

УДК 547.212: 547.313.2:66.094.258.094.3

ПРЕВРАЩЕНИЕ ЭТАНА С УЧАСТИЕМ РЕШЕТОЧНОГО КИСЛОРОДА ОКСИДНЫХ СИСТЕМ

© 2015 г. С. Н. Хаджиев, Н. Я. Усачев¹, И. М. Герзелиев, В. П. Калинин¹, В. В. Харламов¹, Е. П. Беланова¹, А. В. Казаков¹, С. А. Канаев¹, Т. С. Старостина¹

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

¹*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*

E-mail: ny@ioc.ac.ru, gerzeliev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 29.06.2015 г.

Синтезирована большая серия (более 60 образцов) оксидных систем, содержащих оксиды Mo, V, Ti, Zr, Fe, Ni, Co, La, Ce, Al, Si, Sb, Bi, Nb, Sn, Pb. Найдено, что использование Al(OH)₃ (вместо Al₂O₃) позволяет получать модифицированную Mo-систему, на которой селективность дегидрирования этана в этилен составляет 93–95% при конверсии C₂H₆ до 40%. Полученные результаты открывают возможность целенаправленного и технологически удобного изготовления формованных систем, содержащих активный решеточный кислород, который способен вести окислительное дегидрирование этана в этилен.

Ключевые слова: этан, этилен, окислительное дегидрирование.

DOI: 10.7868/S0028242115060118

Новые химические и технологические возможности открывает использование переносчиков активного решеточного кислорода в глубоком и парциальном окислении углеродсодержащих материалов различного происхождения. Восстановленные системы регенерируются кислородом воздуха, что дает важные преимущества (снижение энергозатрат, использование в качестве окислителя воздуха, исключение образования взрывоопасных смесей и др.). Циклическое окисление весьма актуально для углеродной энергетики, поскольку позволяет решать экологические проблемы, связанные со снижением выбросов диоксида углерода. Так, при сжигании углеводородов с участием решеточного кислорода оксидов металлов образуются только CO₂ и H₂O, что существенно упрощает технологию улавливания CO₂ [1].

При парциальном окислении углеводородов, например, в синтез-газ, образующиеся продукты, имеют высокую концентрацию, т.к. исключено их разбавление азотом [2–6]. Аналогичные преимущества характерны и для реакции окислительного дегидрирования низших алканов в алкены с участием решеточного кислорода. К настоящему времени предложены разнообразны системы, способные вести селективное дегидрирование углеводородов C₂–C₄. Это позволяет снимать термодинамические ограничения и избегать образования трудно отделяемых побочных продуктов в условиях пиролиза алканов.

К наиболее часто используемым смешанным оксидам относятся системы, содержащие элементы Mo, V, Te, Nb, Sn, Ti, которые часто наносят на Al₂O₃ [7–11]. Авторы [8, 12], проводившие синтез катализаторов типа Mo–V–Te–Nb–O, отмечают необходимость строгого соблюдения ряда условий этой процедуры, трудоемкость которой обусловлена также стадией гидротермального синтеза для формирования высоко кристаллической фазы определенного состава и строения.

Следует подчеркнуть, что системы, используемые в качестве переносчиков кислорода, проявляют свойства катализаторов и в присутствии газовой фазы кислорода; при этом реализуется механизм Марса и ван Кревелена. Однако в этом случае наличие O₂ в газовой фазе приводит к глубокому окислению реакционноспособных олефинов, что было показано на примере катализатора 20 мас. % Al₂O₃ [7].

