

УДК 665.6/7

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНЫХ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТОВ

© 2014 г. **В.М. Аббасов,**
Т.А. Мамедова, Э.Г. Исмаилов,
Э.Н. Аскерова, Х.Ш. Теюбов,
Н.В. Гасанханова,
С.К. Алиева

Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, г. Баку

Материал II Российско-Азербайджанского симпозиума «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» (сентябрь 2013 г., Санкт-Петербург)

Введение

Процесс термического пиролиза углеводородного сырья является основным способом получения низкомолекулярных олефинов, на основе которых получают более 75 % нефтехимических продуктов. Существующие на сегодняшний день мощности установок пиролиза составляют 133,0 млн т/год по этилену или почти 100 % мирового производства, и 38,6 млн т/год по пропилену или более 67 % мирового производства. При этом среднегодовой прирост потребления этилена и пропилена в мире составляет более 4 % [1].

До недавнего времени мировая структура сырья пиролиза выглядела следующим образом (мас.%): этан — 27,6, сжиженные газы (пропан, бутан) — 14,0, прямогонный бензин (нафта) — 53,1, гидроочищенные керосино-газойлевые фракции — 5,3.

В настоящее время в связи с ограниченностью нефтяных ресурсов наиболее актуальными становятся проблемы углубления переработки нефти, повышения качества нефтепродуктов и их рационального использования. Большое значение приобретают исследования и работы, направленные на увеличе-

ние выхода олефинов, получаемых из доступных и дешевых видов нефтяного сырья — газойлей, вакуумных отгонов и других некондиционных тяжелых нефтепродуктов, а также сырья растительного происхождения, широкое использование которого становится актуальным в связи с развитием технологий получения биомасел из водорослей и геномодифицированных культур.

Переход от легкого сырья к более тяжелому влечет за собой и изменение технологий получения низкомолекулярных олефинов. Так, если при использовании этана, сжиженных газов и прямогонного бензина основной технологией получения этилена является пиролиз в трубчатых печах, то для переработки газойлевых фракций применяют технологии контактного и каталитического пиролиза (глубокого каталитического крекинга). Необходимость развития этих технологий вызвана ограничениями, связанными в случае пиролиза в трубчатых печах с отложениями кокса и смол на внутренних стенках труб змеевиков, затрудняющими подвод тепловой энергии в зону реакции при использовании тяжелых видов сырья.

К процессам глубокого каталитического крекинга относятся: каталитический процесс пиролиза (CPP) компаний Stone & Webster, RIPP/Sinopec; Petro FCC компаний UOP, LLC; глубокий каталитический крекинг (DCC) компании Stone & Webster; ККФ высокой жесткости (HS-FCC) компаний KFUPM-RI, JCCP, Saudi Aramco; MAXFIN компаний Halliburton Kellogg Brown & Root, Exxon Mobil; селективный крекинг компонентов (SCC) компаний ABB Lummus Global; Ind Max компании Indian Oil (IOC) [2–7].

Аббасов В.М. – д-р хим. наук, проф., чл-корр. НАН Азербайджана, директор института. Тел.: (+99412) 490-24-76. E-mail: azteanpki@box.az

Мамедова Т.А. – канд. техн. наук, зав. лабораторией. Тел. тот же. E-mail: tamedova.tarana@rambler.ru

Исмаилов Э.Г. – д-р хим. наук, зав. лабораторией. Тел. тот же. E-mail: etibar.ismailov@gmail.com

Аскерова Э.Н. – науч. сотрудник. Тел. тот же. E-mail: anipcr@dcacs.ab.az

Теюбов Х.Ш. – канд. хим. наук, ведущий науч. сотрудник. Тел. тот же. E-mail: anipcr@dcacs.ab.az

Гасанханова Н.В. – мл. науч. сотрудник. Тел. тот же. E-mail: nadirexatun@mail.ru

Алиева С.К. – технолог. Тел. тот же. E-mail: anipcr@dcacs.ab.az

Использование различных катализаторов позволяет значительно повысить селективность и выход некоторых основных продуктов (в частности, пропилена) и существенно снизить температуру пиролиза. Основными недостатками каталитического пиролиза, несомненно, является высокое коксование катализаторов и снижение выхода топливных фракций.

На сегодняшний день в процессах глубокого каталитического крекинга тяжелых видов сырья используются преимущественно мезопористые цеолитсодержащие катализаторы, в частности ZSM-5, однако, как было указано выше, вследствие их высокой стоимости и проблем с коксообразованием перед исследователями ставится задача поиска новых, более дешевых и эффективных видов катализаторов [3, 6].

