

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 542.973:541

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТАНА В ПРИСУТСТВИИ CO₂
НА КАТАЛИЗАТОРАХ CrO_x/SiO₂

© 2021 г. А. Н. Иващенко^{a,b}, М. А. Тедеева^{a,*}, К. Е. Картавова^a,
Т. Р. Аймалетдинов^a, П. В. Прибытков^{a,c}, А. Л. Кустов^{a,c,**}

^a Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Химический факультет, 119991, Москва, Россия

^b Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, Москва, Россия

^c Российская академия наук, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского, 119991, Москва, Россия

*e-mail: maritedeeva@mail.ru

**e-mail: kyst@list.ru

Поступила в редакцию 11.05.2021 г.

После доработки 11.05.2021 г.

Принята к публикации 14.05.2021 г.

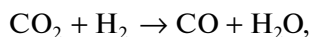
Окислительное дегидрирование этана в присутствии CO₂ исследовано на хромоксидных каталитических системах нанесенных на SiO₂ с различными текстурными характеристиками. Установлено, что наибольшую активность проявляют образцы, нанесенные на SiO₂ с высокой удельной площадью поверхности. На катализаторе 5%CrO_x/SiO₂ селективность по этилену составила около 80% при конверсии этана около 50%. Результаты физико-химического анализа показали, что активность катализатора зависит от содержания частиц Cr(VI), образование которых зависит от природы носителя.

Ключевые слова: окислительное дегидрирование этана, этилен, силикагель, оксиды хрома, хромоксидные катализаторы, углекислый газ, РФА, УФ-ВИД-спектроскопия диффузного отражения

DOI: 10.31857/S0044453721120104

В настоящее время ключевой проблемой нефтехимической и газохимической промышленности является получение этилена, так как он является исходным сырьем для получения полиэтилена, поливинилхлорида, полистирола, ацетальдегида, уксусной кислоты, этиленгликоля и других ценных химических продуктов. В настоящее время этилен получают пиролизом жидких дистиллятов нефти и низших алканов, при температуре выше 800°C. Основными недостатками данного метода являются большие затраты энергии и быстрая дезактивация катализатора.

Более перспективным методом получения этилена является окислительное дегидрирование этана в присутствии мягкого окислителя, такого как CO₂, который является одним из основных парниковых газов [1–4]. Преимущество данного процесса заключается в том, что CO₂ реагирует с водородом, образующимся при дегидрировании этана, по реакции обратной конверсии водяного пара (RWGS) [5]:



$$\Delta H_{298}^{\circ} = 41 \text{ кДж/моль},$$

что снимает термодинамическое ограничение в виду смещения равновесия в сторону конечных продуктов реакции, приводя к увеличению выхода этилена.

Однако CO₂ является стабильной молекулой ($\Delta G_f = -394 \text{ кДж моль}^{-1}$) с высокой степенью окисления углерода, следовательно, реакции с участием CO₂ должны сочетаться с использованием эффективных катализаторов [6–8]. В литературе существует ряд работ, в которых исследованы каталитические системы с содержанием Cr [9–11], Fe [12, 13], Co [14], Ga [15, 16] и др., нанесенные на SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, цеолиты, а также другие каталитические системы [17–21] в реакции дегидрирования этана в присутствии CO₂. Наиболее перспективными катализаторами дегидрирования этана в присутствии CO₂ являются нанесенные Cr-содержащие каталитические системы. Факторами, влияющими на каталитические свойства Cr-содержащих каталитических систем, считаются: дисперсность оксида хрома, окислительно-восстановительные свойства, валентное состояние частиц хрома, удельная площадь поверхности и кислотность катализатора [22]. Согласно литературным данным, наиболее

активными в реакции дегидрирования этана в присутствии CO_2 являются равномерно диспергированные на носителе частицы Cr^{6+} . Для получения высокодисперсного хрома на поверхности носителя необходимо, чтобы содержание активного компонента на поверхности носителя не превышало монослойное покрытие, что можно достичь на носителях с высокой площадью поверхности. В данном исследовании изучено влияние площади поверхности и концентрации хрома на дисперсность активной фазы, а следовательно, и на активность катализатора в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов

