

УДК: 546.881+66.094.187.3+547.213

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАНА НА ВАНАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ НА ОСНОВЕ НАНО-HZSM-5

© 2018 г. Ali Zeinali Varzaneh*, Mojtaba Saei Moghaddam, Jafar Towfighi Darian*

Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

**Email: a.zeinali@modares.ac.ir, Towfighi@modares.ac.ir*

Поступила в редакцию 16.02.2017 г.

Для окислительного дегидрирования пропана в пропилен использовали ванадиевый катализатор, нанесенный на нано-HZSM-5. Физико-химические свойства разработанных катализаторов были исследованы с помощью рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, Фурье-ИК-спектроскопии, спектроскопии в УФ и видимой области, КР-спектроскопии, термопрограммируемой десорбции аммиака и термопрограммированное восстановление водородом (ТПВ). С применением полнофакторного планирования эксперимента было изучено влияние содержания ванадия (2–10 мас. %), температуры (500–600 °С) и отношения кислорода к пропану (0.5–1.5) на конверсию и селективность по пропилену и этилену. Математическая зависимость конверсии, селективности по пропилену и этилену от трех независимых переменных (температуры, соотношения кислорода и пропана и содержания ванадия) аппроксимированы квадратичной моделью второго порядка.

Ключевые слова: пропан, окислительное дегидрирование, ванадий, HZSM-5.

DOI: 10.7868/S0028242118010033

Этилен и пропилен являются одними из важнейших сырьевых источников для нефтехимической промышленности [1–4] и производятся, в основном, пиролизом углеводородов (УВ), например, нефти. Этот процесс требует большого количества энергии, что приводит к большому количеству выбросов CO₂ [5, 6]. Кроме того, пиролиз имеет ограничения по соотношению пропилена и этилена, поэтому напрямую зависит от типа сырья, в то время как спрос на пропилен растет быстрее, чем на этилен [3, 5, 7, 8]. Следовательно, ввиду надвигающейся нехватки источников энергии и серьезных экологических проблем в сочетании с ростом рыночного спроса на пропилен, альтернативные процессы с более низким потреблением энергии являются актуальными. Окислительное дегидрирование пропана (ОДП) относится к числу перспективных альтернативных технологий, которые привлекают внимание нефтехимиков, поскольку его использование может устранить вышеупомянутые недостатки. Этот процесс, в отличие от неокислительных, является экзотермическим, что делает возможным достижение большей конверсии при более низкой температуре реакции [9]. С другой стороны, пропан является компонентом природного газа, что делает его подходящим сырьем для того, чтобы заменить нефть при производстве пропилена [10]. Кроме того, процесс ОДП

характеризуется отсутствием дезактивации и увеличенным сроком службы катализатора благодаря присутствию кислорода, который ограничивает образование кокса [11, 12]. Тем не менее, одной из проблем в данном процессе является достижение высокой селективности по пропилену в присутствии кислорода. Более высокая реакционная способность пропилена, в сравнении с реакционной способностью пропана в ОДП, способствует сгоранию пропилена, что приводит к формированию дополнительных количеств оксидов углерода [9, 10]. Следовательно, существует потребность в разработке структурированных катализаторов с известным и контролируемым составом активных компонентов.

Наиболее эффективные катализаторы для реакции ОДП содержат оксид ванадия в качестве основного компонента [13–15]. Как правило, массивный оксид V₂O₅ демонстрирует относительно низкие каталитические свойства для селективного окисления алканов. С другой стороны, нанесение оксида V на микро- или мезопористые материалы с образованием центров со специфическими химико-физическими свойствами позволяет разработать новые катализаторы с повышенной активностью и селективностью [16]. Сочетание текстурных и кислотно-основных свойств носителя с окислительно-восстановительными свойствами

оксида ванадия приводит к образованию бифункциональных катализаторов. Каталитические свойства оксида ванадия зависят от его структуры, содержания ванадия, координации и окружения ванадиевых частиц и свойств носителя [13, 16]. Известно, что в реакции окислительного дегидрирования пропана в пропилен изолированные частицы VO_x (монованадаты) более активны, чем другие виды ванадия, такие как полимерные частицы (поливанадаты) и массивный оксид ванадия [11, 13, 15].

HZSM-5, типичный цеолит типа MFI, благодаря трехмерной структуре с микропорами и большой удельной поверхностью является перспективным носителем для получения пропилена [17, 18]. Например, в работах [19, 20] сообщается об окислительном дегидрировании пропана в пропилен на Fe-содержащем HZSM-5 с высоким выходом пропилена. Однако, несмотря на эти работы, о применении HZSM-5 в реакции окислительного дегидрирования пропана в пропилен известно мало.

С другой стороны, из-за сложной природы катализаторов и неустановленного механизма реакции окислительного дегидрирования пропана в пропилен, более целесообразна разработка таких процессов с использованием эмпирических моделей. Статистический расчет экспериментов обычно используется для получения максимально возможного количества информации о системе с наименьшим количеством экспериментов в исследуемых областях. Возможности применения метода планирования эксперимента при обработке данных особенно высоки в случае нелинейных и сложных систем, поскольку применение этого метода может быть расширено при наличии набора экспериментальных данных без знания реальных физических и химических законов, регулирующих систему [21].