Учитывая это, в ИНХП НАН Азербайджана был исследован процесс каталитического получения низкомолекулярных олефинов C_2-C_4 с использованием в качестве поверхности контакта и катализатора природных нанотрубок галлуазитов, представляющих собой алюмосиликаты, составленные из слоев оксидов алюминия и кремния. Толщина слоев в гидратном минерале — приблизительно 1 нм, а в дегидратированном уменьшается до 0,72 нм. Эти слои в минерале галлуазита закручены в трубки вследствие воздействия атмосферных условий и геотермических процессов [8–10]. В галлуазитовых нанотрубках слой кремнезема находится на внешней поверхности трубки, в то время как слой оксида алюминия относится к внутренней поверхности люмена (отверстия) [11–14].

Различная химическая структура внешних и внутренних сторон слоя галлуазита придает галлуазитовым нанотрубкам уникальные свойства, не присущие другим нанотрубкам. Одна из особенностей галлуазита — различные поверхностные и химические свойства внутренних и внешних сторон трубок [15]. У оксидов алюминия и кремния различные диэлектрические и ионизационные свойства, что очевидно из наблюдений за электрическими ξ -потенциалами данных оксидов в водном коллоидном растворе. Оксид алюминия имеет положительный заряд в широком диапазоне значений pH раствора (от 1,8 до $\approx 8,5$), в то время как кремнезем отрицателен при значении pH раствора выше 1,5 [16]. Трубки имеют наружный диаметр от 40 до 100 нм со средним значением 70 нм. Диаметры внутреннего люмена (отверстия) колеблются от 10 до 50 нм и в среднем равны 20 нм [1,3]. Длины трубок — от 0,5 до 2,0 мкм [17].

Галлуазитовые нанотрубки имеют высокую удельную площадь поверхности — от 80 до 150 м²/г (в зависимости от месторождения и способа переработки), из-за чего эти минералы обладают очень высокой катионообменной способностью — от 0,02 до 0,68 моль/кг [10]. Гидратированные галлуазитовые нанотрубки могут адсорбировать в межслойное пространство низкомолекулярные вещества, в то время как адсорбция высокомолекулярных (молекул триглицеридов, полимеров, белков и других с молекулярной массой более 300 г/моль) происходит главным образом через загрузку во внутренний люмен трубок, что представляет особый интерес для применения их во многих областях [10, 11].

Относительная дешевизна получения и возможность использования без предварительной обработки делают природные галлуазиты наиболее привлекательными в процессах глубокого каталитического крекинга тяжелых видов сырья, где они могут быть использованы и в качестве катализатора, и в качестве поверхности контакта при более высоких температурах.

Целью данной работы было исследование возможности использования природных наноразмерных галлуазитов в процессах термокаталитического получения низкомолекулярных олефинов из тяжелых видов сырья.

Экспериментальная часть

Исследованный в данной работе природный галлуазит (выделен из каолинитных месторождений Турции) представляет собой мелкодисперсный порошок белого цвета.

Фазовый и элементный состав образца галлуазита изучали с помощью рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр XRD TD3500), рентгенофлуоресцентной микроскопии (РФМ XGT 7000) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с использованием радиоспектрометра JES-PE-3X, Jeol при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Для исследования термических свойств галлуазитов использовали метод термогравиметрии/дифференциального термического анализа (ТГ/ДТА/ДТГ) с анализатором STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH, Германия).

Процесс термокаталитического крекинга проводили на трех видах сырья: хлопковом масле, вакуумном газойле и смеси вакуумного газойля с 10 % хлопкового масла на лабораторной проточной установке в реакторе вместимостью 10 см³ (загруз-

ка катализатора 5 г) при температурах 600–800 °С, массовой скорости подачи сырья (МСПС) 20–22 ч⁻¹ (соотношение катализатор : сырье = 3 : 1), содержания водяного пара 5 % с использованием в качестве катализатора предварительно таблетированных и измельченных образцов галлуазита (фракция 1,6–2,5 мм); продолжительность опыта составляла 10 мин.

Результаты и их обсуждение

Характеристика галлуазита

Характерные полосы при угле отклонения 9,8 (100 %), 4,43 (100 %), 1,669 (40 %), 1,475 (100 %) на дифрактограмме (здесь не приведена) исследованного образца катализатора позволили идентифицировать образец как галлуазит. Кристалличность образца, по данным дифрактометрии, составила 52,2 %.