Каталитические системы синтезировали методом пропитки по влагоемкости носителя из водных растворов нитрата хрома. В качестве носителя использовали коммерческие гранулированные силикагели марок: Acros (A), Degussa (D), КСКГ (К). Предварительно формировали фракцию 0.25–0.50 мм и сушили при температуре $T = 100^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха в течение 6 ч. Подготовленный носитель пропитывали водным раствором $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Acros) соответствующей концентрации, затем сушили на воздухе в течение часа при температуре 100°C . Далее образцы прокаливали в потоке воздуха (30 мл/мин) в течение 4 ч при температуре 600°C до полного разложения нитрата хрома, разложение $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ на поверхности SiO_2 исследовано в работе [23].

Таким образом, были получены каталитические системы: (1, 3, 5, 7, 9, 10, 15)%Cr/SiO₂ (A), (3, 5, 7)%Cr/SiO₂ (D), (3, 5, 7)%Cr/SiO₂ (K).

Методы исследования

Удельная площадь поверхности образцов была установлена низкотемпературной адсорбцией азота при температуре 77 K с помощью установки ASAP 2020 Plus фирмы "Micromeritics". Распределение пор по размерам определяли из десорбционной ветви изотермы по методу Баррета, Джойнера и Халленда (ВЖН). Присутствие микропор в образцах контролировали с использованием T-Plot-метода.

Валентные состояния хрома на поверхности носителя исследовали с помощью УФ-ВИД-спектроскопии диффузного отражения на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus с интегрирующей сферой ISR-603. В качестве образца сравнения и разбавителя образцов использовали BaSO_4 . Спектры регистрировали в волновом диапазоне 200–850 нм при комнатной температуре (25°C). Полученные спектры были обработаны с помощью программы UVProbe.

Каталитические испытания

Дегидрирование этана в этилен в присутствии CO_2 проводили в проточной каталитической установке со стальным реактором с внутренним диаметром 4 мм, при атмосферном давлении и в температурном интервале $550\text{--}750^\circ\text{C}$. Навеска катализатора составляла 0.5 г. Смесь этана и углекислого газа подавалась в объемном соотношении 2 : 1, с общим потоком реакционной смеси 30 мл/мин. Объемная скорость газового потока в зависимости от выбранного носителя составляла 2000–4000 ч⁻¹. Анализ продуктов реакции проводили газовым хроматографом Хроматэк-Кристалл 5000 с детекторами по теплопроводности и колонками М ss316 3 м × 2 мм, Hayesep Q 80/100 меш и молекулярными ситами CaA. Содержание продуктов рассчитывали методом абсолютной калибровки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Окислительное дегидрирование этана в этилен в присутствии CO_2 протекает по реакции:



$$\Delta H_{298}^\circ = 178 \text{ кДж/моль}.$$

Побочным продуктом реакции является метан.

Согласно литературным данным, хромовые катализаторы проявляют высокую активность как в окислительном, так и неокислительном дегидрировании низших алканов. Поэтому, для установления влияния катализатора 5%Cr/SiO₂ (A) на выход этилена в окислительном и неокислительном дегидрировании было проведено дегидрирование этана в присутствии и в отсутствие CO_2 . Также для сравнения, была проведена реакция дегидрирования этана в присутствии CO_2 в пустом реакторе и на чистом носителе SiO_2 (A). Результаты каталитических испытаний представлены на рис. 1. Согласно которым, в пустом реакторе и на SiO_2 этилен образуется при температуре выше 700°C , тогда как на катализаторе 5%Cr/SiO₂ (A) этилен образуется уже при 550°C . Следует отметить, что в присутствии CO_2 конверсия этана увеличивается в 1.5 раза, что доказывает участие CO_2 в окислительном дегидрировании этана.