В настоящей работе для окислительного дегидрирования пропана в пропилен использовали ванадиевые катализаторы, нанесенные на нано-HZSM-5 с варьированием содержания ванадия. Для исследования влияния концентрации ванадия, температуры и отношения кислорода к пропану на процесс ОДП использовали метод полнофакторного планирования эксперимента в сочетании с исследованием поверхности отклика.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора. В качестве носителя использовали HZSM-5 фирмы ZEOCHEM с удельной поверхностью $332 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и соотношением $\text{Si}/\text{Al} = 50$. Ванадийсодержащие катализаторы на

основе нано-HZSM-5 готовили методом пропитки по влагеомкости.

Расчетное количество метаванадата аммония (Merck) и щавелевой кислоты (Merck) смешивали с деионизированной водой. Полученную смесь перемешивали при 70°C с получением оксалата ванадия. Перемешивание при 70°C продолжали до полного удаления растворителя. Затем полученный продукт сушили при 120°C в течение ночи. Для приготовления ванадийсодержащих нано-HZSM-5 катализаторов расчетное количество оксалата ванадия смешивали с деионизированной водой, объем которой был равен общему объему пор носителя. Для обеспечения равномерного нагрева смесь выдерживали на водяной бане при 70°C . После тщательного смешивания воды и оксалата ванадия к раствору добавляли носитель. Содержание ванадия варьировали в диапазоне 2–10 мас.% в соответствии со значениями метода планирования эксперимента. Через час полученную смесь сушили в печи при 110°C в течение ночи. На следующей стадии полученный продукт прокалывали в течение 5 ч при 600°C на воздухе. Прокаленный образец измельчали и просеивали через сита с выделением фракции 60–100 меш для проверки каталитической активности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика катализаторов. Спектры диффузного отражения в УФ- и видимой области ванадийсодержащего нанокристаллического цеолита HZSM-5 и оксалата ванадия в качестве стандартного соединения, содержащего ванадий(IV) и ванадий(V), были зарегистрированы в интервале от 200 до 900 нм для определения координационного окружения ванадия. Полученные результаты представлены на рис. 1. На спектрах всех цеолитов, модифицированных ванадием, наблюдались три полосы с максимумами поглощения при 250, 320 и 490 нм. Максимум поглощения при 250 нм относится к изолированным мономерным тетраэдрическим VO_x , тогда как полоса с максимумом при 320 нм характерна для полимерных V–O–V [15]. Согласно литературе, полосы между 200 и 400 нм могут быть отнесены к переносу заряда от кислорода к тетраэдрическому V^{+5} [22, 23]. С другой стороны, полоса при 450 нм указывает на образование микрокристаллического V_2O_5 в результате дальнейшей полимеризации ванадиевых частиц [24]. Интенсивность этой полосы возрастает при увеличении содержания ванадия и смещается в направлении больших длин волн, что указывает на большую степень полимеризации ванадия при повышении концентрации [13, 24]. Кроме того, в спектре оксалата ванадия наблюдаются две дополнительные полосы при 590 и 790 нм,

связанные с $d-d$ -переходами V^{+4} [22, 25]. Явное отсутствие полос поглощения, связанных с $d-d$ -переходами, характерными для V^{+4} в спектрах образцов $VO_x/HZSM-5$, указывает на то, что в ходе синтеза весь ванадий окисляется до степени окисления (+5). Стоит отметить, что аналогичное распределение ванадия ранее наблюдалось для ванадиевых катализаторов, нанесенных на SBA-15 [13, 22], MCM-41 [24] и SiO_2 [15].

Лазерная КР-спектроскопия является еще одним мощным методом для исследования молекулярных структур, образуемых атомами ванадия на поверхности катализатора, как показано на рис. 2. На всех спектрах присутствуют две полосы при 460 и 810 cm^{-1} , которые относятся к структуре MFI [26]. Интенсивность этих колебательных полос уменьшается с увеличением содержания ванадия. Это уменьшение может быть частично связано с возмущением колебаний MFI в присутствии внекаркасных частиц ванадия. Также на спектрах катализаторов присутствуют полосы комбинационного рассеяния при 487, 520, 567, 697, 927, 993 и 1031 cm^{-1} , которые относятся к колебаниям, связанным с присутствием ванадиевых частиц [10, 14]. Полоса комбинационного рассеяния около 1031 cm^{-1} относится к валентным колебаниям связи $V=O$ в изолированных мононафатных поверхностных частицах, тогда как полоса около 927 cm^{-1} обусловлена валентными колебаниями $V-O-V$ полимерных ванадиевых частиц [14, 16, 27]. Остальные полосы в областях 487, 520, 567, 697 и 993 cm^{-1} относятся к кристаллическому V_2O_5 на поверхности цеолита [14, 28, 29]. Видно, что доля массивного V_2O_5 для мономерных и полимерных частиц растет с увеличением содержания ванадия. При этом образуются двумерные поливанадатные формы, которые соединяются с соседними поверхностными частицами VO_x , что приводит к обра-

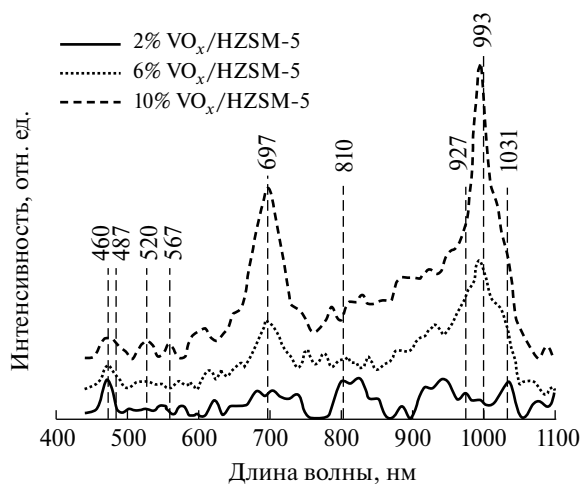


Рис. 2. КР-спектры образцов катализаторов.

