

УДК 547.212: 547.313.2:66.094.258.094.3

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТАНА В ЭТИЛЕН В СИСТЕМЕ С ЦИРКУЛИРУЮЩИМ МИКРОСФЕРИЧЕСКИМ ОКСИДНОМЕТАЛЛИЧЕСКИМ ПЕРЕНОСЧИКОМ КИСЛОРОДА: 1. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

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

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

¹Институт 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.

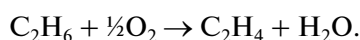
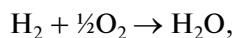
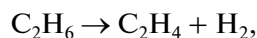
На основании скрининга большой серии оксидных систем найдены наиболее эффективные модифицированные Мо-катализаторы окислительного дегидрирования этана в этилен, имеющие селективность по целевому продукту более 90%. С применением методов ТГ-ДТА и РФА показано, что состояние носителя (Al₂O₃) определяет формирование активных центров. Приготовление микросферических Мо-катализаторов отличается простотой и полной воспроизводимостью их свойств. Дальнейшее исследование в этом направлении связано с испытанием опытной пары Мо-катализатора на пилотной установке с лифт-реактором.

Ключевые слова: этан, этилен, окислительное дегидрирование.

DOI: 10.7868/S002824211506012X

Низшие олефины являются базовым сырьем для производства разнообразных нефтехимических продуктов (полимеров, функционализированных пластмасс, алкилирующих агентов, соединений, содержащих гетероатомы и др.). Окислительное дегидрирование этана (ОДЭ) является, вероятно, наиболее перспективным для производства этилена по сравнению с обычными процессами. Тем не менее, до сих пор не существует даже опытных установок по селективному ОДЭ, хотя решение этой проблемы может устранить многие недостатки пиролитической переработки различных углеводородов (высокие энергозатраты, необходимые для расщепления сырья, закоксованность катализаторов, образование значительных количеств побочных продуктов и др.).

ОДЭ – экзотермическая реакция, протекающая при относительно низких температурах и атмосферном давлении:



Следует отметить, что существуют различные варианты реализации ОДЭ. Первый из них предусматривает одновременную подачу в реакционную зону этана и кислорода (воздуха). Это создает взрывоопасную ситуацию и приводит к разбавле-

нию продуктов, например, азотом. Кроме того, наличие в реакционной зоне газообразного кислорода обуславливает протекание неуправляемых газозависимых реакций, что снижает селективность ОДЭ.

Авторами [1, 2] сформулирована концепция парциального окисления низших алканов активным решеточным кислородом оксидно-металлических систем в синтез-газ на пилотной установке с лифт-реактором. Такой подход вполне применим и для ОДЭ, который предусматривает раздельную подачу этана на оксидную систему с последующей регенерацией восстановленного катализатора кислородом воздуха. Это позволяет избежать образования взрывоопасных смесей этан-воздух, повысить селективность по продуктам ОДЭ и дополнительно получать технический азот на стадии регенерации катализатора. Раздельный контакт этана и воздуха с оксидной системой в стационарном слое возможен в двух отдельных аппаратах – реакторе и регенераторе. В этом случае возникают технологические осложнения, связанные с переключением потоков этана и воздуха и необходимостью удаления углеводородов и воздуха инертным газом из реактора и регенератора перед переключением потоков. Этих недостатков лишен реактор, обеспечивающий циркуляцию микросферического катализатора между зонами реакции и регенерацией (рис. 1). Этан подается в нижнюю часть

сквознопоточного лифт-реактора, где протекает ОДЭ на катализаторе, который поступает из транспортной линии регенератора и окисляет этан. Восстановленный катализатор регенерируется кислородом воздуха, после чего вновь поступает в реактор, что обеспечивает быструю смену циклов “окисление–восстановление”.

К настоящему времени предложены разнообразные системы, способные вести селективное дегидрирование углеводородов C_2 – C_4 . Наиболее часто используемые смешанные оксиды содержат элементы Mo, V, Te, Nb, Sn, Ti, нанесенные на Al_2O_3 [3–19]. Авторы [4, 9], проводившие синтез катализаторов типа Mo–V–Te–Nb–O, отмечают необходимость строгого соблюдения ряда условий приготовления оксидной системы, трудоемкость которой вызвана стадией гидротермального синтеза для формирования высоко кристаллической фазы определенного состава и строения. Еще одна проблема обусловлена необходимостью получения формованного катализатора, в который необходимо вводить такую кристаллическую фазу.