Следующим этапом было определение влияния концентрации хрома в образце на выход этилена. Для этого, в реакции дегидрирования этана в присутствии CO_2 была исследована серия катализаторов с содержанием хрома 1, 3, 5, 7, 9, 10, 15 мас. % нанесенных на SiO_2 (A). По результатам каталитических испытаний, представленным на рис. 2, видно, что для всех образцов с увеличением температуры активность катализатора повышается. Наиболее высокая начальная активность

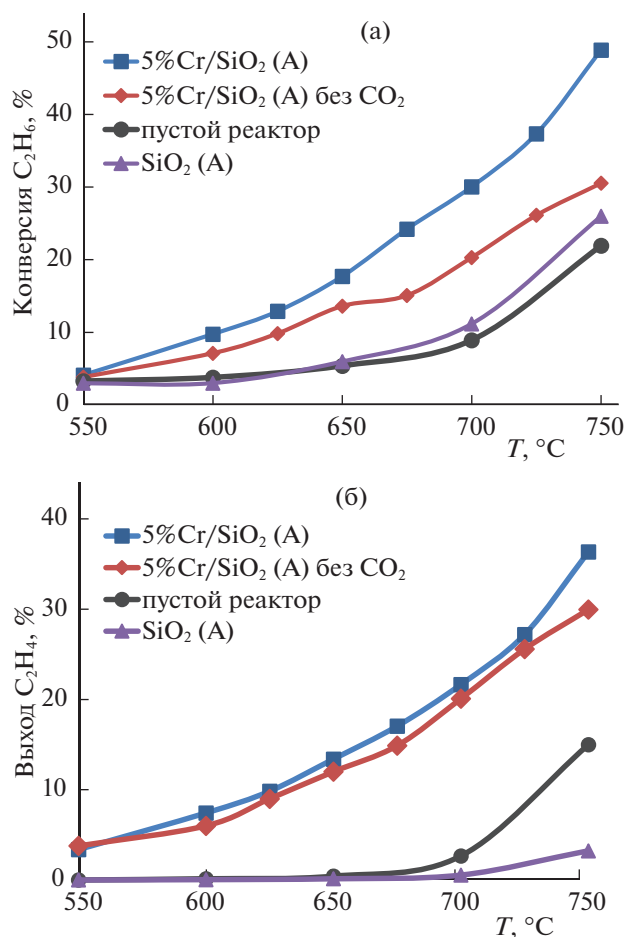


Рис. 1. Конверсия этана (а) и выход этилена (б) в реакции дегидрирования этана в присутствии и в отсутствие CO₂.

наблюдается для каталитических систем 5%Cr/SiO₂ (A) и 10%Cr/SiO₂ (A), что свидетельствует о достижении высокой дисперсности частиц хрома на поверхности носителя при монослойном покрытии с концентрацией хрома 5 мас. %. Дальнейшее увеличение концентрации хрома способствует образованию агломератов оксида хрома на поверхности носителя, в виду этого происходит снижение каталитической активности. Но с увеличением содержания хрома в образцах до 10 мас. % происходит образование активной фазы на поверхности агломератов.

На активность нанесенных хромовых катализаторов значительное влияние оказывает носитель, так как природа и пористая структура носителя оказывают влияние как на распределение оксида хрома, так и на структуру поверхностных форм частиц хрома. Для определения влияния природы носителя на активность катализатора в реакции дегидрирования этана в присутствии CO₂ была синтезирована серия катализаторов, нанесенных на силикагель марок: Acros (A),

