

ПРЕВРАЩЕНИЕ ОКСИГЕНАТОВ В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НА ПРОМЫШЛЕННОМ ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ: СРАВНЕНИЕ ЭТАНОЛА И ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА

© К. Б. Голубев, С. П. Беденко, А. Д. Будняк, А. М. Илолов, В. Ф. Третьяков,
Р. М. Талышинский, А. Л. Максимов, С. Н. Хаджиев

Институт нефтехимического синтеза РАН им. А. В. Топчиева, Москва
E-mail: konstantin.golubev@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 30 ноября 2018 г.
После доработки 7 марта 2019 г.
Принята к публикации 20 марта 2019 г.

Исследован процесс превращения оксигенатов в ароматические углеводороды в среде синтез-газа в присутствии промышленного цеолитсодержащего катализатора. Изучено влияние давления на процесс ароматизации диметилового эфира диметилового эфира и этанола. Показано, что при температуре 400°C повышение давления в системе с 0.1 до 3.0–10.0 МПа приводит к резкому увеличению выхода ароматических соединений. Приведено сравнение диметилового эфира и этанола как веществ, являющихся межклассовыми изомерами, в процессе получения ароматических углеводородов. Установлено, что при повышенном давлении диметиловый эфир по сравнению с этанолом проявляет более высокую избирательность в отношении образования целевых продуктов синтеза, позволяя получать жидкие углеводороды с повышенным содержанием аренов.

Ключевые слова: оксигенаты; этанол; ДМЭ; ароматические углеводороды; давление; цеолитный катализатор; селективность

DOI: 10.1134/S0044461819070053

Ароматические соединения лежат в основе получения сырья для производства широкого ассортимента полимерных материалов различного назначения — пластмасс, синтетических волокон, каучуков и других химических продуктов. Среди производимых ароматических веществ наибольшее распространение в химической промышленности получили низшие арены — бензол, толуол и ксилолы. В то же время ароматические соединения, в том числе и арены C_{9+} , а также продукты их последующего гидрирования позволяют получать экологически чистые виды реактивных топлив различного назначения с заданными характеристиками, обеспечивающими высокую теплотворную способность продуктов. Кроме того,

ароматические углеводороды (АрУ) состава C_{9+} , в первую очередь три- и тетраметилбензолы, являются основой в производстве некоторых ангидридов и их кислот, эфиров, используемых в синтезе эпоксидных смол и пластификаторов [1].

Годовое производство АрУ в мире вследствие постоянного увеличения спроса растет приблизительно на 3% и в настоящее время уже превышает 100 млн т/год, из которых на долю РФ приходится приблизительно 2 млн т/год [2]. В настоящее время промышленное производство аренов основано на переработке нефтяных фракций (процессы риформинга и пиролиза) и каменных углей (процесс коксования). Однако данные процессы не способны полностью

покрывать потребности рынка, что приводит к дефициту и росту цен на промышленно востребованные ароматические углеводороды. В последнее время в связи с усилением конкуренции на мировом рынке и повышением требований к экологии производства возникает необходимость в поиске альтернативных источников производства АрУ. В качестве альтернативного сырья для получения АрУ можно рассматривать легкие углеводороды C_2 – C_4 [3, 4], синтез-газ [5, 6] и кислородсодержащие органические соединения [7, 8]. При этом такие оксигенаты, как этанол и другие спирты, могут быть получены из биомассы [9], а диметиловый эфир (ДМЭ) — непосредственно из синтез-газа в довольно мягких условиях [10], что делает эти исходные продукты крайне привлекательными в процессе ароматизации как с экологической, так и с технологической точки зрения.

