

УДК 544.47

<https://doi.org/10.15407/kataliz2021.32.093>

Гідрування C₅ олефінів в паровій фазі на мідь-оксидному каталізаторі

М.Є. Шаранда¹, А.М. Милін¹, О.Ю. Зінченко², В.В. Брей¹¹Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, brei@ukr.net²ТОВ «Виробнича група Техінсервіс», Макиївський провулок, 1, Київ, 04114 net@techinservice.com.ua

Одним з важливих процесів сучасної нафтохімічної промисловості є гідрування ненасичених вуглеводнів. Досить велика кількість C₄₋₅ фракцій вуглеводнів, що містить парафіни і олефіни, утворюється в процесах піролізу світлих нафтопродуктів. Для збільшення виробництва етилену та пропілену виділені C₄₋₅ фракції повертають в рецикл на піроліз. Це вимагає попереднього гідрування олефінів в цій фракції. Гідрування суміші C₄ і C₅ фракцій здійснюють в рідкій фазі за температур 40–80 °С під тиском водню до 1.5 МПа на Pd/Al₂O₃ каталізаторі. Метою даної роботи було з'ясування можливості ефективного перебігу процесу гідрування C₅ фракції піролізу вуглеводнів, що містить C₅ олефіни на мідь-оксидних каталізаторах. Досліджено гідрування C₅ фракції піролізу світлих нафтопродуктів в паровій фазі на каталізаторах CuO-ZnO-ZrO₂-Al₂O₃ та CuO-ZnO-Al₂O₃ в порівнянні з промисловим каталізатором гідрування олефінів Pd/Al₂O₃. В роботі було використано фракцію C₅ піролізу світлих нафтопродуктів, що містила 51 мас.% олефінів (1-пентен, 2-метил-1-бутен, 2-метил-2-бутен, цис-2-пентен, транс-2-пентен, 3-метилбутен). Парофазний каталітичний процес здійснювали в реакторі з фіксованим шаром каталізатора за температур 170–190 °С і тиску водню 1.1–2.5 МПа. Показано, що при гідруванні олефінів фракції C₅ в паровій фазі 98–99% конверсія олефінів може досягатись на каталізаторах CuO-ZnO-Al₂O₃ та CuO-ZnO-ZrO₂-Al₂O₃ за температури 180 °С і тиску 1.2–1.5 МПа. Сумарне навантаження за C₅ вуглеводнями може досягати 15–23 ммоль/г_{кат}/год. При цьому залишковий вміст олефінів складає 1%. За тиску водню 2.5 МПа спостерігається різке зниження конверсії, оскільки n-пентан переходить в рідку фазу. Дезактивації каталізатора не спостерігалось впродовж 36 годин роботи. На промисловому каталізаторі 0.35% Pd/Al₂O₃ за цих умов зниження його активності відбувалось через годину від початку роботи.

Ключові слова: олефіни, гідрування, мідний каталізатор, піроліз

Вступ

Одним з важливих процесів сучасної нафтохімічної промисловості є гідрування ненасичених вуглеводнів [1]. Велика кількість олефінових вуглеводнів, таких як, наприклад, етилен, пропілен, 1-бутен, цис- і транс-2-бутени, ізобутіл, n-пентени, ізопентени утворюється в таких процесах високотемпературної конверсії вуглеводнів як піроліз та каталітичний крекінг [2]. Гідрування олефін-вмісних C₄ і C₅ фракцій широко застосовують в промисловості, зокрема, при виробництві етилену та пропілену через піроліз вуглеводневої сировини, головним чином, легкого бензину. Опубліковано ряд робіт, зокрема патентів, відносно способів гідрування цих фракцій [3-5]. Переважно цей процес

здійснюють в рідкій фазі за температур 40–80 °С під тиском водню до 1.5 МПа на паладій-вмісних каталізаторах [3-5]. Так, наприклад, на олефіновому заводі ТОВ «Карпатнафтохім» потужністю за C₂₋₃ олефінами на рівні 300 тис.т/рік, рідино-фазне гідрування суміші виділених C₄ та C₅ фракцій здійснюють з метою повернення одержаних таким чином C₄₋₅ алканів в рецикл, на піроліз, для синтезу етилену і пропілену. В цьому рідино-фазному процесі для гідрування застосовують досить дорогий паладій-вмісний каталізатор Pd/Al₂O₃ (LD 365) з вмістом паладію у 0.35 мас.% [3]. Головним чином це пов'язане з тим, що C₄ фракція містить 1,3-бутадиєн, котрий важко піддається повному гідруванню, тому гідрування здійснюють за відносно