Следует подчеркнуть, что системы, используемые в качестве переносчиков кислорода, проявляют свойства катализаторов и в присутствии газофазного кислорода; при этом реализуется механизм Марса и ван Кревелена. Однако наличие O_2 в газовой фазе, приводит к глубокому окислению реакционных олефинов, что было показано на примере катализатора 20 мас. % Al_2O_3 [3].

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. Накопленные результаты дают возможность приготовления эффективных модифицированных Mo-систем, что положено в основу разработки микросферического переносчика кислорода для окислительного дегидрирования этана в этилен в условиях циркулирующего режима с использованием лифт-реактора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов и их тестирование.

Катализаторы готовили пропиткой образцов микросферического оксида алюминия (50–160 мкм), которые находились в α - и γ -формах. На первой стадии микросферы пропитывали водным раствором $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$. После сушки при $100^\circ C$ в течение 2 ч полученный материал пропитывали раствором модификатора и вновь сушили при $100^\circ C$ до постоянного веса. Заключительная стадия приготовления катализатора включала его прокалывание при $600^\circ C$ в течение 2 ч и при $100^\circ C$ в течение 2 ч.

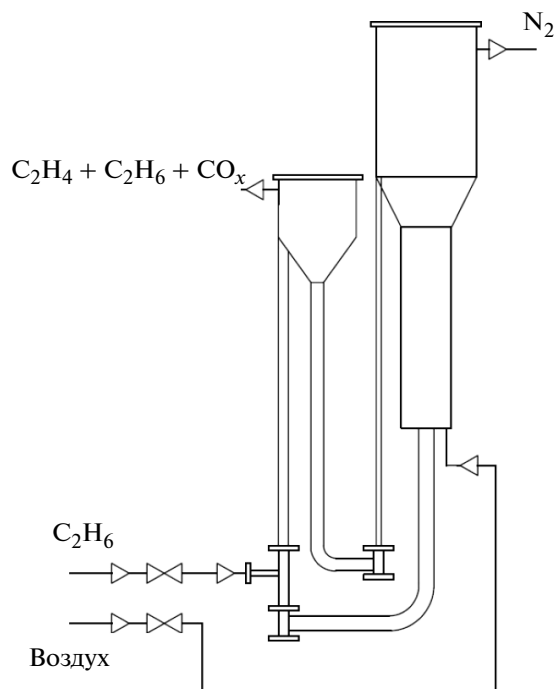


Рис. 1. Принципиальная схема пилотной установки с циркулирующим переносчиком решеточного кислорода для проведения ОДЭ в непрерывном режиме.

Тестирование образцов проводили в импульсной установке, описание которой дано в [21]. Там же приведены методики анализа образующихся продуктов и формулы расчета конверсии этана и селективности образования этилена, метана и оксидов углерода.

Термический анализ катализаторов. Термические свойства исходных компонентов и оксидов изучали на приборе Derivatograph-C (производство фирмы MOM, Венгрия) в алундовых тиглях при программированном разогреве ($10^\circ C/мин$) в атмосфере воздуха. Навески образцов составляли 20–30 мг. В качестве эталона использовали $\alpha-Al_2O_3$.

Рентгенофазовый анализ катализаторов. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (излучение $Cu-K\alpha$, никелевый фильтр) со скоростью сканирования 1 град/мин в диапазоне углов 2θ (5 – 75°). Рентгенографические данные получены обработкой спектров методом Ритвельда с использованием программы RIETAN-2000 [22]. Размеры частиц оценивали по полуширине пиков при помощи уравнения Шеррера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические и каталитические свойства микросферических образцов на основе α -формы оксида алюминия. Термическое исследование показало, что исходный оксид алюминия находится в

Таблица 1. Превращение этана на 5%MoO₃/Al₂O₃ (микросфера оксида алюминия в α-форме). 3 импульса сырья при каждой температуре

Катализатор	T, °C	Конверсия этана, %	Селективность, %			
			C ₂ H ₄	CH ₄	CO	CO ₂
5%MoO ₃ /α-Al ₂ O ₃ (пропитка микросферы)	500	2.5	50.9	0	39.3	9.8
		3.1	46.4	0	45.1	8.5
		2.6	53.5	0	38.8	7.7
	550	7.0	72.7	0	22.3	5.0
		6.3	74.0	0	22.1	3.9
		6.1	72.4	0	22.6	5.0
	600	17.8	74.9	0	18.5	6.6
		13.5	75.2	0	18.4	6.4
		11.8	74.0	0	19.9	6.1

α-форме. Потери массы (Δm) в интервале 20–600°C составляют лишь 0.2%. Очень низкая влагоемкость этого образца согласуется со спектром РФА, рефлексы которого полностью соответствуют фазе корунда. Этим можно объяснить невысокую активность этого образца в интервале температур (табл. 1), поскольку его небольшая поверхность препятствует равномерному распределению активной фазы.