Ранее в работах [6, 7, 11, 12] была показана возможность использования катализаторов на основе цеолитов структуры MFI с целью превращения этанола и ДМЭ в концентрат АрУ. При атмосферном давлении превращение этилового спирта в отсутствие инертной среды и без участия в процессе синтез-газа позволяет получать ароматические соединения с выходом около 20% на пропущенное сырье [6, 11]. Конверсия ДМЭ на модифицированных цеолитсодержащих каталитических системах приводит к образованию преимущественно низших олефинов, а также незначительного количества жидких углеводородов, содержащих ароматические соединения [13–15]. Однако при повышенном давлении и умеренных температурах превращение ДМЭ сопровождается резким увеличением образования АрУ. Обнаруженные проблемы стимулировали изучение процессов превращения оксигенатов в различных средах в широком диапазоне давлений и концентраций исходных веществ. Проведение экспериментальных исследований в интервале давления 0.1–10.0 МПа позволяет предположить характер влияния последнего в зависимости от выбора оксигената. В настоящей работе впервые предпринята попытка исследования влияния давления для последующего более глубокого представления о специфике превращения этанола и ДМЭ на модифицированных цеолитных катализаторах.

Цель работы — исследование превращения оксигенатов — этилового спирта и ДМЭ, являющихся альтернативным сырьем и межклассовыми изомерами, в ароматические соединения с изучением влияния давления на показатели рассматриваемых процессов и специфики закономерностей ароматизации оксигенатов в присутствии синтез-газа.

Экспериментальная часть

Процесс получения ароматических углеводородов из оксигенатов был изучен на отечественном цеолитсодержащем катализаторе ИК-17-М, предназначенном для ароматизации пропан-бутановой фракции и производимом в опытно-промышленных масштабах ПАО НЗХК (г. Новосибирск). Катализатор разработан ИК СО РАН (ТУ 2177-008-07622236–2006), создан на основе цеолита ИК-17-1 типа MFI, связующего Al_2O_3 (не более 23 мас%) и модифицирован цинком. По данным рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, выполненного в ИНХС РАН, содержание цинка в катализаторе составляет 3 мас%.

Экспериментальные исследования по изучению процесса ароматизации оксигенатов проводили на микропилотной установке проточного типа в присутствии стационарного слоя цеолитсодержащего катализатора в количестве 3 г, который смешивали с кварцем в равном объемном отношении и загружали в изотермическую зону реактора. Оксигенаты подавали в реакционную зону непосредственно в смеси с синтез-газом состава $H_2/CO = 2$ моль/моль. Концентрацию оксигенатов на входе в реактор во всех экспериментах поддерживали на уровне 43–46 об%. Реакцию синтеза осуществляли при температуре 400°C, давлении 0.1–10.0 МПа и нагрузке по сырью (WHSV — Weight Hourly Space Velocity) 3.0–30.0 ч⁻¹.

Необходимое количество этанола и ДМЭ (в жидком состоянии) подавали на установку при помощи жидкостного насоса-дозатора высокого давления НРР 5001 (Чехия). Регулирование расхода синтез-газа осуществляли регулятором расхода газа Bronkhorst F-232M-RAD-33-V (Нидерланды). Расход газообразных продуктов синтеза регистрировали с помощью газосчетчика Shinagawa DC-1C-M (Япония). Температуру в реакторе контролировали при помощи автоматизированных измерителей-регуляторов температуры ОВЕН ТРМ-210 (РФ), давление в системе поддерживали механическим регулятором давления «до себя» Swagelok KPB1NOD412P200B0 (США).

По завершении эксперимента производили слив жидких продуктов в приемники, регистрировали массу и объем водной и органической фаз и направляли на анализ. Растворенные в жидких углеводородах газы отбирали в специальный газовый шприц и анализировали.

Анализ продуктов реакции осуществляли методом газовой хроматографии. Хроматографический анализ газовых и жидких смесей производили аналогично описанному в работе [16].

Основные показатели процесса определяли исходя из материального баланса.

Конверсию оксигенатов (X) рассчитывали на основании формулы

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где m_0 и m — масса этанола/ДМЭ на входе и выходе из реактора соответственно (г).