низьких температур у 60 – 80 °С. Також, для запобігання полімеризації дивінілу, застосовують значне розбавлення вихідного олефінового потоку утвореними в процесі гідрування C_{4-5} алканами. Проте, в продуктах гідрування залишається досить високий вміст олефінів, вище 5 мас.%, що є небажаним для піролізу. Тому, актуальним є пошук нових способів гідрування олефінів з застосуванням більш дешевих, зокрема мідь-вмісних, каталізаторів, що не містять благородних металів VIII групи.

Раніше нами було встановлено, що $CuO-ZnO-ZrO_2-Al_2O_3$ каталізатор, розроблений для парофазного перетворення етанолу в етилацетат [6], проявляє високу активність в гідруванні небажаних побічних оксигенатів, зокрема 2-бутанону. Також нами показано [7], що гідрування гідроксиацетону до 1,2-пропандіолу ефективно перебігає при 170 – 185 °С і 1.0 – 1.3 МПа водню на нанесеному CuO/Al_2O_3 каталізаторі. Метою даної роботи було з'ясування можливості ефективного гідрування промислової C_5 фракції на мідь-оксидних каталізаторах.

Експериментальна частина

Було використано наступні каталізатори. $CuZnZrAl$ – співосаджений $CuO-ZnO-ZrO_2-Al_2O_3$ каталізатор синтезу етилацетату, одержаний як описано в [6], СНМ-У ТУ У 6-04687873.047-2000 та

MS-903 - мідь-оксидні промислові каталізатори синтезу метанолу.

В роботі було використано промислову C_5 фракцію піролізу світлих нафтопродуктів, що містила 51 мас.% ненасичених вуглеводнів (1-пентен, 2-метил-1-бутен, 2-метил-2-бутен, цис-2-пентен, транс-2-пентен, 3-метилбутен).

Каталітичний процес здійснювали в реакторі з фіксованим шаром каталізатора. Завантажені в реактор каталізатори відновлювали в потоці 20% H_2 / 80% Ar при поступовому зростанні температури: до 220 °С для $CuZnZrAl$, СНМ-У та MS-903. Після цього встановлювали заданий режим гідрування. Температура в реакторі варіювалась в інтервалі 170 – 190 °С, а тиск водню в межах 1.1 – 2.5 МПа. Продукти реакції накопичувались в сепараторі, що охолоджувався криостатом з температурою -30 °С. Аналіз продуктів здійснювали методами газової хроматографії (Agilent Technologies 7820A), ^{13}C ЯМР спектроскопії (Bruker Avance 400), а також з застосуванням аналітичного методу Маргошеса [8] для визначення загального вмісту олефінів.

Результати та їх обговорення

Порівняння ефективності каталізаторів здійснювали за температури 180 °С, тиску водню 1.1 МПа та різної об'ємної швидкості подачі рідкої C_5 фракції. Основним критерієм оцінки був залишковий вміст олефінів (табл.1).

Таблиця 1. Гідрування фракції C_5 з початковим 51.6% вмістом олефінів на різних каталізаторах (180 °С/1.1 МПа, мольне співвідношення $C_5 : H_2 = 1 : 4$)

Каталізатор	LHSV, год ⁻¹	$\tau_{\text{конт}}$, с	$C_{\text{олеф}}$, мас.%
$CuZnZrAl$	0.5	8.1	1.3
$CuZnZrAl$	1	4.0	0.8
$CuZnZrAl$	1.25	3.2	2.2
СНМ-У	1.3	3.1	<0.1
СНМ-У	2	2.0	1.2
СНМ-У	2.7	1.5	3.9
MS-903	2.7	1.5	2.9
Pd/Al_2O_3	0.7	5.7	6.0

LHSV – об'ємна швидкість подачі рідкої фракції C_5 ; $\tau_{\text{конт}}$ – тривалість контакту;

$C_{\text{олеф}}$ – залишковий вміст олефінів

Промисловий палладієвий каталізатор для гідрування суміші C_{4-5} фракцій в рідкій фазі, виявився непридатним для роботи в газово-паровій фазі тому, що конверсія олефінів не перевищувала 90%, і каталізатор досить швидко, після години

роботи, починав знижувати свою активність. В той же час, мідь-оксидні каталізатори синтезу метанолу забезпечували 93 – 100% конверсію олефінів і не проявляли ознак дезактивації впродовж тривалості експерименту до 36 годин. Відомо також [1], що

паладієві каталізатори вкрай чутливі до отруєння, а також легко закоксовуються при високій температурі. При цьому каталізатор MS-903 витримував більше навантаження ніж каталізатор CuZnZrAl, а залишковий вміст олефінів був при

цьому меншим, ніж на каталізаторі СНМ-У. Тому подальші дослідження проводили саме на каталізаторі MS-903 синтезу метанолу.