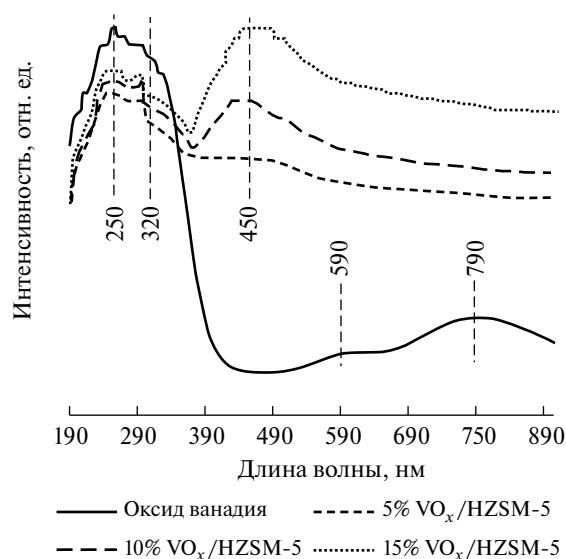


Рис. 1. Спектры образцов катализаторов в УФ и видимой области.

зованию связей $V-O-V$. При дальнейшем увеличении содержания ванадия образуются трехмерные структуры, реагирующие с поливанадатными структурами и частицами VO_x с образованием массивных кристаллов V_2O_5 [10].

Для изучения способности катализаторов к восстановлению было проведено ТПВ. Полученные результаты представлены на рис. 3.

Как видно, в спектре массивного V_2O_5 выше 700 °С наблюдается множество пиков, которые относятся к промежуточным оксидам на пути превращения V_2O_5 в V_2O_3 в соответствии со следующей схемой [30, 31]: $V_2O_5 \rightarrow V_6O_{13} \rightarrow V_2O_4 \rightarrow V_2O_3$.

В случае нанесенных катализаторов на основе ванадия пики, связанные с восстановлением

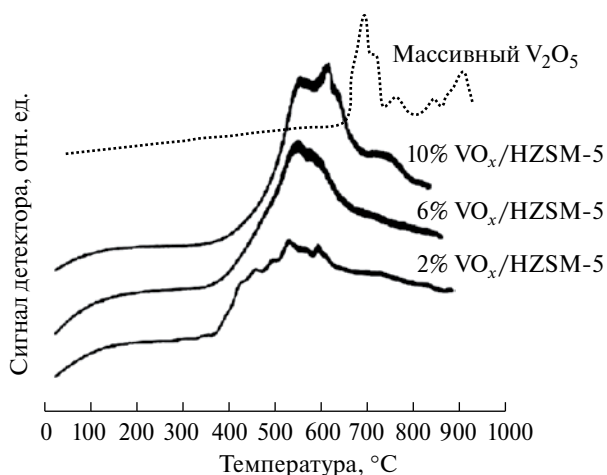


Рис. 3. ТПВ-спектры образцов катализаторов.

Таблица 1. Расчетная матрица с экспериментальными значениями конверсии, селективности по пропилену и этилену

№ опыта	Факторы			Конверсия	Селективность, %	
	температура, °С	отношение кислорода к пропану	содержание ванадия, мас. %		пропилен	этилен
1	500	0.5	2	4.15	81.79	12.15
2	500	1.0	2	4.23	79.9	13.03
3	500	1.5	2	4.32	79.44	13.67
4	500	0.5	6	2.33	89.67	6.44
5	500	1.0	6	2.6	88.45	7.16
6	500	1.5	6	2.67	87.74	7.47
7	500	0.5	10	1.26	91.37	3.27
8	500	1.0	10	1.8	91.61	4.27
9	500	1.5	10	1.87	90.77	4.59
10	550	0.5	2	7.98	74.96	15.52
11	550	1.0	2	9.33	71.16	20.72
12	550	1.5	2	8.18	70.83	20.33
13	550	0.5	6	7.08	78.93	15.74
14	550	1.0	6	6.8	72.93	20.57
15	550	1.5	6	6.14	72	21.22
16	550	0.5	10	4.63	84.82	10.69
17	550	1.0	10	5.19	79.3	14.42
18	550	1.5	10	4.46	78.04	14.51
19	600	0.5	2	38.92	47.81	32.71
20	600	1.0	2	23.66	56.98	29.2
21	600	1.5	2	17.83	58.77	29.2
22	600	0.5	6	36.86	52.65	22.36
23	600	1.0	6	18.1	58.09	28.96
24	600	1.5	6	15.85	57.55	31.32
25	600	0.5	10	30.06	65.2	22.36
26	600	1.0	10	22.9	55.12	31.45
27	600	1.5	10	18.12	54.86	28.93

водородом, значительно сдвигаются в область более низких температур. Такое увеличение способности катализаторов к восстановлению по сравнению с V_2O_5 объясняется образованием мономерных и полимерных поверхностных частиц VO_x на носителе.