О характере взаимодействия MoO₃ и α-Al₂O₃ в образце MoO₃/α-Al₂O₃ можно судить по его спектру РФА (рис. 2). Видно, что рефлексы, относящиеся к фазе α-Al₂O₃, полностью сохраняются. Высокотемпературная обработка (при 800°C) в значительной степени дезактивирует образец MoO₃/Al₂O₃

(табл. 2). Таким образом, можно заключить, что для проявления активности систем MoO₃/Al₂O₃ в ОДЭ Mo-компонент должен быть распределен на поверхности носителя достаточно равномерно.

Физико-химические и каталитические свойства микросферических образцов на основе γ-формы оксида алюминия. В соответствии с данными термического анализа, исходный оксид алюминия в γ-форме содержит 9 мас. % адсорбируемых веществ, которые удаляются в интервале температур 20–800°C. Спектр РФА этого образца содержит широкие полосы, характерные для оксида алюминия в γ-форме, что отражает его низкую окристаллизованность. После нанесения кристаллогидрата модификатора потери массы в интервале 20–440°C составляют около 32%, что, вероятно, связано с удалением ад-

Таблица 2. Превращение этана на образце MoO₃/Al₂O₃ (микросфера оксида алюминия в α-форме после прокалывания при 800°C, 1 ч). 5 импульсов сырья

Катализатор	T, °C	Конверсия этана, %	Селективность, %			
			C ₂ H ₄	CH ₄	CO	CO ₂
MoO ₃ /α-Al ₂ O ₃ (микросфера) Прокален 800°C	600	1.7	44.2	0	23.2	32.6
		1.8	49.7	0	18.7	31.6
		1.1	46.4	0	26.5	27.1
		1.3	50.6	0	24.1	25.3
		1.2	44.2	0	23.2	32.6

Таблица 3. Окислительное дегидрирование этана в этилен на модифицированном микросферическом катализаторе MoO₃/γAl₂O₃. 3 импульса сырья

Катализатор	T, °C	Конверсия этана, %	Селективность, %			
			C ₂ H ₄	CH ₄	CO	CO ₂
Модифицированный микросферический катализатор MoO ₃ /γAl ₂ O ₃	600	44.4	96.7	0.06	2.1	1.14
		39.2	96.7	0.3	2.0	1.0
		66.5	94.5	0.7	2.4	2.4

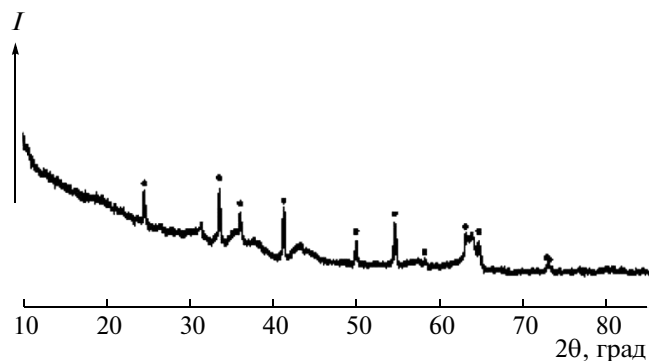


Рис. 2. Спектр РФА исходного оксида алюминия в α -форме.

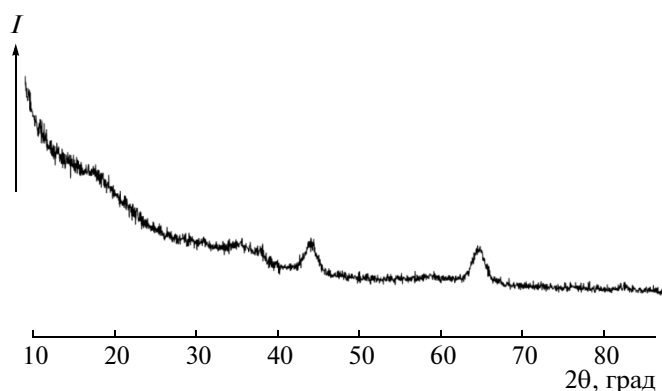


Рис. 3. Спектр РФА образца оксида алюминия в γ -форме после нанесения гептамолибдата аммония и кристаллогидрата модификатора с последующим прокаливанием 1 час при 600°C .