Хроматограми вихідної фракції C₅ та продукту її гідрування на MS-903 каталізаторі подано на рис.1.

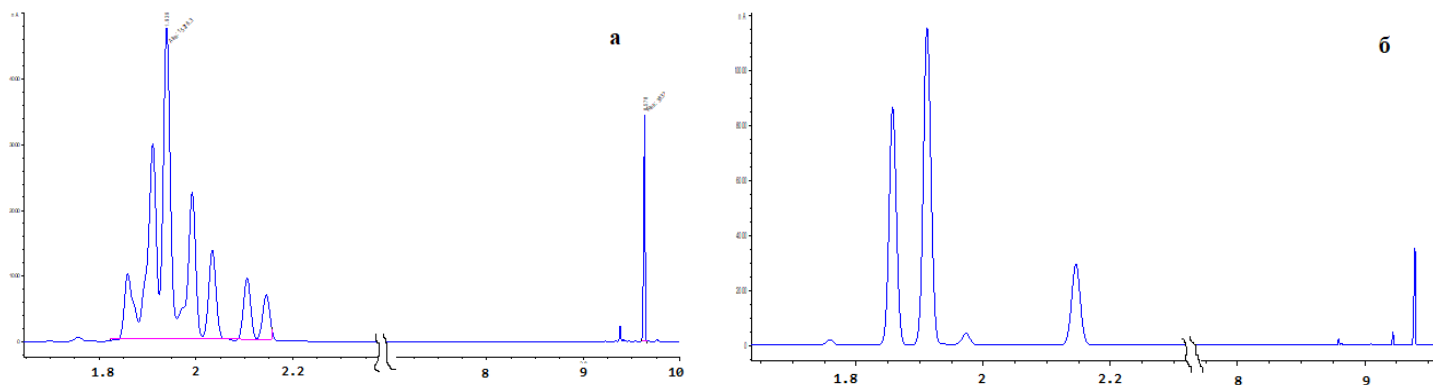


Рис.1. Хроматограми вихідної C₅ фракції (а) і продукту її гідрування (б) на MS-903 каталізаторі (180 °С/1.2 МПа, 15 ммоль/Г_{кат}/Год).

На хроматограмі вихідної фракції наявні 8 основних піків, що відповідають пентанам (н-пентан, ізопентан, неопентан) та пентенам (1-пентен, 2-метилбутен, цис-2-пентен, транс-2-пентен, 3-метилбутен), а також невеликі піки, що належать домішкам інших фракцій. Після гідрування при 180 °С/1.2 МПа та навантаженні на каталізатор у 15 ммоль C₅/Г_{кат}/Год, зростає інтенсивність піків пентанів і зникають сигнали від пентенів.

На рис.2 представлено ¹³С ЯМР спектри вихідної C₅ фракції і продукту її гідрування. В інтервалі 108 – 147 м.ч. спостерігається серія сигналів різної інтенсивності, що відповідають олефінам.

Після гідрування більшість сигналів від олефінів повністю зникають, в т.ч. інтенсивний сигнал 17 м.ч. від 2-пентену. Залишаються слабкі сигнали залишкової кількості 2-метил-2-бутену (118 і 132 м.ч.) та 2-метил-1-бутену (108 і 147 м.ч.). Як відомо [1], розгалужені пентени гідруються важче, ніж лінійні. Також майже повністю гідруються оксигенати (зникають сигнали 50, 54 м.ч. від метокси-груп). Залишаються також сигнали 45.3, 42.9, 41.3, 28.4, 26.9, 22.7 м.ч., що свідчать про наявність трицикло-(5.2.1.0(2.6))декану. Цей C₁₀H₁₆ алкан (T_{пл} = 75 °С, T_{кип} = 186 °С) є схильним до сублімації, і він є присутнім (~3%) як у вихідній фракції, так і в продуктах гідрування. Ймовірно, він утворюється при димеризації пентадієну.