В связи с важностью решения проблемы окислительного дегидрирования низших алканов с участием решеточного кислорода во многих научных центрах продолжают интенсивные исследования, направленные на оптимизацию, как состава, так и способа приготовления оксидных систем. Цель настоящей работы – изучение характера превращения этана на композициях различной химической природы, которые были синтезированы методом смешения исходных компонентов в определенных пропорциях с последующей тер-

мообработкой в атмосфере воздуха при 600°C в течение 2 ч.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Каталитическая установка, условия проведения опытов и анализ продуктов реакции. Импульсная установка для изучения окислительного превращения этана и регенерации катализатора была смонтирована на основе хроматографа ЛХМ-8МД. В газовую линию включены: 6-ходовой кран с петлей объемом 0.85 мл и реактор (кварцевая трубка 0.6 см × 35 см). Обогрев реактора осуществляли электропечью, температуру которой регулировали прибором ТРМ-10 (измеритель-регулятор класса 0.5 производство фирмы ОВЕН). Температуру опытов варьировали в пределах 450–600°C; навеска катализатора 500 мг. Газовая схема предусматривала прохождение импульса газа вначале через сравнительное плечо катарометра, а затем через реактор. Продукты реакции анализировали на колонке (0.2 см × 20 см), заполненной полисорбом, при комнатной температуре; скорость газа-носителя (He) 20 мл/мин. Компьютерная обработка сигналов катарометра по площади пиков компонентов реакции

онной смеси (C₂H₆, CO, CH₄, CO₂, C₂H₄). Регистрация пика этана, прошедшего через сравнительное плечо катарометра, позволяла определить долю углерода, остающегося на поверхности катализатора.

Расчет мольных долей компонентов, конверсии C₂H₆ и селективности образования продуктов реакции проводили по следующим формулам:

$$S_{C_2H_6} \frac{K_{C_2H_6}}{M_{C_2H_6}} = V_{\text{моль}C_2H_6}, \quad S_{CO} \frac{K_{CO}}{M_{CO}} = V_{\text{моль}CO},$$

$$S_{CH_4} \frac{K_{CH_4}}{M_{CH_4}} = V_{\text{моль}CH_4}, \quad S_{CO_2} \frac{K_{CO_2}}{M_{CO_2}} = V_{\text{моль}CO_2},$$

$$S_{C_2H_4} \frac{K_{C_2H_4}}{M_{C_2H_4}} = V_{\text{моль}C_2H_4},$$

где S_i – площадь пика i -го компонента, K_i – весовой поправочный коэффициент i -го компонента, M_i – молекулярная масса i -го компонента, $V_{\text{моль},i}$ – мольное содержание i -го компонента в смеси.

Расчет конверсии C₂H₆:

$$\text{Конв.} C_2H_6 = \frac{[V_{\text{моль}C_2H_4} + 0.5(V_{\text{моль}CO} + V_{\text{моль}CH_4} + V_{\text{моль}CO_2})]}{[V_{\text{моль}C_2H_4} + 0.5(V_{\text{моль}CO} + V_{\text{моль}CH_4} + V_{\text{моль}CO_2})] + V_{\text{моль}C_2H_6}} \times 100\%.$$

Расчет селективности по продуктам:

$$C_2H_4 = \frac{V_{\text{моль}C_2H_4}}{[V_{\text{моль}C_2H_4} + 0.5(V_{\text{моль}CO} + V_{\text{моль}CH_4} + V_{\text{моль}CO_2})]} \times 100\%,$$

$$CO = \frac{0.5V_{\text{моль}CO}}{[V_{\text{моль}C_2H_4} + 0.5(V_{\text{моль}CO} + V_{\text{моль}CH_4} + V_{\text{моль}CO_2})]} \times 100\%,$$

$$CH_4 = \frac{0.5V_{\text{моль}CH_4}}{[V_{\text{моль}C_2H_4} + 0.5(V_{\text{моль}CO} + V_{\text{моль}CH_4} + V_{\text{моль}CO_2})]} \times 100\%,$$

$$CO_2 = \frac{0.5V_{\text{моль}CO_2}}{[V_{\text{моль}C_2H_4} + 0.5(V_{\text{моль}CO} + V_{\text{моль}CH_4} + V_{\text{моль}CO_2})]} \times 100\%.$$

Расчет показал, что в зависимости от условий опытов (температура, число импульсов этана) на катализаторе накапливается 1–5 мас. % углеродистых отложений от массы пропущенного этана.