сорбированной воды, а также разрушением кристаллогидратов солей. Этот процесс сопровождается существенным поглощением тепла с экстремумом при 100°C .

Обращает на себя внимание тот факт, что спектр РФА (рис. 3) образца оксида алюминия в γ -форме после обработки его гептамолибдатом аммония и модификатором с последующим прокаливанием 1 ч при 600°C не содержит каких-либо рефлексов, которые можно было бы отнести к нанесенным компонентам. Это является прямым доказательством того, что введенные компоненты находятся в высокодисперсном (рентгеноаморфном) состоянии.

Совокупность полученных фактов, включая данные о высокой селективности ($>90\%$) модифицированного $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, приготовленного из $\text{Al}(\text{OH})_3$, свидетельствуют о решающей роли состояния носителя Мо-компонентов (табл. 3).

Приготовление Мо-катализаторов отличается простотой и полной воспроизводимостью их свойств. Дальнейшее исследование в этом направлении связано с испытанием опытной парии мик-

росферического Мо-катализатора на пилотной установке с лифт-реактором.

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. Герзелиев И.М., Усачев Н.Я., Попов А.Ю., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 6. С. 420. [Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 5. P. 411].
2. Герзелиев И.М., Усачев Н.Я., Попов А.Ю., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 5. С. 339. [Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. № 6. P. 305].
3. Heracleous E., Lemonidou A. // Appl. Catal. A: 2004. V. 269. P. 123.
4. Финашина Е.Д., Кучеров А.В., Кустов Л.М. // Ж. физ. химии. 2013. Т. 87. № 12. С. 2016.
5. Al-Ghamdi S., Volpe M., Hossain M.M., de Lasa H. // Appl. Catal. A: 2013. V. 450. P. 120.
6. Bakare I.A., Mohamed S.A., Al-Ghamdi S., Razzak S.A., Hossain M.M., Lasa H.I. // Chem. Eng. J. 2015. V. 278. P. 207.
7. López-Nieto J.M., Botella P., Vázquez M.I., Dejozb A. // Chem. Commun. 2002. P. 1906.
8. de Graaf E.A., Rothenberg G., Kooyman P.J., Andreini A., Blick A. // Appl. Catal. A. 2005. V. 278. P. 187.
9. Larson V., Henrikson N., Anderson B. // Appl. Catal. A. 1998. V. 166. P. 9.
10. Gomez R., Bertin V., Lopez T. et al. // J. Mol. Catal. A. 1996. V. 109. P. 55.
11. Solórzano R.Q., Rodríguez G.B., Herrera H.A., López-Nieto J.M., Valente J.S. // Fuel. 2014. V. 138. P. 15.
12. Solórzano R.Q., Ruiz-Martínez R.S., Castillo-Araiza C. // Chem. Eng. J. 2014. V. 125. P. 275.
13. Valente J.S., Solórzano R.Q., Herrera H., Barragán-Rodríguez G., López-Nieto J.M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 1775.
14. López-Nieto J.M., Botella P., Solsona B., Oliver J.M. // Catal. Today. 2003. V. 81. P. 87.
15. Concepción P., Botella P., López-Nieto J.M. // Appl. Catal. A: Gen. 2004. V. 278. P. 45.
16. Solsona B., Ivars F., Concepción P., López-Nieto J.M. // J. Catal. 2007. V. 250. P. 128.
17. Valente J.S., Armendáriz-Herrera H., Solórzano R.Q., del Ángel Nava P., Massó N.A., López-Nieto J.M. // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 1292.
18. Woods M.P., Mirkelamoglu B. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 131. P. 10112.
19. Oyama S.T., Middlebrook A.A., Somorjai G.A. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 5029.
20. Kao C.-Y., Huang K.-T., Wan B.-Z. // Ind. Eng. Chem. Res. 1994. V. 33. P. 2066.
21. Хаджиев С.Н., Усачев Н.Я., Герзелиев И.М., Калинин В.П., Харламов В.В., Беланова Е.П., Казаков А.В., Канаев С.А., Старостина Т.С. // Нефтехимия, 2015. Т. 55, № 6, С. 495.
22. Izumi F., Ikeda T. // Mater. Sci. Forum. 2000. V. 198. P. 321.