Результати по впливу тиску та навантаження на каталізатор при гідруванні C₅ фракції надано в

табл.2. На MS-903 каталізаторі 98 – 99% конверсія C₅ досягається при 180 °С/1.5 МПа за навантаження у 8 – 23 ммоль C₅/Г_{кат}/Год, що відповідає об'ємній швидкості 0.6 – 2.7 год⁻¹. Така ж продуктивність досягається і в рідинно-фазному процесі на паладієвому каталізаторі, проте конверсія олефінів становить 90 %, тобто є значно нижчою. Оскільки рідинно-фазний процес здійснюється за значно нижчої температури і є термодинамічно більш вигідним, причина нижчої конверсії олефінів може бути пов'язана зі зниженням швидкості реакції у внутрішньо дифузійному режимі. З таких же причини, ймовірно, відбувається зменшення конверсії C₅ до 80% також і в газовій фазі – при зниженні температури до 170 °С. Різке зменшення конверсії спостерігається також при підвищенні тиску до 2.5 МПа (табл.2). За цих умов н-пентан, згідно рівняння Антуана, переходить в рідкий стан і утворює плівку на поверхні каталізатора, що сповільнює дифузію до активних центрів. При підвищенні температури до 190 °С точка фазового переходу н-пентану відповідає тиску в 2.8 МПа, тобто при тиску у 1.5 МПа н-пентан знову переходить в газоподібний стан. Конверсія при цьому зростає до 90%. Однак, за температури в 190 °С термодинамічна рівновага зміщується в сторону утворення олефінів, що обумовлює зменшення конверсії. Тому підвищення тиску водню до 2.5 МПа і температури до 190 °С не є доцільним.