Химический состав (мас.%) исследованного образца галлуазита по данным РФ-микроскопии и термического анализа: SiO₂ (44,4); Al₂O₃ (36,5); Fe₂O₃ (0,13); Na₂O (0,18); K₂O (0,19); MgO (0,45); H₂O (18,6).

По химическому составу галлуазит и каолинит (Al₂O₃·2SiO₂·nH₂O, n = 4 и 2 < n < 4 соответственно) близки, различие заключается в количестве присоединенной воды. Галлуазит содержит несколько больше воды (четыре молекулы), чем каолинит. Половина количества воды в галлуазите в виде гидроксила, остальная — в виде молекул воды (H₂O). При этом вода между слоями находится в фиксированном положении и связана в слоях посредством гидроксильных.

Из приведенной на рис. 1 термограммы иссле-

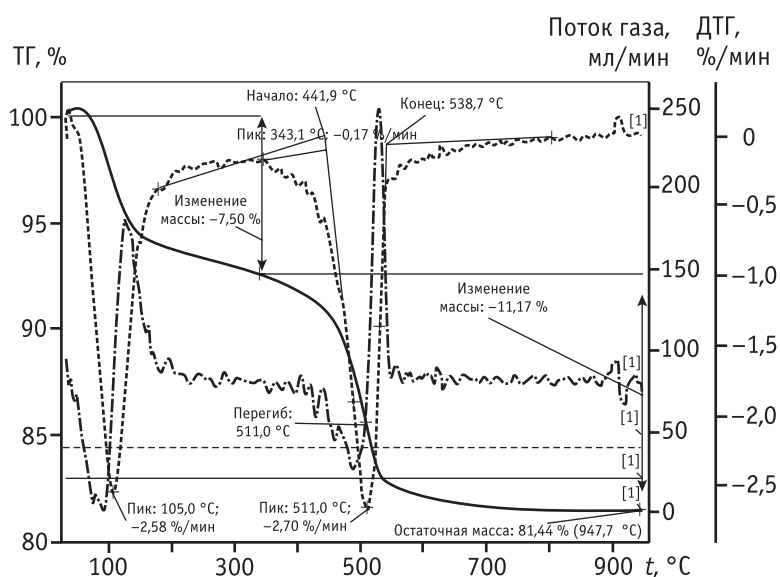


Рис. 1. Термограмма образца галлуазита

дованного образца видно, что при нагревании выделение воды происходит в два этапа. Первая потеря воды происходит при температуре 50–100 °С. С потерей первых двух молекул воды первоначальный образец переходит во второй термодинамически стабильный состав Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O, который, как показывают литературные данные [18], отличается от первоначального также строением своей кристаллической решетки. Хотя химически обезвоженный галлуазит соответствует формуле каолинита, его кристаллическая решетка отличается от таковой каолинита, почему и рассматривают его как новый минерал и называют метагаллуазитом. Вода, выделяющаяся при 50 °С, не является адсорбционной, а входит в решетку галлуазита; метагаллуазит выделенную воду снова не поглощает, так как гидроксильные связи ионов кислорода в каолиноподобных слоях метагаллуазита прочнее, чем связи молекул воды.

При нагревании до 400 °С характерные свойства галлуазита сохраняются. Сильный эндотермический эффект фиксируется при удалении конституционной воды (выход последних двух молекул воды), его минимум приходится на 550–600 °С. Термограмма галлуазита напоминает термограмму каолинита, но отличается от нее эндотермическим всплеском при 50–100 °С.

Термокаталитическое превращение с использованием галлуазита

Состав продуктов термокаталитического превращения хлопкового масла, вакуумного газойля и смеси вакуумного газойля с 10 % хлопкового масла,

полученных при использовании галлуазита, приведен в табл. 1. Как видно из представленных данных, использование галлуазита в качестве катализатора для получения олефинов из вакуумного газойля позволяет существенно увеличить выход этилена в сравнении с выходом его в процессе глубокого каталитического крекинга с использованием катализатора ZSM-5 [19–23] (табл. 2) и промышленного процесса пиролиза фракции 350–500 °С (рис. 2).

Так, если выход этилена при температуре 590–600 °С в процессе Petro FCC и HS FCC составляет 6,0 и 2,3 мас.% [1, 19, 20] соответственно, то при использовании галлуазитов для тех же температур выход этилена составляет 12,4 мас.%.

