

14. Costine A., O'Sullivan T., Hodnett B.K. // Catal. Today. 2005. V. 99. P. 199.
15. Ivanov D.P., Sobolev V.I., Pirutko L.V., Panov G.I. // Adv. Synth. Catal. 2002. V. 344. P. 996.
16. Auger R.J., Landolt G.R. // Us Patent 3,702,886.
17. Дубков К.А., Соболев В.И., Панов Г.И. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 1. С. 79.
18. Иванов Д.П., Родкин М.А., Дубков К.А., Харитонов А.С., Панов Г.И. // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 6. С. 850.

УДК 66-942

ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА ЧЕРЕЗ ПРОМЕЖУТОЧНЫЙ СИНТЕЗ ХЛОРИСТОГО МЕТИЛА И ПОСЛЕДУЮЩИЙ ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ

© 2012 г. **Ю.А. Трегер,**
В.Н. Розанов, С.В. Соколова,
О.П. Мурашова

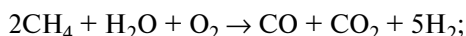
ООО «Научно-исследовательский инженерный центр “Синтез”», Москва

Введение

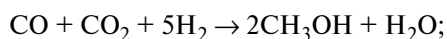
Низшие олефины — этилен и пропилен — относятся к наиболее крупнотоннажным сырьевым продуктам в химической и нефтехимической промышленности, потребность в которых стабильно растет, и становится все более актуальной возможность их получения из природного газа (ПГ).

В настоящее время перспективным считается 3-стадийный процесс получения олефинов из природного газа через промежуточный синтез метанола. Цепочка превращения ПГ в этилен через метанол включает следующие каталитические стадии:

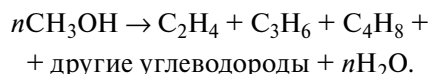
1) паровая и/или парокислородная конверсия метана — основного компонента природного газа



2) синтез метанола



3) превращение метанола в олефины



Процесс превращения метанола в олефины с высоким выходом этилена и пропилена на силикоалюмофосфатном катализаторе SAPO-34 является совместной разработкой двух фирм — «UOP» (США) и «Norsk Hydro» (Норвегия) [1]. Выход этилена на пропущенный метанол составляет 48 %, пропилена — 33 %, бутиленов — 10 %. По информации, полученной на презентации фирм «UOP» и «Hydro Polymer» 23.09.2007 г., запуск промышленного производства мощностью по 400 тыс. т полиэтилена и полипропилена в Нигерии, намеченный на 2008 г., был перенесен на 2012 г.

Процесс каталитического пиролиза хлористого метила интересен возможностью его получения из метана при умеренных температурах и давлении в 1 стадию. Синтез легких олефинов из хлористого метила протекает на тех же катализаторах, в тех же

Трегер Ю.А. — д-р хим. наук, ген. директор. Тел.: (495) 936-88-41.
E-mail: yurytreger@gmail.com

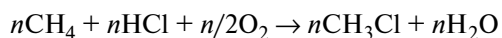
Розанов В.Н. — канд. хим. наук, зав. сектором. Тел.: (495) 434-97-59.
E-mail: RozanovVN@yandex.ru

Соколова С.В. — мл. науч. сотрудник. Тел.: (495) 936-89-66.
E-mail: epixina@bk.ru

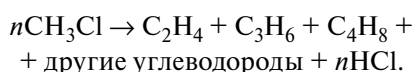
Мурашова О.П. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Тел. тот же.
E-mail: epixina@bk.ru

условиях и с близкими показателями, что и из метанола. Цепочка превращения природного газа в oleфины через хлористый метил включает стадии:

1) получения хлористого метила оксихлорированием метана:



2) превращения хлористого метила в oleфины



Если хлористый водород, образующийся на стадии пиролиза хлористого метила, полностью возвращать на стадию получения последнего, то производство oleфинов становится сбалансированным по хлору. В конце 80-х гг. именно такой процесс — получение жидкого топлива через стадию оксихлорирования метана — был предложен в работе американских авторов [2]. В табл. 1 представлены результаты сделанного ими сравнительного анализа капитальных затрат для различных процессов переработки ПГ в жидкие углеводороды. Рассмотрены процессы: окислительной конденсации метана с последующей олигомеризацией полученного этилена; парциального окисления метана и превращения полученного метанола в жидкое топливо; оксихлорирования метана и олигомеризации полученного хлористого метила; конверсии метанола в бензин, используемой в Новой Зеландии с 1985 г.; Фишера–Тропша, хорошо зарекомендовавшего себя в Южной Африке. По результатам анализа, процесс переработки ПГ в жидкие углеводороды через оксихлорирование метана оказался наименее затратным, несмотря на необходимость использования специальных конструкционных материалов. Авторы [2] утверждают, что замена специальных конструкционных материалов на установке окислительного гидрохлорирования

метана углеродистой сталью позволит сэкономить до 15 % капитальных затрат.