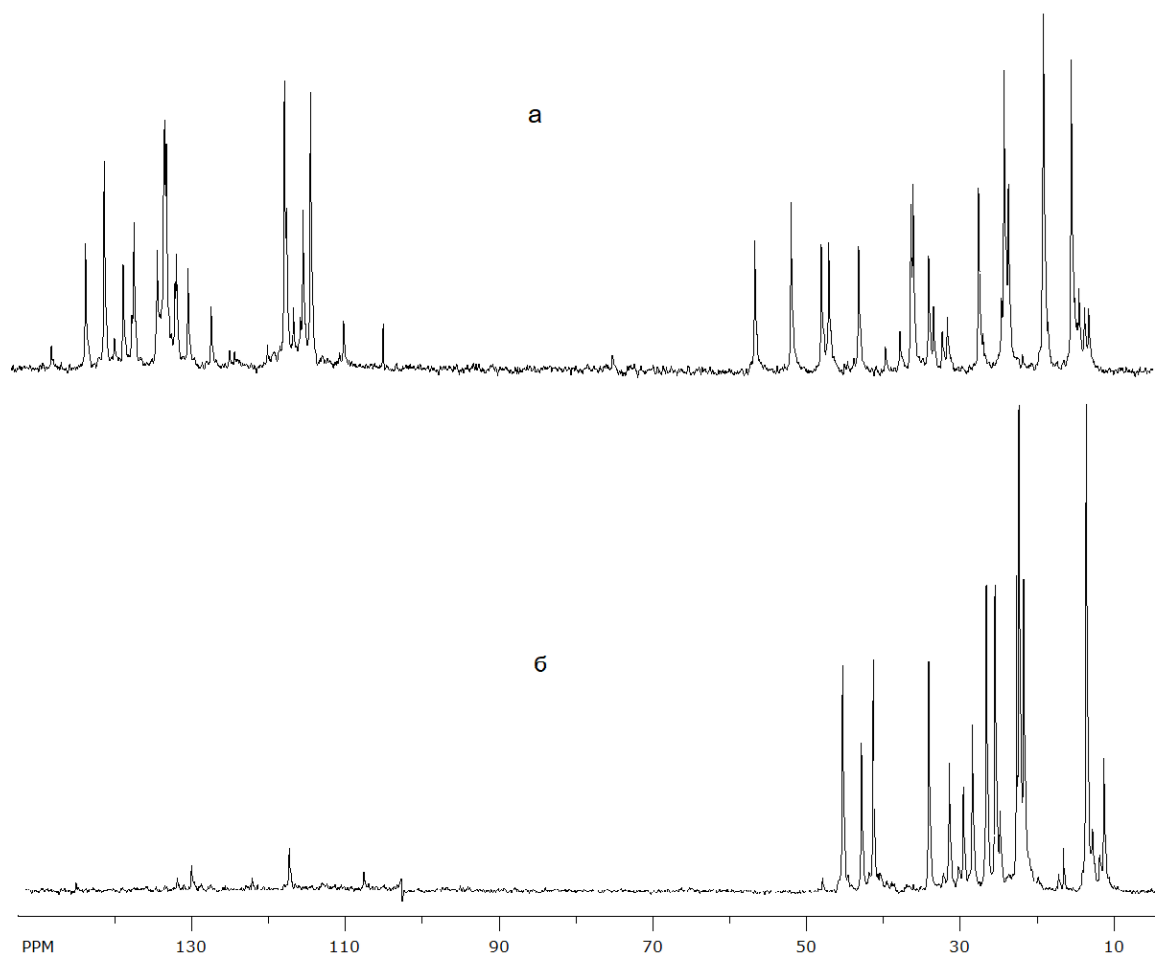


Рис.2. ^{13}C ЯМР спектри вихідної фракції C_5 (а) та продукту її гідрування (б)
(MS-903, 180 °C/1.5 МПа, 23 ммоль $\text{C}_5/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{Ч}$)

Таблиця 2. Вплив умов гідрування C_5 на конверсію олефінів

T, °C	P, МПа	L, ммоль C_5 / г/год	H_2/C_5 , моль	$\tau_{\text{к}}$, с	X, C_5 , %
180	1.5	8	3,6	5,4	99
180	1.5	16	2,6	3,3	99
180	1.5	23	1,8	2,8	98
170	1.5	23	1,4	3,1	80
180*	2.5	16	2,6	3,3	50
190	2.5	16	2,6	3,3	90

L- навантаження на каталізатор; H_2/C_5 – мольне співвідношення H_2 до C_5 ;
 $\tau_{\text{к}}$ - тривалість контакту; X, C_5 - конверсія олефінів; *) – рідка фаза.

Варто зазначити, що висока конверсія на мідь-оксидному MS-903 каталізаторі досягається за незначного надлишку водню: мольне співвідношення H_2/C_5 становило 1.8 – 3.6. Завдяки цьому забезпечується достатньо тривалий час

ISSN 2707-5796. Kataliz ta naftohimia. 2021, 32

контакту у 3 – 5 с навіть при значних навантаженнях. За меншого мольного співвідношення $\text{H}_2/\text{C}_5 = 1.4$, конверсія олефінів суттєво зменшується. Впродовж серії експериментів каталізатор MS-903 відпрацював

сумарно 36 год з шістьма періодичними зупинками без зниження активності.

Висновки

Гідрування олефінів C₅ фракції з їх кон-версією у 98 – 99 % може здійснюватися в паровій фазі на мідь-вмісному каталізаторі синтезу метанолу за температури 180 °C та тиску водню 1.2 – 1.5 МПа. Залишковий вміст олефінів складає 1-2%.

Література

1. Вынту В. Технология нефтехимических производств. Изд-во «Химия». М.1969. 352с.
2. Азингер Ф. Химия и технология моноолефинов. Госгортехиздат. М. 1960. 740с.
3. Патент US4230897, США. Cosyns J., Stern R., Le Page J. Process for selectively hydrogenating a hydrocarbon cut containing at least one diolefinic hydrocarbon and at least one acetylenic hydrocarbon using a palladium catalyst with crystallites of at least 50 angstroms. 1980.
4. Патент US5227553, США. Polanek P., Posselt D., Schreyer P. Selective hydrogenation of crude high-butadiene C4 cuts. 1993.
5. Патент US7045670, США. Johnson M., Peterson E., Gattis S. Process for Liquid Phase Hydrogenation. 2005.
6. Брей В.В., Шаранда М.Е., Прудюс С.В. Одностадийный синтез этилацетата из этанола на Cu/ZnO-ZrO₂-Al₂O₃ катализаторе. *Укр. Хім. Журн.* 2008. **74** (12). 78.
7. Шаранда М.Е., Сонцев В.М., Прудюс С.В. Брей В.В. Превращение глицерина в 1,2-пропандиол на бифункциональных катализаторах. *Химия, физика и технология поверхности.* 2012. **3**(1). 61.

8. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. Госгортехиздат. М. 1962. 352с.