Приготовление катализаторов. В качестве исходных соединений были использованы ацетилацетонат V(IV), гептамолибдат NH₄, нитраты Fe, Ni, Co La и Ce, а также Al(OH)₃ и оксиды Al, Si, V, Sb, Bi, Nb, Sn и Pb. Их смеси в определенных пропорциях растирали в фарфоровой ступке и подвергали тер-

мообработке в атмосфере воздуха при 600°C в течение 2 ч.

Каталитическое тестирование оксидных систем. При контакте пяти импульсов этана с 5%V₂O₅/Al₂O₃ при 550°C (табл. 1) наблюдается снижение конверсии субстрата с 40 до 12%, что сопровождается увеличением селективности по этилену от 36 до 90%. Среди оксидов углерода преобладает CO, доля которого в 1-м импульсе приближается к 40%. Такое поведение 5%V₂O₅/Al₂O₃ можно объяснить ослаб-

Таблица 1. Превращения этана на оксидных системах, содержащих оксид ванадия

Катализатор	T, °C	Конверсия этана, %	Селективность, %				
			C ₂ H ₄	CH ₄	CO	CO ₂	
5%V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	550	40.6	36.5	0	37.4	26.1	
		23.5	72.7	0	17.4	9.9	
		18.8	81.5	0	12.3	6.2	
		11.8	91.4	0	8.6	0	
		11.8	91.1	0	8.9	0	
5%Cr ₂ O ₃ + 5%V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	500	2.8	70.0	0	3.1	26.9	
		550	5.4	56.8	0	2.1	41.1
		600	16.7	31.4	0	31.3	37.3
5%Fe ₂ O ₃ + 5%V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	500	0.4	31.4	0	0.1	68.5	
		550	0.4	83.8	0	0.1	16.1
5%Co ₂ O ₃ + 5%V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	500	0.08	85.5	0	0	14.5	
		550	0.7	62.6	0	0	37.4

лением связи решеточного кислорода с V по мере его вступления в реакцию с этаном. Добавки к V-системе оксидов переходных элементов (Cr, Fe, Co) подавляют конверсию этана в этилен, очевидно, из-за более интенсивного образования оксидов углерода. Нельзя исключить также сильное взаимодействие оксидов переходных металлов, что вызывает заметное изменение состояния решеточного кислорода.

В соответствии с литературными данными Mo-системы на основе Al₂O₃ проявляют высокую активность и селективность в окислительном дегидрировании этана в этилен. Данные, приведенные в табл. 2 демонстрируют, что в 1-ом импульсе этана при 550°C выход этилена превышает 40% с образованием ~11% побочных продуктов (CO_x). Однако во 2-ом импульсе конверсия этана снижается на ~13% при сохранении высокой селективности по C₂H₄. Здесь, по-видимому, сказывается уменьшение содержания активного кислорода. Модифицирование 5%MoO₃/Al₂O₃, который получен с использованием Al(OH)₃, вызывает заметную стабилизацию селективности образования этилена (на уровне 91–95%) при достаточно высокой конверсии этана (37.5–29%) в трех импульсах этана при 600°C.

Введение в 5%MoO₃/Al₂O₃ оксида ванадия существенно снижает как конверсию этана, так селективность образования этилена (табл. 2). Не исключено, что взаимодействие оксидов V₂O₅ и MoO₃ увеличивает подвижность решеточного кислорода в смешанном оксиде, вследствие чего усиливается протекание глубокого окисления углеводородов. Кроме того, следует учитывать и возможность конкурентного взаимодействия этих оксидов с поверхностью носителя, что препятствует формированию активных центров оптимального состава.