По аналогии с предыдущими выводами о способности содержащих оксиды ванадия материалов к восстановлению [13, 32, 33], пики при температурах ниже $540\text{ }^\circ\text{C}$, вероятно, свидетельствуют о восстановлении высокодисперсных мономерных оксидов ванадия. Для всех нанесенных катализаторов основной пик поглощения водорода на ТПВ-спектрах находится в области $540\text{--}590\text{ }^\circ\text{C}$ и относится к полимерным фрагментам. Этот пик смещается в область более высоких температур

с увеличением содержания ванадия, что может свидетельствовать о дальнейшей полимеризации ванадия [16], что подтверждается результатами спектроскопии КР, в УФ- и видимой областях. Пики на спектре образца $10\% VO_x/HZSM-5$ при температуре выше $600\text{ }^\circ\text{C}$ связаны с восстановлением поверхностных частиц, подобных массивным V_2O_5 . Интересно отметить, что методом ТПВ эти пики зарегистрированы только для образца $10\% VO_x/HZSM-5$, тогда как на спектрах КР, в УФ- и видимой областях характеристические полосы кристаллитов V_2O_5 присутствуют и для образца $6\% VO_x/HZSM-5$.

Результаты катализа и анализ данных. В табл. 1 представлена матрица планирования, полученная методом полнофакторного эксперимента,

Таблица 2. Дисперсионный анализ для всех откликов

Фактор	Конверсия		Селективность по пропилену, %		Селективность по этилену, %	
	<i>F</i>	<i>p</i>	<i>F</i>	<i>p</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
Свободный член	37.09	< 0.0001	48.11	< 0.0001	42.90	< 0.0001
А	244.99	< 0.0001	387.65	< 0.0001	338.98	< 0.0001
В	18.28	0.0005	1.53	0.2328	8.97	0.0081
С	5.06	0.0381	24.96	0.0001	26.99	< 0.0001
АВ	28.79	< 0.0001	0.84	0.3724	0.99	0.3330
АС	0.023	0.8812	3.42	0.0818	5.03	0.0385
ВС	0.80	0.3823	3.83	0.0671	1.18	0.2923
А ²	34.42	< 0.0001	10.54	0.0047	1.48	0.2406
В ²	1.16	0.2965	0.18	0.6795	2.44	0.1370
С ²	0.30	0.5884	0.019	0.8929	7.080E-003	0.9339

F – коэффициент уравнения регрессии, *p* – уровень статистической значимости.

и соответствующие экспериментальные значения конверсии и селективности по пропилену и этилену. Для количественной оценки факторов и их влияния на конверсию и селективность по пропилену и этилену применялся дисперсионный анализ (ANOVA), полученные результаты приведены в табл. 2.

В соответствии с результатами дисперсионного анализа для конверсии пропана значения $F = 37.09$ и $p < 0.0001$ свидетельствуют, что модель является статистически значимой. Кроме того, факторы А, В, С, и комбинации АВ и А² со значениями меньше 0.05 оказывают статистически значимое воздействие на конверсию пропана. С другой стороны, значения $F = 48.11$ и $p < 0.0001$ для селективности по пропилену показывают, что модель является значимой и может надлежащим образом описать зависимость между селективностью по пропилену

и такими независимыми переменными как температура, отношение кислорода к пропану и содержание ванадия. Из табл. 2 видно, что коэффициенты А и С и комбинация А² и $p < 0.05$ оказывают статистически значимое влияние на селективность по пропилену. Из результатов дисперсионного анализа для селективности по этилену было обнаружено, что модель для селективности по этилену является значимой при $F = 42.90$ и $p < 0.0001$. В этом случае факторы А, В, С и комбинация АС являются статистически значимыми условиями модели.

Квадратные уравнения для конверсии пропана, селективности по пропилену и этилену в зависимости от реальных параметров процесса, полученные после суммирования возможных значений параметров процесса и результатов ANOVA, представлены следующим образом:

$$\begin{aligned} \text{Conversion} = & +659.10181 - 2.72093 \times X_A + 82.40056 \times X_B - 0.92111 \times X_C - 0.18387 \times X_A \times X_B \\ & - 6.5 \times 10^{-4} \times X_A \times X_C + 0.38417 \times X_B \times X_C + 2.84333 \times 10^{-3} \times X_A^2 + 5.22000 \times X_B^2 + 0.041771 \times X_C^2 \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{Propylene selectivity (\%)} = & -299.97338 + 1.62453 \times X_A - 19.92556 \times X_B + 6.83917 \times X_C + 0.034667 \times X_A \times X_B \\ & - 8.75000 \times 10^{-3} \times X_A \times X_C - 0.92500 \times X_B \times X_C - 1.73711 \times 10^{-3} \times X_A^2 + 2.24889 \times X_B^2 - 0.011424 \times X_C^2 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{Ethylene selectivity (\%)} = & +84.46106 - 0.38389 \times X_A - 1.79528 \times X_B - 5.23757 \times X_C + 0.027167 \times X_A \times X_B \\ & + 7.64583 \times 10^{-3} \times X_A \times X_C + 0.37042 \times X_B \times X_C + 4.68889 \times 10^{-4} \times X_A^2 - 6.01778 \times X_B^2 - 5.06944 \times 10^{-3} \times X_C^2 \end{aligned} \quad (3)$$

