположить, что селективность реакции также зависит от степени агрегации частиц катализатора.

Таким образом, в процессе пиролиза метана предпочтительно использовать концентрацию катализатора 5 мг Сг/л и менее. При этом следует иметь в виду, что низкая концентрация катализатора приводит к повышению чувствительности процесса к примесям в растворителе и сырье, таким как влага и кислородсодержащие соединения. В связи с этим следует подбирать концентрацию катализатора с учетом допустимого уровня примесей в реакционной среде.

Выводы. Рассмотрены основные условия проведения процесса получения этиленана основе метана под действием хром-бентонитового катализатора. Выбраны наиболее предпочтительные с технико-экономической точки зрения варианты по концентрации катализатора, температуре и давлению процесса. Предложен способ утилизации побочных продуктов реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Г.П., Матковский П.Е. Технологии получения высших линейных альфа-олефинов // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50. – № 4. – С. 296–302.
2. Методы получения катализатора олигомеризации олефинов: пат. 7384886 США. № 10/783737; заявл. 20.02.04; опубл. 10.06.08. – 37 с.
3. Способ получения каталитической системы для олигомеризации олефинов и способ олигомеризации олефинов: пат. 2412002 Рос. Федерация. № 2009126949; заявл. 13.07.09; опубл. 20.02.11, Бюл. № 5. – 22 с.
4. Процесс получения олигомеров α -олефинов: пат. 5750816 США. № 609431; заявл. 01.03.96; опубл. 12.05.98. – 13 с.
5. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. – М.: Наука, 1979. – 221 с.