Таблица 1

Состав продуктов термokatалитического превращения хлопкового масла, вакуумного газойля и смеси вакуумного газойля с 10 % хлопкового масла при использовании галлуазита

Продукты	Температура, °C		
	600	700	800
Сырье – вакуумный газойль			
Газы C ₁ –C ₄	42,5	55,7	62,5
Жидкие продукты	53,7	39,1	31,6
Кокс	2,4	4,0	4,4
Потери	1,4	1,2	1,5
Выход олефинсодержащих газов, мас. %:			
этилен	12,4	20,5	29,6
пропилен	8,1	11,8	12,3
Σ бутиленов	6,2	6,8	6,3
Σ олефинов	26,7	39,1	48,2
Сырье – хлопковое масло			
Газы C ₁ –C ₄	44,2	77,3	91,9
Жидкие продукты	50,8	16,8	1,5
Кокс	3,4	4,6	5,3
Потери	1,6	1,3	1,3
Выход олефинсодержащих газов, мас. %:			
этилен	16,1	29,9	39,6
пропилен	9,2	14,3	14,6
Σ бутиленов	5,3	6,3	5,9
Σ олефинов	30,6	50,5	60,1
Сырье – вакуумный газойль + 10 % хлопкового масла			
Газы C ₁ –C ₄	45,5	62,4	70,5
Жидкие продукты	50,1	32,2	23,4
Кокс	3,0	4,1	4,9
Потери	1,4	1,3	1,2
Выход олефинсодержащих газов, мас. %:			
этилен	14,6	24,7	33,4
пропилен	11,4	14,0	14,2
Σ бутиленов	6,4	7,0	6,8
Σ олефинов	32,4	45,7	54,4

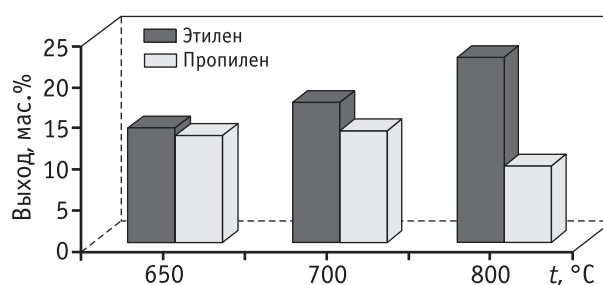


Рис. 2. Зависимость выхода этилена и пропилена от температуры в процессе пиролиза фракции 350—500 °C [24]

Выход этилена при пиролизе газойлевой фракции в данном диапазоне температур в промышленности составляет не более 13,1 мас. % [24].

Увеличение температуры проведения процесса до 700—800 °C позволяет повысить выход этилена до 20,5—29,6 мас. %, что также превышает выход этилена при пиролизе газойлевой фракции на 3,4—7,0 мас. %.

Обращает на себя внимание изменение выхода пропилена при термokatалитическом превращении вакуумного газойля с использованием галлуазитов.

Как известно, термический пиролиз как природного и попутного газов, так и более тяжелых нефтяных фракций в пропиленовом режиме при температуре процесса 800 °C обеспечивает максимальный его выход 7,3—12,0 мас. %, при этом выход этилена в сравнении с выходом его в этиленовом режиме уменьшается на 10—12 % и составляет не более 22,5 мас. %.

Термokatалитическое превращение вакуумного газойля с использованием галлуазитов при температурах 600, 700 и 800 °C обеспечивает выход пропилена 8,1; 11,8; и 12,3 мас. % соответственно, сохраняя при этом высокий выход этилена (до 29,6 мас. %).

Использование в качестве сырья технического хлопкового масла позволяет получить еще более высокие выходы как этилена, так и пропилена во всем интервале исследованных температур. Прирост в выходе этилена и пропилена составляет 3,7—9,4—10 мас. %, для пропилена 1,1—2,5—2,3 мас. % при температурах 600—700—800 °C соответственно. Суммарный прирост выхода олефинов в пиролизном газе по сравнению с переработкой вакуумного газойля при этом составляет 3,9—11,4—11,9 мас. %.

Добавление 10 % хлопкового масла в состав используемого вакуумного газойля позволяет увеличить выходы этилена и пропилена по сравнению с каталитическим пиролизом чистого вакуумного газойля на 2,2—4,2—3,8 и 3,3—2,2—1,9 мас. % для указанных температур соответственно.