где X_A , X_B и X_C – температура, отношение кислорода к пропану и содержание ванадия, соответственно. Коэффициенты детерминации (R^2) составили

0.951, 0.962 и 0.957 для уравнений (1)–(3), соответственно. Эти значения указывают на высокую точность соответствия с экспериментальными

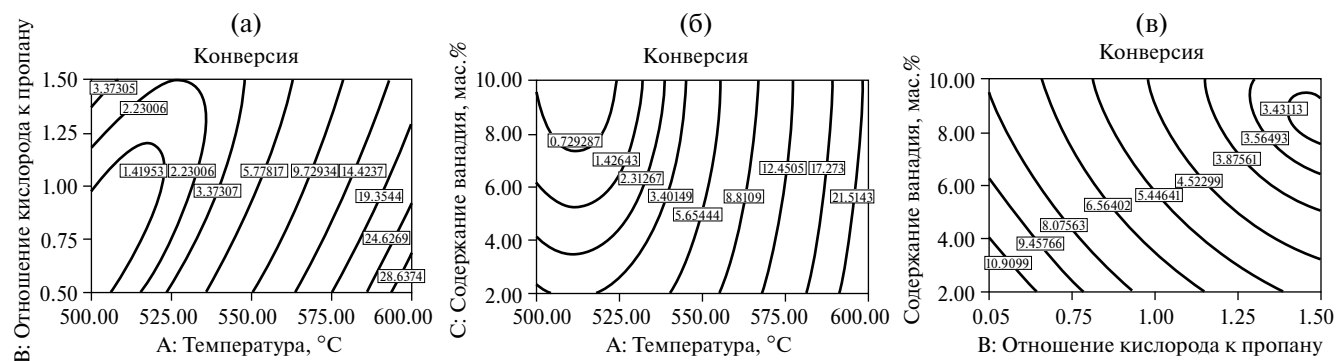


Рис. 4. Контурные диаграммы отклика поверхности для конверсии в зависимости от температуры и отношения кислорода к пропану (а), температуры и содержания ванадия (б) и отношения кислорода к пропану и содержания ванадия (в).

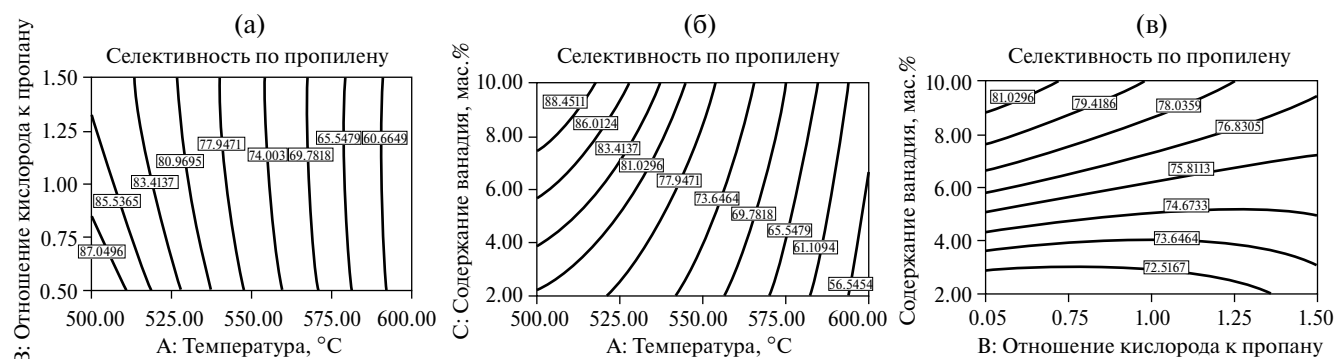


Рис. 5. Контурные диаграммы отклика поверхности для селективности по пропилену в зависимости от температуры и отношения кислорода к пропану (а), температуры и содержания ванадия (б) и отношения кислорода к пропану и содержания ванадия (в).

данными по температуре, отношению кислорода к пропану и содержанию ванадия.

Диаграммы поверхности отклика (контурные диаграммы). Контурные диаграммы являются графическими представлениями соответствующих моделей и облегчают сравнение зависимости поверхности отклика на изменяющиеся показатели процесса. Контурные диаграммы, полученные из уравнений (1)–(3) для конверсии, селективности по пропилену и этилену в зависимости от температуры, отношения кислорода к пропану и содержания ванадия представлены на рис. 4–6. Эти диаграммы показывают влияние двух факторов на отклик на центральном уровне третьего фактора. На рис. 4а видно, что при низких отношениях концентраций кислорода и пропана конверсия возрастает с увеличением температуры, а при высоких отношениях конверсия сначала уменьшается, а затем увеличивается с повышением температуры. Согласно рис. 4б конверсия не сильно изменяется с ростом температуры при высокой концентрации ванадия, тогда как при низком его

содержании повышение температуры приводит к монотонному увеличению конверсии. Влияние отношения кислорода к пропану на конверсию приведено на рис. 4а и в. Согласно контурной диаграмме на рис. 4а, конверсия при низких температурах возрастает с увеличением этого отношения, но уменьшается при высоких температурах. С другой стороны, увеличение отношения кислорода к пропану приводит к падению конверсии на центральном уровне температуры, как показано на рис. 4в. Из рис. 4б и в видно, что конверсия падает с увеличением содержания ванадия, при этом, как показано на рис. 4б, это падение более значительно при более низких температурах. Таким образом, показано, что комбинации АВ и АС более значимы при пониженных температурах.

