

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНА И ЭТИЛЕНА НА $V\text{MoTeNbO}$ КАТАЛИЗАТОРАХ

© В. М. Бондарева¹, Е. В. Лазарева¹, Т. Ю. Кардаш^{1,2}, В. И. Соболев¹

¹ Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский государственный университет

E-mail: valent@catalysis.ru

Поступила в Редакцию 20 августа 2018 г.

После доработки 20 ноября 2018 г.

Принята к публикации 29 ноября 2018 г.

На многокомпонентных оксидных катализаторах заданного катионного состава $V_{0,3}\text{Mo}_1\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,12}$, различающихся температурой финальной прокали, проведены сравнительные исследования окислительных превращений этана и этилена. Установлено, что в реакции окислительного дегидрирования этана максимальный выход этилена (~74%) достигается на катализаторах, прокаленных в интервале температур 550–650°C, что обусловлено формированием максимального количества активной фазы M1.

Ключевые слова: этан, этилен, окислительное дегидрирование, $V\text{MoTeNbO}$ катализаторы.

DOI: 10.1134/S0044461819010146

Окислительные превращения углеводородов разных классов, включающие селективное окисление и окислительный аммонолиз, лежат в основе промышленного производства таких востребованных мономеров и продуктов, как акриловая кислота и акрилонитрил, малеиновый и фталевый ангидриды, оксиды этилена и пропилена, адипиновая и терефталевая кислоты и др.

Реакция окислительного дегидрирования этана (ОДЭ) привлекает пристальное внимание исследователей как альтернатива энергоемким пиролитическим процессам получения этилена — базового продукта нефтехимии. Круг используемых для ОДЭ катализаторов весьма обширен, а наиболее эффективными как по условиям проведения (температура менее 450°C, атмосферное давление), так и по достигаемому выходу целевого продукта ($70 \pm 5\%$) являются многокомпонентные оксидные композиции состава $\text{Mo}_1\text{V}_{0,2-0,4}\text{Te}_{0,20-0,25}\text{Nb}_{0,10-0,18}$ [1–7]. Основными кристаллическими фазами в данных катализаторах являются так называемые M1 и M2 фазы состава $(\text{Te}_2\text{O})\text{M}_{20}\text{O}_{57}$ и $(\text{TeO})_x\text{M}_3\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{Nb}, \text{V}, 0 \leq x \leq 1$) соответственно. Высокотемпературная обработка, при которой происходит формирование окончательного химического и фазового состава катализаторов,

как правило, проводится в потоке инертного газа при температуре 600°C. Однако было показано [8], что максимальная конверсия этана и максимальный выход этилена в реакции ОДЭ достигаются на катализаторах, прокаленных при 650°C.

Основной проблемой гетерогенного окислительного катализа в целом и реакции окислительного дегидрирования, в частности, является тот факт, что в присутствии кислорода наряду с селективным превращением протекают побочные реакции полного окисления как исходного субстрата, так и целевого продукта.

Целью настоящей работы являлось сравнительное исследование окислительных превращений этана и этилена в аналогичных температурных и концентрационных условиях проведения реакций. В качестве катализаторов использовались многокомпонентные оксиды катионного брутто-состава $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,12}$, прокаленные в интервале температур 500–700°C.

Экспериментальная часть

Приготовление катализаторов. Оксидные катализаторы заданного катионного состава

Mo₁V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.12} получали по способу, описанному в [9]. В дистиллированной воде при температуре 80°C и интенсивном перемешивании растворяли парамolibдат аммония (NH₄)Mo₇O₂₄·4H₂O (Реахим), метаванадат аммония NH₄VO₃ (Реахим) и теллуровую кислоту H₆TeO₆ (Aldrich). После охлаждения в смешанный VMoTe раствор добавляли раствор оксалата ниобия (C₂O₄²⁻/Nb = 3.0), полученный при растворении гидроксида ниобия, синтезированного осаждением водным раствором аммиака (25.5 мас%, Acros Organics) пентахлорида ниобия (NbCl₅, Acros Organics, 99.8%) при pH 7, в растворе щавелевой кислоты. Гелеобразный сырой прекурсор подвергали быстрой сушке с использованием лабораторной сушилки (BÜCHI В-290, Германия), затем сухой прекурсор прокачивали кратковременно при 300°C на воздухе, затем 2 ч в токе гелия при температурах в интервале 500–700°C. Синтезированные катализаторы, прокаленные при 500, 550, 600, 630, 650 и 700°C, обозначены А500, А550, А600, А630, А650 и А700 соответственно.

Исследование физико-химических свойств катализаторов. Удельную поверхность синтезированных катализаторов измеряли методом Брунауэра–Эммета–Теллера по изотермам низкотемпературной адсорбции азота на установке DigiSorb-2600 (Micromeritics, США). Перед проведением сорбционных экспериментов образцы выдерживали в вакууме 10⁻⁴ мм рт. ст. при 200°C в течение 5 ч.