Селективность образования жидких углеводородов ($S_{\text{жидк}}$) рассчитывали по формуле

$$S_{\text{жидк}} = \frac{m_{\text{жидк}}}{m_{\text{жидк}} + m_{\text{газ}}} \cdot 100 \text{ мас}\%, \quad (2)$$

где $m_{\text{жидк}}$, $m_{\text{газ}}$ — масса жидких и газообразных УВ соответственно (г).

Выход ароматических углеводородов ($Y_{\text{АрУ}}$) определяли из уравнения

$$Y_{\text{АрУ}} = \frac{X}{100} \frac{S_{\text{жидк}}}{100} \frac{c_{\text{АрУ}}}{100} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где $c_{\text{АрУ}}$ — концентрация АрУ в жидких УВ (мас%).

Индекс переноса водорода (НТИ) был рассчитан по формуле

$$\text{НТИ} = \frac{m_{\text{алк}}}{m_{\text{олеф}}}, \quad (4)$$

где $m_{\text{алк}}$, $m_{\text{олеф}}$ — масса образовавшихся C_{2+} алканов и олефинов соответственно (г).

Обсуждение результатов

Превращение органических субстратов в ароматические соединения с высоким выходом протекает, как правило, при температурах выше 400°C . Однако опыт работы с этанолом и ДМЭ в присутствии цеолитных катализаторов со структурой MFI показывает, что конверсия оксигенатов при температуре 450°C сопровождается повышенным газообразованием. Это свидетельствует об интенсификации реакций разрыва C–C-связи, которые приводят к снижению селективности образования жидких углеводородов, что является причиной низкого выхода АрУ. В связи с этим экспериментальные исследования по ароматизации этанола и ДМЭ проводили при температуре 400°C . Суммарным критерием сравнения экспериментальных данных был показатель общего выхода АрУ.

Таблица 1

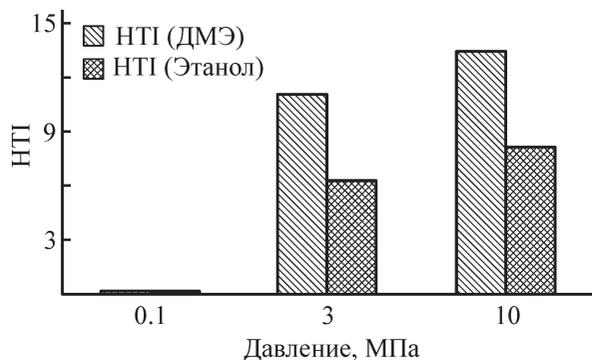
Конверсия, селективность по жидким углеводородам и выход АрУ в зависимости от давления и типа оксигената ($T = 400^\circ\text{C}$)

WHSV, ч ⁻¹	ДМЭ			Этанол		
	X, %	S _{жидк} , мас%	Y _{АрУ} , %	X, %	S _{жидк} , мас%	Y _{АрУ} , %
10.0 МПа						
3.0	99.9	57.2	22.6	99.9	61.6	19.7
6.0	98.9	56.2	22.5	99.9	66.7	22.5
15.0	90.6	55.0	22.2	99.7	57.2	20.1
30.0	62.6	34.6	15.0	98.1	44.3	15.0
3.0 МПа						
3.0	99.0	51.0	32.7	100	66.8	28.4
6.0	98.7	41.7	24.5	99.8	66.8	25.9
15.0	98.4	58.0	23.7	99.8	53.3	19.3
30.0	88.0	46.6	21.8	98.9	34.8	14.7
0.1 МПа						
3.0	99.9	2.0	1.8	99.9	2.3	1.8
6.0	99.9	0.0	0.0	99.9	0.0	0.0
15.0	99.9	0.0	0.0	99.9	0.0	0.0
30.0	97.4	0.0	0.0	97.4	0.0	0.0

Основные результаты экспериментов представлены в табл. 1.