References

1. Vyntu V. Technology of petrochemical industry. “Himiya”. M. 1969. 352. [in Russian]
2. Asinger F. Chemistry and technology of monoolefins. “Gostoptehisdat”. M. 1960. 740. [in Russian]
3. Patent US4230897 USA, Cosyns J., Stern R., Le Page J. Process for selectively hydrogenating a hydrocarbon cut containing at least one diolefinic hydrocarbon and at least one acetylenic hydrocarbon using a palladium catalyst with crystallites of at least 50 angstroms. 1980.
4. Patent US5227553 USA, Polanek P., Posselt D., Schreyer P. Selective hydrogenation of crude high-butadiene C4 cuts. 1993.
5. Patent US7045670 USA, Johnson M., Peterson E., Gattis S. Process for Liquid Phase Hydrogenation. 2005.
6. Brei V.V., Sharanda M.E., Prudius S. M. One-stage synthesis of ethyl acetate from ethanol over Cu/ZnO-ZrO₂-Al₂O₃ catalyst. *Ukrainian chemical journal.* 2008. **74**(12) 78. [in Russian]
7. Sharanda M.E., Sontsev V.M., Prudius S.M., Brei V.V. Conversion of glycerol into 1,2-propane diol over bifunctional catalysts. *Chemistry, physics and technology of surface.* 2012. **3**(1). 61. [in Russian]
8. Rybak B.M. Analysis of oil and oil products. M. Gosgortehisdat, 1962. 352. [in Russian]

Надійшла до редакції 02.12.2021 р.

Hydrogenation of C₅ olefins in vapor phase on the copper oxide catalyst

M.E. Sharanda¹, A.M. Mylin¹, O.Yu. Zinchenko², V.V. Brei¹

¹*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of the National Academy of Sciences of Ukraine ,
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, brei@ukr.net*

²*Manufacturing Group Techinservice Limited, Makiivskyy Provulok, 1, Kyiv, 04114, Ukraine net@techinservice.com.ua*

Hydrogenation of unsaturated hydrocarbons is one of the important processes of the modern petrochemical industry. Quite large amount of C₄₋₅ fractions of hydrocarbons containing paraffins and olefins are formed via pyrolysis of light petroleum products. To increase the production of ethylene and propylene, the separated C₄₋₅ fractions are recycled for pyrolysis. Preliminary hydrogenation of olefin compounds in these fractions is necessary. Preferably, the hydrogenation is carried out in the liquid phase at temperatures of 40 – 80 °C under hydrogen pressure up to 15 bar over high-cost palladium-containing catalysts. The aim of this work was to elucidate the possibility of efficient hydrogenation of industrial C₅ fraction containing C₅ olefins over some mixed copper-oxide catalysts. Hydrogenation of C₅ fraction of pyrolysis of light petroleum products in the vapor phase over such catalysts as CuO-ZnO-ZrO₂-Al₂O₃ and CuO-ZnO-Al₂O₃ in comparison with commercial Pd/Al₂O₃ catalyst for C₄₋₅ olefins hydrogenation have been studied. The pyrolysis C₅ fraction containing 51 wt.% of unsaturated hydrocarbons (2-methyl-1-butene, 2-pentene, cis-2-pentene, trans-2-pentene, 2-methyl-2-butene) was used in the work. The catalytic process was carried out in a reactor with a fixed catalyst bed at 170 – 190 °C, and a pressure of 1.1 – 2.5 MPa. Analysis of obtained products was provided by gas-chromatography (Agilent 7820A) and ¹³C NMR (Bruker Avance 400) methods. It is shown that the hydrogenation of olefins with conversion of the C₅ fraction such high as 98 – 99% can be carried out in the vapor phase over CuO-ZnO-Al₂O₃ and CuO-ZnO-Al₂O₃ catalysts at the temperature of 180 °C and pressure 1.2 – 1.5 MPa. The total C₅ olefins loading can reach 15 – 23 mmol/g_{cat}/h. The residual content of unsaturated hydrocarbons is 1%. At the pressure of 2.5 MPa, a sharp decrease in conversion is observed, as n-pentane turns into a liquid phase. Catalyst deactivation was not observed for 36 hours. Under the same conditions the drop in activity of industrial catalyst 0.35% Pd/Al₂O₃ was observed after 70 minutes from the start of work.

Keywords: olefins, hydrogenation, copper catalyst, vapor phase.