Таблица 2

Типичные выходы олефинов в процессах каталитического крекинга вакуумного газойля [19–23]

Параметр	Традиционный ККФ	DCC-II	Petro FCC	HS FCC
Температура реакции, °С	500	540	590	600
Выход продуктов, мас. %:				
этилен	1,5	5,4	6,0	2,3
пропилен	4,8	14,3	22,0	15,9
бутилены	6,9	14,7	14,0	17,4
Бензиновая фракция	51,5	39,0	28,0	37,8
Легкий газойль	15,1	9,8	9,5	6,6
Тяжелый газойль	5,9	5,8	5,0	3,3
Кокс	4,5	4,3	5,5	6,5
Суммарное содержание олефинсодержащих газов, мас. %	13,2	34,4	42	35,6

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что количество образующихся продуктов не подчиняется правилу аддитивности при вовлечении в перерабатываемое сырье хлопкового масла, так как прирост выхода целевых продуктов больше, чем можно было бы ожидать, предположив, что вакуумный газойль и хлопковое масло крекируются независимо друг от друга. По всей видимости, хлопковое масло, расщепляясь, оказывает иницирующее действие на крекинг молекул нефтяного сырья, что и приводит к увеличению выхода целевых продуктов.

Характеристика закоксованного катализатора

Морфологические изменения в катализаторе при образовании кокса в процессе термокаталитического превращения смеси вакуумного газойля с хлопковым маслом при 600 °С были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 3). Было выявлено, что кокс формируется преимущественно на конце трубок галлузитов (показано стрелками на рис. 3), что указывает на более высокий кислотный характер концов трубок по сравнению с внешней поверхностью стенок диоксида кремния. Примечательно, что галлузит сохраняет свою трубчатую структуру и после каталитического процесса.

Природу кокса изучали с помощью термопрограммируемого окисления (ТПО) воздухом в диапазоне температур 80–580 °С. Закоксованные образцы катализатора нагревались со скоростью 5 °С/мин и фиксировалась потеря массы за счет сжигания кокса (рис. 4).

Было выявлено, что потеря массы закоксованных образцов галлузита происходит выше 380 °С, что указывает на плотную природу кокса. Сигнал при 543 °С имеет самую большую площадь (более

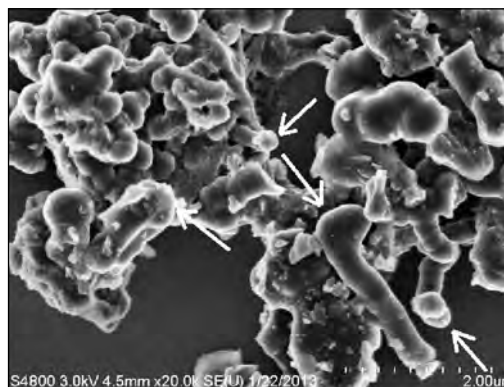


Рис. 3. Изображение закоксованного галлузита, полученное с помощью электронного сканирующего микроскопа

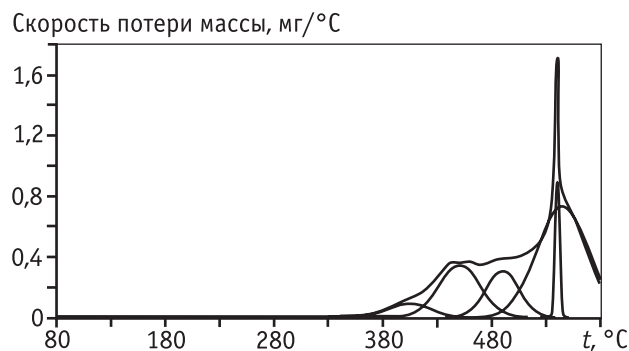


Рис. 4. Зависимость скорости потери массы закоксованных образцов галлузита от температуры при термопрограммируемом окислении

51 % от общей площади) и соответствует сильно конденсированному коксу. Пики при 430—490 °С, соответствующие менее плотному коксу, составляют чуть более 36 % от общего количества кокса. Можно также наблюдать острый пик при 540 °С, который, предположительно, соответствует коксу от углеводородов, инкапсулированных в просвете трубок (люменов) галлуазита.

Регенерация катализатора в токе воздуха при 650 °С приводит к практически полному выжигу кокса на галлуазите и возможности его повторного использования.