На основании проведенных экспериментов следует, что давление оказывает сильное влияние на превращение ДМЭ и этанола в ароматические соединения. Как видно из данных табл. 1, увеличение давления в среде синтез-газа с 0.1 до 3.0 МПа приводит к резкому скачку селективности образования жидких углеводородов и соответственно выхода ароматики (Y_{ArU}). При атмосферном давлении ароматизация оксигенатов сопровождается образованием преимущественно газообразных олефиновых и парафиновых углеводородов при практически полном отсутствии жидких углеводородных фракций. Так, при величине WHSV, равной 3.0 ч^{-1} , селективность по жидким УВ и выход АрУ составляют приблизительно 2%. С последующим увеличением скорости подачи исходных компонентов ароматических соединений в реакционной массе не наблюдается. Это связано с тем, что повышенное давление способствует интенсификации промежуточных стадий олигомеризации и циклизации олефиновых углеводородов, являющихся первичными продуктами синтеза, последующее дегидрирование которых при участии реакций переноса водорода в условиях синтеза способствует образованию аренов. Последовательный характер процесса образования ароматических соединений также подтверждают эксперименты, связанные с варьированием весовой скорости подачи сырья, повышение которой сопровождается монотонным уменьшением выхода АрУ.

Важно отметить, что вклад реакций Н-переноса в образование ароматических соединений более значителен по сравнению с реакциями дегидрирования с участием центров Zn, о чем свидетельствуют высокие значения НТИ (индекс переноса водорода)



Зависимость индекса переноса водорода от давления и типа оксигената ($T = 400^\circ\text{C}$, $\text{WHSV} = 3.0 \text{ ч}^{-1}$).

(см. рисунок), причем в присутствии ДМЭ реакции Н-переноса протекают более интенсивно по сравнению с этанолом. Показатель НТИ на ДМЭ при повышении давления от 3 до 10 МПа растет с 11.1 до 13.4, в то время как на этаноле его значение увеличивается с 6.2 до 8.0. При этом выход АрУ снижается как в случае с ДМЭ, так и в случае с этанолом (табл. 1). При уменьшении давления до 0.1 МПа значение НТИ резко падает до 0.1.

Стоит отметить, что на присутствие реакций дегидрирования указывает образование свободного водорода, количество которого в ходе экспериментов, по данным материального баланса, увеличивается на 10–15 мас%.

Увеличение давления с 3.0 до 10.0 МПа приводит к постепенному снижению выхода целевых продуктов синтеза. Особенно заметно такое снижение наблюдается при пониженных нагрузках по сырью. Относительное уменьшение выхода АрУ при $\text{WHSV} = 3 \text{ ч}^{-1}$ как в случае ДМЭ, так и в случае этанола составляет 30%. Следует отметить, что по сравнению с этанолом процесс ароматизации в присутствии ДМЭ протекает более интенсивно. Такая закономерность сохраняется практически на всем промежутке варьируемых параметров процесса. По данным табл. 1 наибольший выход АрУ в случае подачи ДМЭ наблюдается при давлении 3.0 МПа и достигает значения 32.7%. Однако этанол проявляет большую селективность в отношении образования жидких УВ, максимальное значение которой достигает 67 мас% против 58 мас% на ДМЭ.

Необходимо отметить, что во всем интервале используемых давлений процесс ароматизации на промышленном цеолитсодержащем катализаторе протекает с исчерпывающей конверсией исходных веществ, в целом превышающей 90%. Примечательно, что превращение ДМЭ при высоких скоростях подачи при 10 и 3 МПа характеризуется заметным падением величины конверсии вплоть до 62 и 88% соответственно, в то время как в случае использования этанола конверсия сохраняется на уровне 98%. Последнее, по всей видимости, объясняется повышенной способностью ДМЭ к коксообразованию на кислотных центрах цеолита по сравнению с этанолом.