В работе [2] при оксихлорировании (по терминологии авторов [2] — оксигидрохлорировании) метан реагировал с кислородом и хлористым водородом в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора, состоящего из хлоридов меди, калия и лантана, при давлении 1586 кПа и температуре 515 К. Продуктами стадии оксихлорирования были, главным образом, хлористый метил и дихлорметан в соотношении 4 : 1 при 3 %-ной селективности по CO_2 . Для поддержания указанной селективности конверсия метана ограничивалась 25 %. Хлорированные углеводороды подавались в реактор с неподвижным слоем катализатора ZSM-5, где они олигомеризовались в бензин. Водный раствор HCl подавался на азеотропную перегонку, HCl возвращался в процесс.

Авторы [2] отмечали, что стадия превращения хлористого метила отработана достаточно хорошо, а стадия получения хлористого метила оксихлорированием метана изучена недостаточно.

В те же годы в СССР для утилизации абгазного хлористого водорода, образующегося в процессе прямого хлорирования метана, был разработан и доведен до начала строительства на Яванском ПО «Таджикхимпром» процесс оксихлорирования метана. Практически все технологические проблемы в этом процессе были решены [3]. После распада СССР работы по строительству производства хлорметанов на ПО «Таджикхимпром» прекратились. Опытнo-промышленная установка по хлорированию и оксихлорированию метана на Чебоксарском ОАО «Химпром» просуществовала около 10 лет, а затем была демонтирована, так как был найден потребитель абгазной соляной кислоты.

В настоящее время для практического полу-

Таблица 1

Сравнение капитальных затрат (млн долл. США) для процессов переработки природного газа в жидкие углеводороды (по данным на середину 1988 г. при мощности 14500 баррелей (~ 2000 т/сут)) [2]

Наименование расходов	Окислительная конденсация	Парциальное окисление	Оксихлорирование	MTG – метанол в бензин	Процесс Фишера–Тропша
Технологическое оборудование	273,2	346,9	218,4	220,5	240,0
Общезаводское хозяйство	208,2	273,5	204,0	203,6	216,9
Катализатор и химические реагенты	3,9	2,2	4,5	10,8	4,2
Прочие затраты	198,2	221,4	169,2	186,5	185,7
Итого	683,5	844,0	596,1	621,4	646,8

чения этилена и пропилена из природного газа по представленной технологии требуется:

- опытная проверка процесса каталитического пиролиза хлористого метила;
- подбор режима оксихлорирования метана с максимальным выходом хлористого метила;
- разработка технико-экономического обоснования создания промышленного производства мощностью по этилену не менее 100 000 т/год, поскольку меньшая мощность нерентабельна.

В данной работе процесс оксихлорирования метана проверен на опытно-промышленной установке с реакторами различного типа. Разработана принципиальная схема сбалансированного по хлору процесса получения этилена и пропилена из природного газа, определены условия реакций оксихлорирования метана и пиролиза хлористого метила в промышленных реакторах.

Каталитический пиролиз хлористого метила

Ранее нами исследовалось получение этилена и пропилена из хлористого метила на силикоалюмофосфатном катализаторе SAPO-34 при температурах 400; 425 и 450 °С [4]. Было найдено, что в течение 5 ч опыта селективность процесса по этилену непрерывно растет, а по пропилену, кроме температуры 400 °С, снижается. Активность катализатора, как правило, монотонно снижается ввиду зауглероживания. Регенерация воздухом при температуре 550 °С полностью восстанавливает активность катализатора.

Изучение кинетики процесса каталитического пиролиза хлористого метила показало, что реакция имеет первый порядок по хлористому метилу. Энергия активации реакции составляет 51 кДж/моль.

На основании полученных лабораторных данных [4], для промышленного процесса каталитического пиролиза хлористого метила с преимущественным получением этилена и пропилена можно рекомендовать следующие ориентировочные параметры:

Реактор с псевдоожиженным слоем катализатора мощностью.....	100 тыс. т/год по этилену
Катализатор — силикоалюмофосфат SAPO-34, микросферический с размером частиц, мкм.....	80—250
Температура процесса, °С	425—450
Давление, ата.....	3 (0,3 МПа)
Объемный расход газовой смеси (хлористого метила), ч ⁻¹	600

Температура регенерации катализатора, °С.....	550
Объемный расход воздуха на регенерацию, ч ⁻¹	300—400
Длительность регенерации, ч.....	1
Конверсия хлористого метила, %	70
Селективность по этилену, %	45
Селективность по пропилену, %	35

Получение хлористого метила оксихлорированием метана

Учитывая большой тепловой эффект основной реакции (~ 160 кДж/моль) и вклад побочных реакций глубокого окисления, первоначально процесс оксихлорирования метана, как и в работе [2], мы исследовали в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора.