Согласно рис. 5а и б селективность по пропилену значительно снижается при повышении температуры. Такая же тенденция наблюдается при увеличении отношения кислорода к пропану рис. 5а и в, однако увеличение содержания ванадия приводит к увеличению селективности по пропилену,

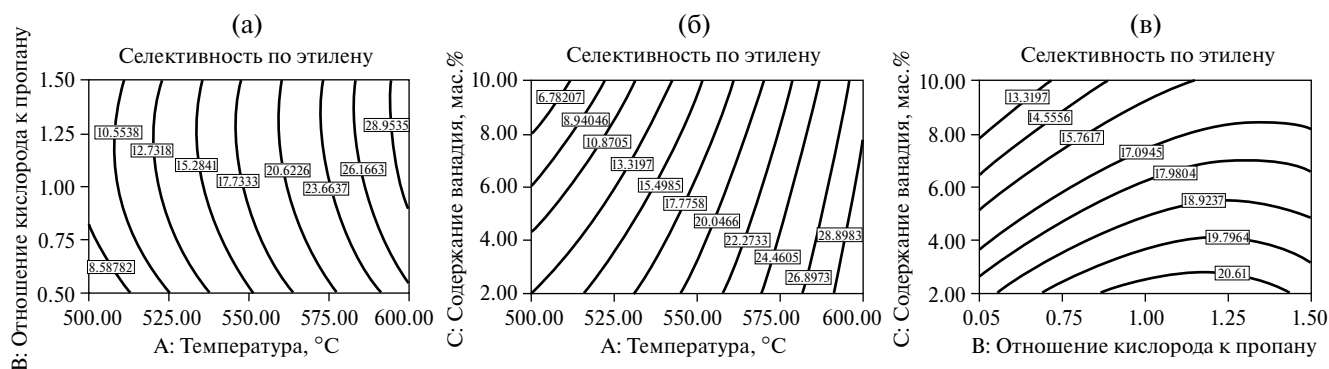


Рис. 6. Контурные диаграммы отклика поверхности для селективности по этилену в зависимости от температуры и отношения кислорода к пропану (а), температуры и содержания ванадия (б) и отношения кислорода к пропану и содержания ванадия (в).

как видно на рис. 5б и в. Однако влияние температуры на селективность по пропилену сильнее, чем других параметров. Кроме того, влияние содержания ванадия и отношения кислорода к пропану на селективность по пропилену значительнее при пониженных температурах.

Селективность по этилену значительно возрастает с повышением температуры, как показано на рис. 6. Можно также отметить, что увеличение отношения кислорода к пропану (рис. 6а и в) и уменьшение содержания ванадия (рис. 6б и в) приводят к увеличению селективности по этилену. Однако, влияние температуры на селективность по этилену намного выше, чем влияние отношения кислорода к пропану и содержания ванадия.

Как правило, параметром, оказывающим наибольшее влияние на конверсию и селективность по пропилену и этилену, является температура, тогда как отношение кислорода к пропану и содержание ванадия слабее влияют на выбранные отклики. Согласно табл. 2, значение коэффициентов уравнений регрессии для конверсии, селективности по пропилену и этилену составляли 244.99, 387.65 и 338.98 соответственно. Эти значения намного выше, чем значения соответствующих коэффициентов для отношения кислорода к пропану и содержания ванадия, что хорошо иллюстрирует рис. 4–6. Например, на рис. 4б видно, что максимальное изменение конверсии с увеличением температуры находится в диапазоне 0.72–21.51%, в то время как изменение конверсии пропана с увеличением содержания ванадия находится в пределах от 3.40 до 0.72%.

Для объяснения каталитических свойств нанесенных ванадиевых катализаторов следует рассмотреть два активных центра: частицы VO_x и кислотные центры. С помощью спектроскопии в УФ- и видимой областях и КР-спектроскопии установлено, что на поверхности HZSM-5 с низким

содержанием ванадия преобладают изолированные частицы VO_x . С увеличением содержания ванадия структура изменяется на полимерную, и, наконец, при высоком содержании ванадия образуется значительное количество массивного V_2O_5 . Считается, что изолированные тетраэдрические частицы более активны в окислительном дегидрировании пропана, чем поливанадатные частицы и массивный V_2O_5 [10, 13, 16, 24, 28]. Изолированные частицы легче восстановить, чем полимерные поверхностные VO_x и массивный V_2O_5 . С помощью метода ТПВ установлено, что способность к восстановлению снижается в ряду: изолированные $\text{VO}_x >$ полимерные $\text{VO}_x >$ массивный V_2O_5 . Предыдущие исследования показали, что конверсия пропана возрастает за счет увеличения скорости восстановления ванадиевого катализатора водородом [34]. В связи с этим логично сделать вывод, что снижение концентрации активных изолированных частиц и легкости восстановления ванадиевых нанесенных катализаторов с увеличением содержания ванадия может быть одной из причин снижения конверсии пропана.