Приготовление системы 5%V₂O₅ + 5%MoO₃/Al₂O₃ с добавлением HNO₃ дает положительный эффект на дегидрирование этана (табл. 2). Так, выход этилена при 600°C достигает почти 30%, в то время как на образце, приготовленном без добавления HNO₃, выход этилена на порядок меньше. Вероятно, под действием кислоты происходит более равномерное распределение компонентов катализатора. При варьировании соотношений V₂O₅ и MoO₃ наблюдается сложное изменение конверсии этана, а также селективности образования этилена и оксидов углерода. Добавки к 5%V₂O₅ + 5%MoO₃/Al₂O₃ оксидов различных элементов (Ti, Zr, La, Ce, Sb, Bi, Nb) оказывают разное влияние на свойства модифицированных систем. Так, при сопоставлении данных, полученных для 5%TiO₂ + 5%V₂O₅ + 5%MoO₃/Al₂O₃ и 5%ZrO₂ + 5%V₂O₅ + 5%MoO₃/Al₂O₃, можно отметить, что TiO₂-содержащий образец проявляет более высокую активность в глубоком окислении этана, в то время как ZrO₂-система превосходит по селективности образования этилена образец с TiO₂ за счет меньшего содержания CO в продуктах реакции.

Добавки оксидов La и Ce по своему действию практически не отличаются, хотя можно было бы ожидать, что в случае Ce-образца глубокое окисление должно проявляться в большей степени. Среди группы систем, содержащих Sb₂O₃, Bi₂O₃ и Nb₂O₅, выделяется Bi₂O₃-образец, которого наименее активен в окислении этана; однако, для всех этих систем селективность по этилену близка и лежит в пределах 60–80%, что соответствует образцу 5%V₂O₅ + 5%MoO₃/Al₂O₃, приготовленному с добавлением HNO₃ (табл. 2).

Таблица 2. Превращения этана на Мо-системах, модифицированных оксидами различных элементов