Экспериментальные исследования по получению ароматических углеводородов из ДМЭ и этанола в присутствии цеолитного катализатора демонстрируют рост содержания ароматических соединений (c_{ArU}) в составе жидких углеводородов с уменьшением давления. Поскольку в целом в зависимости от химического строения аре-

Таблица 2
Содержание ароматических углеводородов в жидких углеводородах ($T = 400^\circ\text{C}$)

WHSV, ч^{-1}	Содержание, мас%					
	ДМЭ			этанол		
	$\text{C}_6\text{--C}_8$	C_{9+}	АpУ	$\text{C}_6\text{--C}_8$	C_{9+}	АpУ
10.0 МПа						
3.0	9.3	45.0	54.3	11.0	32.0	43.0
6.0	9.2	35.2	44.4	11.1	30.5	41.6
15.0	14.3	28.6	42.9	8.6	27.4	36.0
30.0	17.3	33.7	51.0	10.6	27.0	37.6
3.0 МПа						
3.0	13.6	58.2	71.8	19.2	29.3	48.5
6.0	14.8	37.3	52.1	13.8	27.9	41.7
15.0	23.1	28.2	51.3	15.0	27.1	42.1
30.0	25.7	24.9	50.6	17.8	24.5	42.3
0.1 МПа						
3.0	27.0	68.0	95.0	33.0	58.2	91.2
6.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
15.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
30.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

ны имеют разную практическую значимость, для более подробного обобщения результатов они были разделены на две фракции — $\text{C}_6\text{--C}_8$ и C_{9+} . Распределение АpУ в жидких продуктах реакции приведено в табл. 2.

Как показано в табл. 2, общее количество АpУ в жидких УВ с понижением давления с 10.0 до 3.0 МПа в относительном выражении увеличивается в среднем на 15–30%. При этом использование в качестве сырья ДМЭ позволяет получать смесь жидких УВ с более высокой концентрацией АpУ в сравнении с этанолом. Так, в присутствии ДМЭ суммарное количество аренов, содержащихся в жидких продуктах синтеза, при 3.0 МПа превышает 50 мас% и при $\text{WHSV} = 3.0 \text{ ч}^{-1}$ составляет 71.8 мас%, в то время как на этаноле при аналогичных условиях общая концентрация АpУ находится в пределах 42–48 мас%. Проведение процесса ароматизации оксигенатов при давлении, близком к атмосферному, приводит к значительному увеличению содержания ароматических компонентов до 91–95 мас%. Благодаря молекулярно-ситовым свойствам цеолитсодержащего катали-

затора со структурой MFI в составе ароматических соединений в смеси преобладают моноциклические алкилароматические УВ с числом углеродных атомов от 6 до 12. Стоит отметить, что ароматический концентрат преимущественно состоит из аренов C_{9+} , массовая доля которых среди всех ароматических соединений составляет 50–80% в зависимости от весовой скорости подачи.

Выводы

По результатам проведенных экспериментальных исследований можно заключить, что давление в значительной степени влияет на превращение диметилового эфира и этанола в ароматические углеводороды и распределение продуктов синтеза. Повышение давления с 0.1 до 3.0–10.0 МПа положительно сказывается на селективности образования жидких углеводородов, содержащих ароматические соединения, что находит отражение в увеличении общего выхода ароматических углеводородов. При этом наибольшую избирательность в процессе ароматизации в среде

синтез-газа на цеолитсодержащем катализаторе проявляет диметиловый эфир, в случае превращения которого получаемый концентрат углеводородов содержит более 70 мас% аренов с выходом целевого продукта, равным 32.7%. Конверсия этанола в ароматических углеводородах характеризуется повышенной селективностью по жидким углеводородам и пониженным содержанием аренов, что является причиной довольно низкого выхода ароматических углеводородов.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

Конфликт интересов

Соавтор Максимов А. Л. заявляет, что является главным редактором «Журнала прикладной химии», у остальных соавторов конфликт интересов отсутствует.