Еще одним важным фактором, оказывающим значительное влияние на конверсию и селективность катализаторов окислительного дегидрирования пропана, является кислотность. Существует мнение, что повышение кислотности катализаторов увеличивает время контакта интермедиатов с поверхностью катализатора, что, соответственно, приводит к увеличению конверсии [10, 16, 25]. Тем не менее, поскольку алкены, такие как пропилен, являются электронодонорными молекулами и, таким образом, более активными, чем алканы, сильнее взаимодействуют с носителем и становятся преобладающими акцепторами протонов по мере увеличения кислотных центров [16, 35]. Данный эффект может способствовать превращению пропилен в алканы и нежелательные продукты глубокого

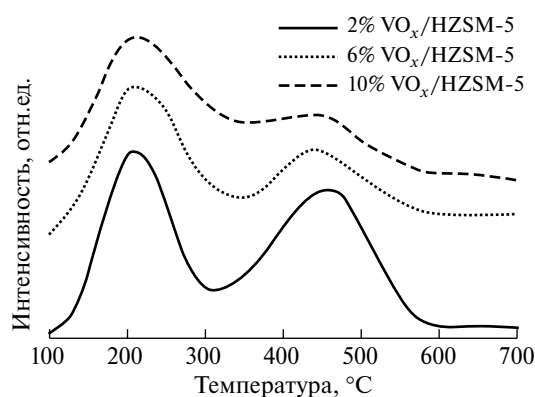


Рис. 7. NH_3 -TPD спектры образцов катализаторов.

окисления (CO_x) за счет побочных реакций, таких как крекинг, олигомеризация и глубокое окисление. Таким образом, можно полагать, что уменьшение количества кислотных центров, присутствующих на поверхности HZSM-5 за счет увеличения содержания ванадия (рис. 7), ингибирует протекание побочных реакций и, соответственно, увеличивает селективность по пропилену и снижает селективность по алканам и CO_x .

Существует мнение, что для нейтральных и основных носителей, таких как Al_2O_3 , MCM-41, диоксид кремния и смешанные оксидные катализаторы, изолированные или диспергированные тетраэдрические ванадиевые частицы являются более активными и селективными, чем все другие виды ванадия при окислительном дегидрировании пропана [10, 13, 15, 16, 25, 36]. Однако, использование кислотного носителя HZSM-5, несмотря на большее количество изолированных частиц ванадия по сравнению с другими видами носителей в образцах с меньшим количеством ванадия, приводит к более высокой конверсии пропана и снижению селективности по пропилену с увеличением доли изолированных ванадиевых частиц по сравнению с другими за счет снижения концентрации ванадия. Можно сделать вывод, что на снижение селективности по пропилену увеличение кислотности оказывает большее влияние, чем наличие изолированных частиц ванадия. На рис. 4а и 5а видно, что в области низких температур конверсия и селективность по пропилену сильно зависят от отношения кислорода к пропану. При температуре менее 525°C наблюдается увеличение конверсии, при этом селективность по пропилену снижается, тогда как при температуре выше 525°C конверсия и селективность по пропану уменьшались с увеличением отношения кислорода к пропану.

На основании полученных результатов можно заключить, что в процессе реализуется два разных механизма: окислительное дегидрирование,

преобладающее при низких температурах, и крекинг, который становится значительным при высоких температурах. Увеличение отношения кислорода к пропану при низких температурах повышает скорость полного окисления, что, соответственно, увеличивает конверсию. С другой стороны, при высоких температурах более интенсивно протекает крекинг и увеличение отношения кислорода к пропану приводит к уменьшению конверсии, поскольку более высокое отношение кислорода к пропану приводит к снижению доступности активных каталитических центров [37]. Следует отметить, что скорость подачи сырья (кислород + пропан + азот) является постоянной. Кроме того, наблюдается стойкое снижение селективности по пропилену с одновременным увеличением селективности по этилену с повышением температуры. Эти данные показывают, что пропилен является первичным продуктом окислительного дегидрирования пропана, тогда как этилен является вторичным продуктом крекинга пропана и пропилена.

Таким образом, исследовано влияние температуры, отношения кислорода к пропану и содержания ванадия, нанесенного на нано-HZSM-5, на процесс окислительного дегидрирования пропана с использованием метода полнофакторного планирования эксперимента. С помощью ИК-Фурье, КР-спектроскопии и спектроскопии в УФ- и видимой областях установлено, что при низком содержании ванадия на поверхности HZSM-5 преобладают изолированные частицы VO_x (монованадаты), а при высоком содержании ванадия — полимерные VO_x . Кроме того, в образце с высоким содержанием ванадия образуется значительное количество массивного V_2O_5 . Согласно результатам дисперсионного анализа наиболее значимым фактором в отношении конверсии, селективности по пропилену и этилену является температура. При низких температурах наблюдалась высокая селективность по пропилену за счет окислительного дегидрирования, тогда как при высоких температурах интенсифицировался процесс крекинга, что приводило к увеличению селективности по этилену из-за крекинга пропана и пропилена. Реализация двух различных механизмов приводит к тому, что влияние отношения кислорода к пропану на конверсию при низких и высоких температурах имеет противоположную направленность. Показано, что химическое состояние частиц ванадия, их способность к восстановлению и кислотность катализатора являются факторами, влияющими на конверсию и селективность по пропилену и этилену.