Выводы

1. Исследован процесс глубокого каталитического крекинга вакуумного газойля при 600 °С с целью получения низкомолекулярных олефинов C_2 — C_4 с применением природных нанотрубок галлуазитов и выявлено увеличение выхода этилена и пропилена на 6,4—10,1 мас.% в сравнении с выходами этих продуктов при использовании катализатора ZSM-5.

2. Выявлено, что использование в качестве сырья технического хлопкового масла в чистом виде и при добавлении его в состав вакуумного газойля в количестве 10 % позволяет получить прирост выхода этилена 3,7 и 2,2 мас.% соответственно.

3. Исследован процесс термоконтактного пиролиза указанных видов сырья с применением нанотрубок галлуазита в интервале температур 700—800 °С и выявлена возможность получения пропилена с выходом 11,8—12,3; 14,3—16,6; и 14,0—14,2 мас.% при использовании вакуумного газойля, хлопкового масла и смеси вакуумного газойля с 10 % хлопкового масла соответственно с сохранением высокого выхода этилена (20,5—39,6 мас.%).

4. Высокий выход олефинов, возможность полной регенерации и относительная дешевизна природных галлуазитов по сравнению с синтетическими алюмосиликатами делают их перспективными для промышленного использования.

Литература

1. Булкатов А.Н. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2008. № 2. С. 7.
2. Кашковский В.И., Григорьев А.А. // Катализ и нефтехимия. 2006. № 14. С. 1.
3. Седghi Рухи Б.Ф., Капустин В.М., Герзелиев И.М., Третьяков В.Ф. // Катализ в промышленности. 2012. № 6. С. 33.
4. Fujiyama J., Redhwi H., Rahat Saeed M. // Oil and Gas Journal. 2005. P. 54.
5. Ren T., Patel M., Blok K. // Energy. 2006. № 31. P. 425.
6. Aitani A., Yoshikawa T., Ino T. // Catalysis Today. 2000. Vol. 60. P. 111.
7. Shaikh A., Al-Mutairi E.M., Ino T. // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. Vol. 47. P. 9018.
8. Price R., Gaber B., Lvov Y. // Journal of Microencapsulation. 2001. Vol. 18. P. 713.
9. Joussein E., Petit S., Churchman J. et al. // Clay Miner. 2005. Vol. 40. P. 383.
10. Baal S., Brandow S., Gaber B.P. // Chem. Mater. 1993. Vol. 5. P. 1227.
11. Wilson I.R. // Clay Miner. 2004. Vol. 39. P. 1.
12. Tari G., Bobos I.C., Gomes S.F., Ferreira J.M.F. // J. Coll. Interf. Sci. 1999. Vol. 210. P. 360.
13. Levis S.R., Deasy P.B. // International Journal of Pharmaceutics. 2002. Vol. 243. P. 125.
14. Kelly H.M., Deasy P.B., Zaika E., Levis S.R. // International Journal of Pharmaceutics. 2004. Vol. 274. P. 167.
15. Levis S.R., Deasy P.B. // International Journal of Pharmaceutics. 2003. Vol. 253. P. 145.
16. Antill S.J. // Australian Journal of Chemistry. 2003. Vol. 56. P. 723.
17. Fu Y., Zhang L. // J. Solid State Chem. 2005. Vol. 178. P. 3595.
18. Pires J., Carvalho A.P., Pereira P.R., Carvalho M.B. // React. Kinet. Catal. Lett., 1988. Vol. 65. № 1. P. 9—15
19. Maadhah A.G., Fujiyama Y., Redhwi H. et al. // The Arabian Journal for Science and Engineering. 2008. Vol. 33. № 1 B. P. 17—28
20. Fujiyama Y., Adachi M., Okuhara T., Yamamoto S. US Patent 6,045,690, April 4, 2000.
21. Walther M. // Oil & Gas Journal, January 27, 2003. P. 52—54.
22. Okuhara T., Ino T., Abul-Hamayel M., Magarib A., Aitani A. // Petroleum Science and Technology. 2001. Vol. 19. P. 685—695.
23. Zhaozheng S., Mifu Z., Jijiang G., Lin W., Wong CP; S. // Advances in Specialty Petro-chemicals. 2004. Vol. 5(2). P. 42—48.
24. Гориславец С.П., Тменов Д.Н., Майоров В.И. Пиролиз углеводородного сырья. Киев: Наукова Думка, 1977. С. 72.