Информация об авторах

Голубев Константин Борисович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7183-7324>

Беденко Станислав Павлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8926-0818>

Будняк Алексей Дмитриевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5536-0447>

Илолов Ахмадшо Мамадшоевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2049-3538>

Третьяков Валентин Филиппович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8891-0866>

Тальшинский Рашид Мусаевич, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3178-6440>

Максимов Антон Львович, д.х.н., проф. РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Список литературы

- [1] Платэ Н. А., Сливинский Е. В. Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука, 2002. 696 с.
- [2] Tebiz Group. Рынок ароматических углеводородов в России — 2018. Показатели и прогнозы / Отчет о маркетинговых исследованиях. 2019. 66 с.
- [3] Ечевский Г. В. // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д. И. Менделеева). 2003. Т. 47. № 6. С. 30–35.
- [4] Будяков Ю. В., Красных Е. Л., Леванова С. В., Соколов А. Б., Морозов В. Е. // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д. И. Менделеева). 2006. Т. 50. № 3. С. 42–47.
- [5] Пат. РФ 2375407 (опубл. 2008). Способ переработки смеси водорода и оксидов углерода (варианты).
- [6] Пат. РФ 2407731 (опубл. 2010). Способ получения ароматических углеводородов из синтез-газа.
- [7] Третьяков В. Ф., Тальшинский Р. М., Илолов А. М., Будняк А. Д. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 3. С. 241–247 [Tret'yakov V. F., Talyshinskii R. M., Ilolov A. M., Budnyak A. D. // Petrol. Chem. 2016. V. 56. N 3. P. 224–229].
- [8] Пат. РФ 2208624 (опубл. 2003). Способ получения высокооктановых бензиновых фракций и ароматических углеводородов (варианты).
- [9] Третьяков В. Ф., Мастюнина Т. Н., Лермонтов А. С., Бурдейная Т. Н. // Катализ в пром-сти. 2006. № 4. С. 12–17.
- [10] Розовский А. Я. // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д. И. Менделеева). 2003. Т. 47. № 6. С. 53–61.
- [11] Fang Y. W., Tang J., Huang X. C., Shen W. B., Song Y. B., Sun C. Y. // Chinese J. Catal. 2010. V. 31. N 3. P. 264–266.
- [12] Третьяков В. Ф., Тальшинский Р. М., Илолов А. М., Максимов А. Л., Хаджиев С. Н. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 3. С. 195–206 [Tret'yakov V. F., Talyshinskii R. M., Ilolov A. M., Maksimov A. L., Khadzhiev S. N. // Petrol. Chem. 2014. V. 54. N 3. P. 195–206].
- [13] Китаев Л. Е., Букина З. М., Ющенко В. В., Ионин Д. А., Колесниченко Н. В., Хаджиев С. Н. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 3. С. 396–400 [Kitaev L. E., Bukina Z. M., Yushchenko V. V., Ionin D. A., Kolesnichenko N. V., Khadzhiev S. N. // Russ. J. Phys. Chem. 2014. V. 88. N 3. P. 381–385].
- [14] Хаджиев С. Н., Магомедова М. В., Пересыпкина Е. Г. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 4. С. 243–269 [Khadzhiev S. N., Magomedova M. V., Peresyupkina E. G. // Petrol. Chem. 2014. V. 54. N 4. P. 245–269].
- [15] Колесниченко Н. В., Горяинова Т. И., Бирюкова Е. Н., Яшина О. В., Хаджиев С. Н. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 56–61 [Kolesnichenko N. V., Goryainova T. I., Biryukova E. N., Yashina O. V., Khadzhiev S. N. // Petrol. Chem. 2011. V. 51. N 1. P. 55–60].
- [16] Голубев К. Б., Магомедова М. В. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 5. С. 562–568 [Golubev K. B., Magomedova M. V. // Petrol. Chem. 2017. V. 57. N 10. P. 885–890].