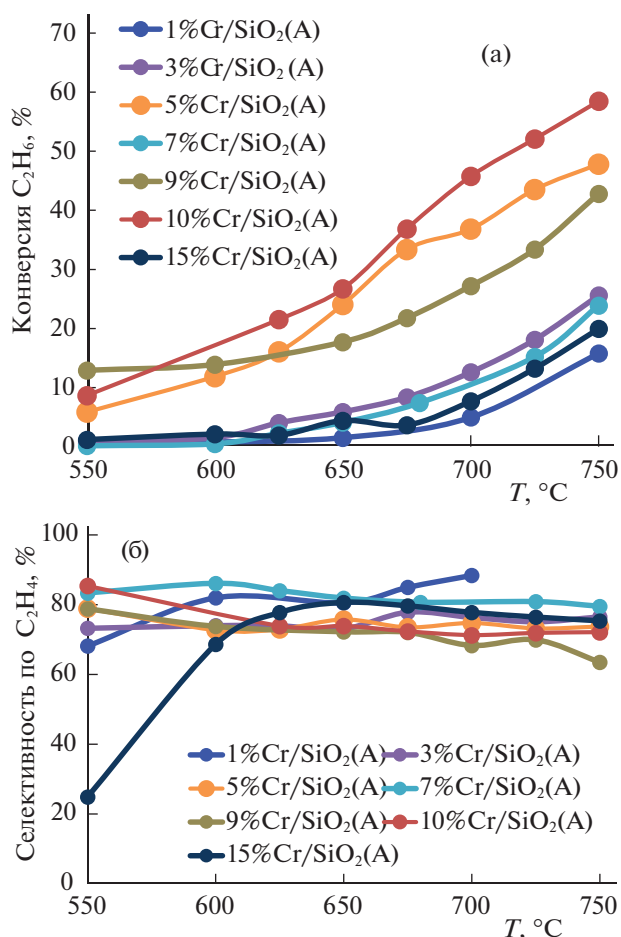


Рис. 2. Зависимости конверсии этана (а) и селективности по этилену (б) от температуры при различном содержании хрома.

КСКГ (K), Degussa (D). Текстульные характеристики носителей и катализаторов на их основе исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота, результаты представлены в таблице 1.

Следует отметить, что носители сильно различаются по удельной площади поверхности, которая уменьшается в ряду: SiO₂ (A) > SiO₂ (K) > SiO₂ (D).

Таблица 1. Текстульные характеристики носителей и катализаторов

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	V_{tot} , см ³ /г	V_{meso} , см ³ /г	V_{micro} , см ³ /г	$D_{\text{пор}}$, нм
SiO ₂ (A)	747	0.43	0.26	0.17	0.9–5
5% Cr/SiO ₂ (A)	557	0.32	0.21	0.11	0.9–5
SiO ₂ (K)	241	0.79	0.78	–	10
5% Cr/SiO ₂ (K)	233	0.76	0.76	–	10
SiO ₂ (D)	181	0.9	0.9	–	27
5% Cr/SiO ₂ (D)	136	0.77	0.77	–	27

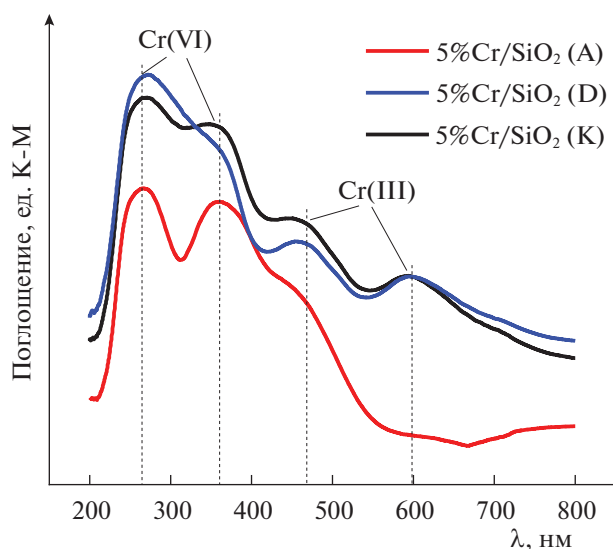


Рис. 3. УФ-ВИД-спектры диффузного отражения катализаторов 5%Cr/SiO₂ (A, D, K).

(D). После нанесения активного компонента наблюдается снижение удельной площади поверхности, особенно для SiO₂ (A), что, вероятно, связано с образованием объемных частиц нанесенного оксида на поверхности носителя и блокировки устьев пор.

Различные валентные состояния хрома на поверхности SiO₂ исследовали с помощью УФ-ВИД-спектроскопии диффузного отражения. На рис. 3 приведены УФ-ВИД-спектры катализаторов 5%Cr/SiO₂ (A, D, K) измеренные в диапазоне 200–700 нм, что позволяет обнаружить ионы Cr⁶⁺ в тетраэдрической и Cr³⁺ в октаэдрической симметрии.