Катализатор	T, °C	Конверсия этана, %	Селективность, %			
			C ₂ H ₄	CH ₄	CO	CO ₂
5%MoO ₃ /Al ₂ O ₃ (из Al(OH) ₃)	550	42.8	88.7	0	6.30	5.0
		29.4	90.1	0	6.40	3.5
Модифицированный 5%MoO ₃ /Al ₂ O ₃ (из Al(OH) ₃)	500	7.2	90.9	0	7.3	1.8
		6.2	90.4	0	7.2	2.4
		6.3	88.8	0	8.5	2.7
	550	19.6	94.0	0	5.0	1.0
		18.0	94.8	0	4.2	1.0
		17.9	94.9	0	4.3	0.8
	600	37.5	94.8	0.01	2.6	2.59
		31.7	94.0	0.1	2.8	3.1
29.1		92.7	1.0	2.9	3.4	
5%V ₂ O ₅ + 5%MoO ₃ /Al ₂ O ₃	500	8.5	31.9	0	33.3	34.8
	550	18.6	15.9	0	40.0	44.1
	600	36.0	8.2	0	33.4	58.4
5%V ₂ O ₅ + 5%MoO ₃ /Al ₂ O ₃ (с добавлением HNO ₃)	500	11.0	81.0	0	17.8	1.2
	550	23.2	74.1	0	21.7	4.2
	600	45.0	63.5	0	28.9	7.6
10%V ₂ O ₅ + 2.5%MoO ₃ /Al ₂ O ₃	500	56.5	24.9	0	57.0	18.1
	550	67.3	24.5	0	43.3	32.2
	600	67.1	27.2	0	30.1	42.7
10%V ₂ O ₅ + 5%MoO ₃ /Al ₂ O ₃	500	54.1	21.6	0	57.0	21.4
	550	69.3	24.2	0	47.0	28.8
	600	73.6	35.9	0	30.0	34.1
2.5%V ₂ O ₅ + 2.5%MoO ₃ /Al ₂ O ₃	500	5.2	70.8	0.5	25.3	3.4
	550	12.9	68.6	0	26.3	5.1
	600	32.0	56.8	0	35.6	7.6
5%TiO ₂ + 5%V ₂ O ₅ + 5%MoO ₃ /Al ₂ O ₃	500	15.7	77.9	0	20.3	1.8
	550	31.6	69.9	0	24.5	5.6
	600	47.3	69.7	0	22.4	7.9
5%ZrO ₂ + 5%V ₂ O ₅ + 5%MoO ₃ /Al ₂ O ₃	500	6.7	88.6	1.2	10.2	0
	550	15.9	86.5	0	12.2	1.3
	600	34.9	76.6	0	19.0	4.4
5%La ₂ O ₃ 5%V ₂ O ₅ + 5%MoO ₃ /Al ₂ O ₃	500	7.5	89.4	0	10.6	0
	550	17.5	83.3	0	14.7	2.0
	600	35.9	77.0	0	18.4	4.6
5%CeO ₂ + 5%V ₂ O ₅ + 5%MoO ₃ /Al ₂ O ₃	500	7.3	85.0	0.9	13.8	0.3
	550	17.2	79.2	0	3.7	17.1
	600	35.9	71.7	0	21.7	6.6
5%Sb ₂ O ₃ + 5%V ₂ O ₅ + 5%MoO ₃ /Al ₂ O ₃	500	13.6	75.0	0.1	22.2	2.7
	550	25.5	64.6	0	29.1	6.3
	600	40.5	67.7	0	23.8	8.5
5%Bi ₂ O ₃ + 5%V ₂ O ₅ + 5%MoO ₃ /Al ₂ O ₃	500	0.7	43.4	7.7	45.3	3.6
	550	1.6	73.3	4.0	22.7	0
	600	7.1	79.1	0.3	16.2	4.4
5%Nb ₂ O ₅ + 5%V ₂ O ₅ + 5%MoO ₃ /Al ₂ O ₃	500	11.0	81.0	0	17.8	1.2
	550	23.2	74.1	0	21.7	4.2
	600	45.0	63.5	0	28.9	7.6

При испытании образца $10\%(\text{SiO}_2 + 2\text{MoO}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$ с высоким содержанием оксида кремния было выявлено, что наличие в Mo-системе значительных количеств SiO_2 резко подавляет ее окисляющую способность, снижая конверсию этана до 4.5% даже при 600°C , хотя селективность по этилену составляла 90–100%. Возможно, взаимодействие SiO_2 и Al_2O_3 препятствует образованию активных центров с участием MoO_3 .

Модифицирование Pd и Re системы $5\%\text{V}_2\text{O}_5 + 5\%\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в значительной степени повышает ее активность в глубоком окислении этана, что проявляется уже при 450°C . В первых импульсах этана продукты неселективного окисления представлены более чем на 80% диоксидом углерода. В дальнейшем начинает преобладать CO. Наибольшая селективность по этилену при 550°C составляет ~14% при 24%-ной конверсии этана.

В последнее время разрабатывается новый класс катализаторов для двустадийного получения этилена из этана [13]. Оптимальные системы содержат $\text{Pt}_{0.02}\text{Sn}_{0.03}\text{Mg}_{0.06}$, которые нанесены на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Они проявляют высокую стабильность при проведении окислительно-восстановительных циклов в жестких условиях (600°C). Селективность образования этилена приближается к 100% при конверсии этана около 4%. Синтез биметаллических PtSn-систем представляет собой довольно сложную процедуру и включает, в частности, последовательную пропитку [14], зольгель метод [15], контролируемые поверхностные реакции с использованием тетраэтилола [13].