Авторы благодарят за финансовую поддержку Центр химического машиностроения Университета Тарбиат Модарес.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ren Y., Wang J., Hua W., Yue Y., Gao Z. // J. Ind. Eng. Chem. 2012. V. 18. № 2. P. 731.
2. Sadrameli S.M. // Fuel. 2016. V. 173. P. 285.
3. Varzaneh A.Z., Towfighi J., Mohamadizadeh A. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2014. V. 107. P. 165.
4. Varzaneh A.Z., Towfighi J., Sahebdehghar S. // Micropor. Mesopor. Mater. 2016. V. 236. P. 1.
5. Lee J., Hong U.G., Hwang S., Youn M.H., Song I.K. // Fuel Process. Technol. 2013. V. 109. P. 189.
6. Varzaneh A.Z., Kootenaei A.H.S., Towfighi J., Mohamadizadeh A. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2013. V. 102. P. 144.
7. Lee M.-H., Nagaraja B.M., Lee K.Y., Jung K.-D. // Catal. Today. 2014. V. 232. P. 53.
8. Varzaneh A.Z., Towfighi J., Sahebdehghar S., Bahrami H. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2016. V. 121. P. 11.
9. Wu Y., He Y., Chen T., Weng W., Wan H. // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. № 14. P. 5220.
10. Al-Ghamdi S.A., de Lasa H.I. // Fuel. 2014. V. 128. P. 120.
11. Ascoop I., Galvita V.V., Alexopoulos K., Reyniers M.-F., Van Der Voort P., Bliznuk V., Marin G.B. // J. Catal. 2016. V. 335. P. 1.
12. Putra M.D., Al-Zahrani S.M., Abasaed A.E. // J. Ind. Eng. Chem. 2012. V. 18. № 3. P. 1153.
13. Liu, Y.-M., Cao Y., Yi N., Feng W.-L., Dai W.-L., Yan S.-R., He H.-Y., Fan K.-N. // J. Catal. 2004. V. 224. № 2. P. 417.
14. Routray K., Reddy K.R.S.K., Deo G. // Appl. Catal. A General. 2004. V. 265. № 1. P. 103.
15. Zhang H., Cao S., Zou Y., Wang Y.-M., Zhou X., Shen Y., Zheng X. // Catal. Commun. 2014. V. 45. P. 158.
16. Bulánek R., Kalužová A., Setnička M., Zúkal A., Čičmanec P., Mayerová J. // Catal. Today. 201. V. 179. № 1. P. 149.
17. Sazama P., Wichterlova B., Dedecek J., Tvaruzkova Z., Musilova Z., Palumbo L., Sklenak S., Gonsiorova O. // Micropor. Mesopor. Mater. 2011. V. 143. № 1. P. 87.
18. Zhang Y., Zhou Y., Huang L., Zhou S., Sheng X. Wang Q., Zhang C. // Chem. Eng. J. 2015. V. 270. P. 352.
19. Sazama P., Sathu N.K., Tabor E., Wichterlová B., Sklenák Š., Sobalík Z. // J. Catal. 2013. V. 299. P. 188.
20. Wu G., Hei F., Zhang N., Guan N., Li L., Grünert W. // Appl. Catal. A General. 2013. V. 468. P. 230.
21. Keyvanloo K., Towfighi J., Sadrameli S.M., Mohamadizadeh A. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2010. V. 87. № 2. P. 224.
22. Čapek L., Adam J., Grygar T., Bulánek R., Vradman L., Košová-Kučerová G., Čičmanec P., Knotek P. // Appl. Catal. A General. 2008. V. 342. № 1–2. P. 99.
23. Larrubia M.A., Busca G. // Mater. Chem. Phys. 2001. V. 72. № 3. P. 337.
24. Solsona B., Blasco T., López Nieto J.M., Peña M.L., Rey F., Vidal-Moya A. // J. Catal. 2001. V. 203. № 2. P. 443.
25. Chen S., Ma F., Xu A., Wang L., Chen F., Lu W. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 289. P. 316.
26. Koekkoek A.J.J., Xin H., Yang Q., Li C., Hensen E.J.M. // Micropor. Mesopor. Mater. 2011. V. 145. № 1–3. P. 172.
27. Wachs I.E., Weckhuysen B.M. // Appl. Catal. A General. 1997. V. 157. № 1–2. P. 67.
28. Blasco T., Galli A., López Nieto J.M., Trifiró F. // J. Catal. 1997. V. 169. № 1. P. 203.
29. Zhao B.Y., Xu X.P., Ma H.R., Sun D.H., Gao J.M. // Catal. Lett. 1997. V. 45. № 3–4. P. 237.
30. Besselmann S., Freitag C., Hinrichsen O., Muhler M. // PCCP. 2001. V. 3. № 21. P. 4633.
31. Botto I.L., Vassallo M.B., Baran E.J., Minelli G. // Mater. Chem. Phys. 1997. V. 50. № 3. P. 267.
32. Fornés V., López C., López H.H., Martínez A. // Appl. Catal. A General. 2003. V. 249. № 2. P. 345.
33. Wang X., Zhou G., Chen Z., Jiang W., Zhou H. // Micropor. Mesopor. Mater. 2016. V. 223. P. 261.
34. Lemonidou A.A., Nalbandian L., Vasalos I.A. // Catal. Today. 2000. V. 61. № 1–4. P. 333.
35. Varzaneh A.Z., Towfighi J., Kootenaei A.H.S., Mohamadizadeh A. // Reaction Kinetics., Mech. Catal. 2015. V. 115. № 2. P. 719.
36. Pieck C.L., Bañares M.A., Fierro J.L.G. // J. Catal. 2004. V. 224. № 1. P. 1.
37. Klose F., Joshi M., Hamel C., Seidel-Morgenstern A. // Appl. Catal. A General. 2004. V. 260. № 1. P. 101.