В качестве катализатора процесса выбрана смесь хлоридов меди, калия и лантана в мольном соотношении 1 : 1 : 0,3, нанесенная на инертный носитель (корунд в форме цилиндров 15×15, мм) с удельной поверхностью 1 — 30 м²/г [5].

Кинетика реакции оксихлорирования метана исследована в безградиентном реакторе с вибровзвешенным слоем катализатора при 603—693 К и атмосферном давлении [6]. Весь обогреваемый объем реактора был загружен катализатором, так как наличие свободного объема над слоем катализатора приводит к дополнительному превращению метана за счет гомогенного хлорирования.

Оксихлорирование метана идет через стадию окисления хлористого водорода до хлора и последующего хлорирования метана выделившимся хлором. Скорость расходования метана при оксихлорировании метана описывается уравнением с порядком по метану 0,75, порядком по кислороду 0,2 и нулевым порядком по хлористому водороду. Энергия активации реакции составляет 130 кДж/моль. Скорость окисления хлористого водорода до хлора в реакции Дикона и при оксихлорировании метана описывается одинаковым уравнением с порядком по кислороду 0,5. Энергия активации реакции составляет 96 кДж/моль. Реакция окисления метана и хлорметанов до оксидов углерода имеет первый порядок по окисляемому веществу.

Кинетика процесса оксихлорирования метана подробно изучалась также в НИФХИ им. Л.Я. Карпова в стеклянной проточно-циркуляционной установке [7]. Недостатком этой установки для изучения данного процесса является наличие свободного

объема, в том числе освещаемого, за счет чего может протекать фотохимическое хлорирование.

Результаты опробования процесса оксихлорирования метана в опытных реакторах различного типа представлены в табл. 2. При отработке процесса сначала использовали реактор с псевдоожиженным слоем катализатора. Было обнаружено, что при увеличении диаметра реактора от 45 до 400 мм образование продуктов глубокого окисления — CO и CO₂ в расчете на прореагировавший метан увеличивается от 21,3 до 52,9 % из-за обратного перемешивания в слое катализатора. При этом за счет увеличения времени контакта конверсия кислорода возросла с 56,3 до 90,3 %, в то время как конверсия хлористого водорода упала с 71,8 до 28,8 %. Последнее связано с тем, что глубокому окислению до оксидов углерода подвергается, в основном, не метан, а продукты его хлорирования — хлорметаны.

В трубчатом реакторе режим движения газа близок к режиму идеального вытеснения, благодаря чему селективность процесса по хлорметанам выше, чем в псевдоожиженном слое. Образование оксидов углерода на прореагировавший метан уменьшилось до 11,6 %. Однако из-за большого расхода дорогого конструкционного материала — хромоникелевого сплава ХН78Т — экономические показатели процесса оказались невыигрышными.

В результате был разработан полочный адиабатический реактор из углеродистой стали, футерованный изнутри. Для съема тепла реакции ис-

пользовали избыток метана, обеспечивающий и взрывобезопасность процесса. Для управления процессом кислород подавали на каждую полку с катализатором. Это не только уменьшило степень окисления метана в оксиды углерода до 7,8 %, но и увеличило селективность по целевому продукту — хлористому метилу в сумме хлорметанов до 56,7 %.

Для охлаждения реакционного газа оксихлорирования между полками с катализатором предполагалось впрыскивать соляную кислоту, сконденсированную из реакционного газа при оксихлорировании метана, благодаря чему в процесс возвращается непрореагировавший хлористый водород и достигается полное его использование.

Самая крупная опытно-промышленная установка хлорирования и оксихлорирования метана с 2-ступенчатым адиабатическим реактором диаметром 800 мм мощностью 1500 т/год была создана на Чебоксарском ОАО «Химпром» [8]. На этой установке была определена температура начала реакции, требуемое время контакта, конверсии метана, хлористого водорода и кислорода на одном слое катализатора, селективность процесса по хлорметанам и оксидам углерода, осуществлен длительный (более 4 тыс. ч) пробег катализатора.

На основании полученных результатов определены параметры промышленного процесса оксихлорирования метана с преимущественным получением хлористого метила.