Все образцы демонстрируют две основные полосы поглощения при 270 и 365 нм, и две дополнительные полосы при 460 и 600 нм. Полосы при 270 и 365 нм соответствуют переносу заряда O²⁻ → Cr⁶⁺ для ионов хрома в тетраэдрической координации. Дополнительная полоса при 460 нм ха-

рактерна для дихроматов, и соответствует *d-d*-переходу Cr³⁺ (A_{2g} → T_{1g}) в октаэдрическую симметрию [24, 25]. Присутствие частиц Cr³⁺ в образцах 5%Cr/SiO₂ (D, K) подтверждает появление широкой полосы около 600 нм, которая обусловлена *d-d*-переходами Cr³⁺ (A_{2g} → T_{2g}) в октаэдрической симметрии Cr₂O₃ [24, 25]. Данные УФ-ВИД-спектроскопии свидетельствуют о сосуществовании в образцах как Cr⁶⁺, так и Cr³⁺, различный состав поверхности катализаторов можно наблюдать и по цвету готовых образцов, так как состав поверхности влияет на цвет нанесенного катализатора (рис. 4).

Желтый цвет характерен для монокроматов, оранжевый – для полихроматов, а зеленый и синий цвета появляются из-за присутствия частиц Cr³⁺ и Cr²⁺ соответственно.

Исследование в реакции дегидрирования этана в присутствии CO₂ серии катализаторов (3, 5, 7)%Cr/SiO₂ (A), (3, 5, 7)%Cr/SiO₂ (D), (3, 5, 7)%Cr/SiO₂ (K) показало, что максимум каталитической активности для каждой серии достигается при концентрации хрома в образцах 5 мас. %.

На рис. 5 показаны зависимости конверсии этана и селективности по этилену от температуры на 5% образцах катализаторов.

Наименьшей каталитической активностью обладает образец с меньшей удельной площадью поверхности 5%Cr/SiO₂ (D), возможно из-за низкой площади поверхности образца 5%Cr/SiO₂ (D) образуются более крупные полихроматные частицы, которые менее активны в данном каталитическом процессе. Наиболее высокой каталитической активностью в дегидрировании этана в присутствии CO₂ обладает катализатор 5%Cr/SiO₂ (A), при температуре 650°C конверсия этана составила 24%, селективность по этилену составила 78%. При дальнейшем повышении температуры до 750°C селективность остается постоянной, а конверсия достигает около 50%.



Рис. 4. Свежеприготовленные катализаторы: а – 5%Cr/SiO₂ (A), б – 5%Cr/SiO₂ (D), в – 5%Cr/SiO₂ (K).