Нами были предприняты попытки синтеза оловосодержащих систем следующего состава: $5\%\text{Sn} + \text{WO}_3$, $3\text{SnO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 + 24\text{WO}_3$, $0.1\%\text{Ni} + 5\%\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $0.1\%\text{Co} + 5\%\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $0.1\%\text{Pd} + 10\%\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Природа вводимого в эти системы переходного металла оказывала существенное влияние на характер превращения этана. При 500°C образец $5\%\text{Sn} + \text{WO}_3$ был практически не активен. С повышением температуры до 600°C конверсия этана несколько повышалась (до 4%), а селективность по этилену достигала почти 94%. Присутствие P_2O_5 в системе $3\text{SnO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 + 24\text{WO}_3$ резко снижало образование этилена, вероятно, из-за наличия кислотных центров в этом образце. Введение в $5\%\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ni, Co и Pd в количестве 0.1 мас. % оказывало различное влияние на их свойства. Так, под действием Ni в значительной степени возрастало глубокое окисление этана, что сопровождалось интенсивным метанообразованием. Аналогичный эффект оказывала и добавка палладия. Об-

разец $0.1\%\text{Co} + 5\%\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ по своим свойствам занимал промежуточное положение. Дополнительное введение в Sn-системы 5% оксида свинца оказывает дезактивирующее действие на их окислительные свойства. Литературные данные и полученные нами результаты позволяют считать, что существует возможность мало стадийного приготовления эффективных оловосодержащих систем.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 14.607.21.0054, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60714X0054).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adanez J., Abad A., Garcia-Labiano F., Gayan P., de Diego L.F. // *Progr. Energy and Combustion Sci.* 2012. V. 38. P. 215.
2. Усачев Н.Я., Харламов В.В., Беланова Е.П., Старостина Т.С., Круковский И.М. // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2008. Т. LII. № 4. С. 22.
3. Усачев Н.Я., Харламов В.В., Казаков А.В. // *Газохимия*. 2009. № 6. С. 68.
4. Усачев Н.Я., Харламов В.В., Казаков, А.В. Беланова Е.П. // *Молекулярные технологии*. 2010. Т. 4–1. С. 27. <http://www.niira.ru/journal/articles/4.1-3.pdf>.
5. Усачев Н.Я., Харламов В.В., Беланова Е.П., Казаков А.В. // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51. № 2. С. 107. [*Petrol. Chemistry*. 2011. V. 51. № 2. P. 96].
6. Герзелиев И.М., Усачев Н.Я., Попов А.Ю., Хаджиев С.Н. // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51. № 6. С. 420. [*Petrol. Chemistry*. 2011. V. 51. № 6. P. 411].
7. Heracleous E., Lemonidou A. // *Appl. Catal. A*: 2004. V. 269. P. 123.
8. Финашина Е.Д., Кучеров А.В., Кустов Л.М. // *Журн. физ. химии*. 2013. Т. 87. № 12. С. 2016.
9. Al-Ghamdi S., Volpe M., Hossain M.M., de Lasa H. // *Appl. Catal. A*: 2013. V. P. 120.
10. Bakare I.A., Mohamed S.A., Al-Ghamdi S., Razzak S.A., Hossain M.M., Lasa H.I. // *Chem. Eng. J.* 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.114>.
11. Герзелиев И.М., Гольмалев А.М., Попов А.Ю., Хаджиев С.Н. // *Нефтехимия* 2015. Т. 55. № 2. С. 154. [*Petrol. Chemistry*. 2015. V. 55. № 2. P. 146].
12. López Nieto J. M., Botella P., Vázquez M. I. and Dejoz A. // *Chem. Commun.* 2002. P. 1906.
13. de Graaf E. A., Rothenberg G., Kooyman P. J., Andreini A., Blich A. // *Appl. Catal. A*. 2005. V. 278. P. 187.
14. Larson V., Henrikson N., Anderson B. // *Appl. Catal. A*. 1998. V. 166. P. 9.
15. Gomez R., Bertin V., Lopez T., Schifter I., Ferrat G. // *J. Mol. Catal. A*. 1996. V. 109. P. 55.