Таблица 2

Показатели процесса оксихлорирования метана в реакторах различного типа на опытных установках

Показатели процесса	Реактор с псевдоожиженным слоем катализатора		Трубчатый реактор	Адиабатический реактор (I ступень)
Диаметр реактора, мм	400	45	27	800
Материал реактора	ХН78Т		ХН78Т	Ст. 3 + футеровка
Мольное соотношение CH ₄ : HCl : O ₂	1 : 1,1 : 0,8	1 : 1 : 1	1 : 2,3 : 1	1 : 0,26 : 0,05
Конверсия метана	42,3	46,1	62,7	2,8
Конверсия HCl, %	28,8	71,8	53,5	15,3
Конверсия O ₂ , %	90,3	56,3	75,2	72,7
Горение метана на прореагировавший CH ₄	52,9	21,3	11,6	7,8
Селективность по CH ₃ Cl, мас. %	20,5	20,0	17,4	56,7
Температура, °C	380	380	380	316-402
Время контакта, с	15	4,5	5,3	3,8
Давление, МПа	0,11	0,1	0,11	0,25

4-ступенчатый адиабатический реактор с распределенной на каждую ступень подачей кислорода и впрыском между ступенями абгазной соляной кислоты для охлаждения реакционного газа и возврата в него непрореагировавшего хлористого водорода. Условия проведения процесса: температура на входе в слой катализатора 300—320 °С, на выходе — 400—420 °С; степень превращения прореагировавшего метана в оксиды углерода — 7 %; селективность образования хлористого метила в сумме хлорметанов — 90 %.

4. Разработана принципиальная технологическая схема сбалансированного по хлору процесса получения этилена и пропилена из природного газа. Определены условия осуществления реакций оксихлорирования метана и пиролиза хлористого метила в промышленных реакторах.

5. Процесс может быть реализован прежде всего на заводах, испытывающих потребность в этилене для увеличения выпуска дефицитного винилхлорида и имеющих опыт работы с соляной кислотой и хлорпроизводными углеводородов.

Литература

1. *Chen J.Q., Vora B.V.* // 7 th Natural Gas conversion Symposium. — Dalian, China, June 6—10. 2004. abs. 1—01—071.
2. *Fox J.M., Chen T.P., Degen B.D.* // Chem. Eng. Prog. 1990. V. 86. P. 42.
3. *Трегер Ю.А., Розанов В.Н.* // Успехи химии. 1989. Т. 58. В. 1. С. 138.
4. *Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Луньков С.А.* и др. // Катализ в промышленности. 2009. № 2. С. 14.
5. *Розанов В.Н., Гвозд Е.В., Бабич Н.Ф.* и др. // Химическая промышленность. 1989. № 10. С. 726.
6. *Розанов В.Н., Гвозд Е.В., Кернерман В.А.* и др. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. Вып. 1. С. 148.
7. *Аглулин А.Г.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова. 1979. 150 с.
8. *Розанов В.Н.* // Химическая промышленность. 1996. № 6. С. 351.
9. Пат. № 2394805 (РФ). Каталитический способ переработки метана / Ю.А. Трегер, В.Н. Розанов, М.Р. Флид. 2010.

УДК 544.478.41 + 542.943-99

СЕЛЕКТИВНОЕ ГАЗОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТАНОЛА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ НА ОКСИДНЫХ И ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2012 г. **К.Ю. Колтунов**^{1,2},
В.И. Соболев¹

¹ Институт катализа СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Введение

Начиная с 2000 г. быстро растет производство биоспиртов (этанол, бутанол, глицерин и др.), которые становятся все более доступным сырьем. В 2010 г. общемировое производство только биоэтанола составило около 70 млн т (прирост 15 % по отношению

к 2009 г.) [1]. Основные страны-производители биоэтанола — Бразилия и США (около 90 % рынка), а также Китай, Канада, Индия, Германия и Франция. В зависимости от места производства, вида растительного сырья (сахарный тростник, кукурузные початки, зерно) и используемой технологии, себестоимость биоэтанола меняется в широком диапазоне, допуская его рентабельное (Бразилия) или дотационное (США) использование в качестве компонента моторного топлива. Согласно прогнозам,

Колтунов К.Ю. — д-р хим. наук, вед. науч. сотрудник Института катализа СО РАН; проф. Новосибирского государственного университета. Тел.: (383) 326-97-65. E-mail: koltunov@catalysis.ru

Соболев В.И. — канд. хим. наук, зав. лабораторией Института катализа СО РАН. Тел. тот же. E-mail: visobo@catalysis.ru