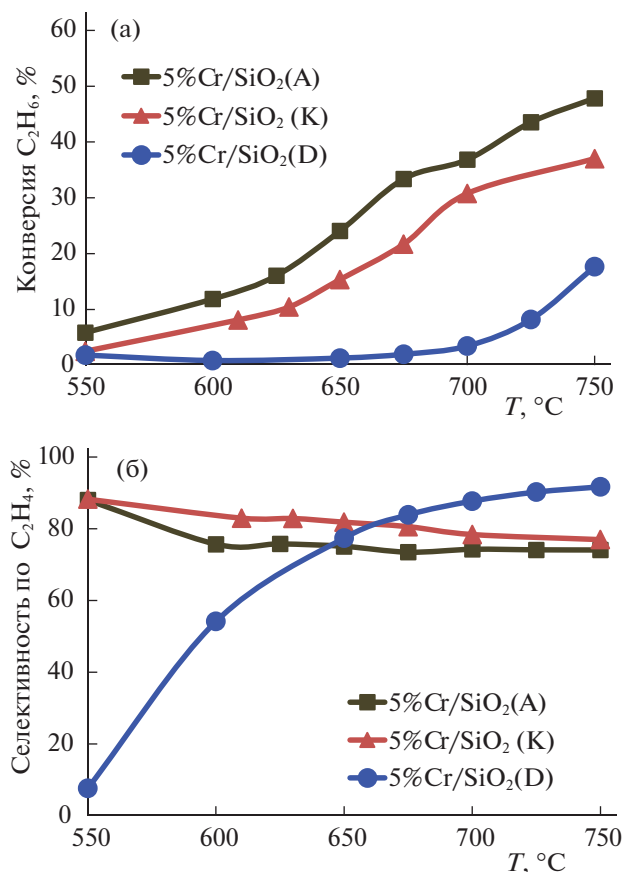


Рис. 5. Зависимости конверсии этана (а) и селективности по этилену (б) от температуры на катализаторах: 5%Cr/SiO₂ (А), 5%Cr/SiO₂ (К), 5%Cr/SiO₂ (D).

Показано, что активность Cr-содержащих катализаторов в реакции дегидрирования этана в присутствии CO₂ зависит от содержания частиц Cr(VI) на поверхности носителя, образование которых зависит от текстурных характеристик носителя. Носители с высокой удельной площадью поверхности обеспечивают высокую дисперсию частиц хрома на поверхности носителя. Максимальная каталитическая активность достигается при концентрации хрома в образцах 5 мас. %. Наиболее высокой каталитической активностью в дегидрировании этана в присутствии CO₂ обладает хромоксидный катализатор нанесенный на SiO₂ (А), обладающий наибольшей площадью поверхности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10106).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ansari M.B., Park S.-E. // *En. Env. Sci.* 2012. V. 5. P. 9419.
2. Baroudi H.A., Awoyomi A., Patchigolla K. et al. // *Appl. En.* 2021. V. 287. P. 116510.
3. Белецкая И.П., Кустов Л.М. // *Успехи химии.* 2010. Т. 79 (6). С. 441.
4. Tursunov O., Kustov L., Tilyabaev Z. // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2017. V. 78. P. 416.
5. Chang J.-S., Vislovskiy V.P., Park M.-S. et al. // *Green Chem.* 2003. V. 5. P. 587.
6. Mukherjee D., Park S.-E., Reddy B.M. // *J. CO2 Utiliz.* 2016. V. 16. P. 301.
7. Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2021. V. 95. P. 55.
8. Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V. et al. // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. P. 195.
9. Deng S., Li H., Li S. et al. // *J. Mol. Catal. A.* 2007. V. 268. P. 169.
10. Wang S., Murata K., Hayakawa T. et al. // *Appl. Catal. A.* 2000. V. 196. P. 1.
11. Jia M., Hong D.-Y., Chang J.-C. et al. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2004. V. 153. P. 339.
12. Mishanin I.I., Bogdan V.I. // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. P. 359.
13. Jeong M.H., Sun J., Han G.Y. et al. // *Appl. Catal. B.* 2020. V. 270. P. 1188873.
14. Koirala R., Buechel R., Pratsinis S.E. et al. // *Appl. Catal. A.* 2016. V. 527. P. 96.
15. Shen Z., Liu J., Xu H. et al. // *Ibid.* 2009. V. 356. P. 148.
16. Mishanin I.I., Zizganova A.I., Bogdan V.I. // *Russ. Chem. Bull.* 2018. V. 67. P. 1031.
17. Kustov L.M., Kucherov A.V., Finashina E.D. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 87. P. 357.
18. Mishanin I.I., Kalenchuk A.N., Maslakov K.I. et al. // *Ibid.* 2016. V. 90. P. 1132.
19. Mishanin I.I., Kalenchuk A.N., Maslakov K.I. et al. // *Kin. Cat.* 2017. V. 58. P. 156.
20. Mishanin I.I., Bogdan V.I. // *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. P. 455.
21. Mishanin I.I., Bogdan V.I. // *Catal. Lett.* 2020.
22. Gaspar A.B., Brito J.L.F., Dieguez L.C. // *J. Mol. Catal. A.* 2003. V. 203. P. 251.
23. Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2018. V. 92. P. 2403.
24. Cheng Y., Zhou L., Xu J. et al. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2016. V. 234. P. 370.
25. Takehira K., Ohishi Y., Shishido T. et al. // *J. Catal.* 2004. V. 224. P. 404.