Химический состав синтезированных катализаторов определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре Perkin Elmer ISP OPTIMA 4300DV.

Микроснимки синтезированных образцов катализаторов были выполнены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с применением растрового электронного микроскопа JSM 6460 LV (JEOL, Япония).

Рентгенофазовый анализ катализаторов (РФА) проводили на дифрактометре Bruker D8, используя монохромное Cu_{Kα}-излучение. Сканирование осуществляли в интервале углов 2θ = 5–65° с шагом 0.05°, время накопления в точке составляло 3 с. Количественный фазовый анализ методом Ритвельда проводили с применением программного пакета TOPAS v.4.2, используя структурные параметры из работы [10] и базы структурных данных ICSD.

Каталитические испытания. Каталитические свойства синтезированных образцов исследовали в проточной установке с on-line хроматографическим анализом компонентов реакционной смеси. Эксперименты проводили при атмосферном давлении в трубчатом реакторе с коаксиально расположенным термодинамическим карманом в неподвижном слое катализатора

фракции 0.25–0.50 мм. Температура реакции 400°C, состав исходной реакционной смеси — этан (этилен):кислород:азот = 10:10:80 (об%), время контакта 0.5–25 с — получали, варьируя загрузку катализатора (1–20 см³) и объемную скорость потока реакционной смеси (3–20 л·ч⁻¹). Отсутствие гомогенного окисления в указанных условиях подтверждено опытами с пустым реактором.

В ходе экспериментов определяли концентрацию компонентов исходной и конечной реакционной смеси и на основании полученных результатов рассчитывали конверсию исходного углеводорода X (%) и селективности по продуктам реакций S_i (%):

$$X = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100,$$

$$S_i = \frac{\frac{1}{n} c_i}{\sum_i \frac{1}{n} c_i} \cdot 100,$$

где c_0 — концентрация этана (этилена) в исходной смеси (моль·л⁻¹), c — концентрация этана (этилена) в конечной смеси (моль·л⁻¹), c_i — концентрация i -того продукта в конечной реакционной смеси (моль·л⁻¹), n_i — стехиометрический коэффициент.

Выход этилена в процессе реакции ОДЭ Y (%) рассчитывали по формуле

$$Y = XS,$$

где X — конверсия этана (%), S — селективность по этилену (доли).

Для сопоставления катализаторов по активности рассчитывали скорость общего превращения этана (этилена) при конверсии 10% W (моль·м⁻²·ч⁻¹) следующим образом:

$$W = \frac{(c_0 - c)U}{S_{sp}P},$$

где U — поток реакционной смеси (л·ч⁻¹), S_{sp} — удельная поверхность (м²·г⁻¹), P — навеска катализатора (г).

Скорость накопления этилена в процессе реакции ОДЭ $W_{Э}$ (моль·м⁻²·ч⁻¹) рассчитывали по формуле

$$W_{Э} = WS,$$

где W — скорость общего превращения этана (моль·м⁻²·ч⁻¹), S — селективность по этилену (доли).

Обсуждение результатов

Физико-химические свойства. В таблице представлены физико-химические характеристики синтезированных катализаторов.

В целом химический состав катализаторов соответствует заданному при синтезе. Пониженное содержание теллура в прокаленных образцах обусловлено его удалением во время высокотемпературной обработки вследствие частичного восстановления с образованием летучего Te^0 [11]. Удельная поверхность образцов монотонно уменьшается с ростом температуры прокалики выше 550°C , что может быть обусловлено изменением морфологии синтезированных катализаторов.

На рис. 1 для примера приведены электронно-микроскопические снимки образцов, прокаленных при 600 и 700°C . Действительно, повышение температуры приводит к заметному укрупнению кристаллитов и уменьшению пористости.

На рис. 2 приведены рентгенограммы образцов, прокаленных в интервале температур $500\text{--}700^\circ\text{C}$.

Образец А500 плохо окристаллизован, при этом наблюдаемые рефлексы соответствуют таковым, наиболее характерным для фаз М1 ($2\theta = 6.6, 7.9, 9.0, 22.1, 27.2^\circ$ [10]) и М2 ($2\theta = 22.1, 28.2, 36.1, 45.1^\circ$ [12]). С повышением температуры прокалики степень кристалличности данных фаз увеличивается, о чем свидетельствует как увеличение интенсивности рефлексов, так и появление дополнительных линий, присущих фазам М1 и М2. Рентгенограммы образцов, прокаленных в интервале $550\text{--}650^\circ\text{C}$, практически идентичны и соответствуют смеси фаз М1 и М2. Дальнейшее увеличение температуры до 700°C приводит к появлению фазы VOMoO_4 , о наличии которой свидетельствуют рефлексы при $2\theta = 19.9, 20.8, 24.8, 28.4, 44.2, 46.9^\circ$ [8]. Следует отметить, что основной

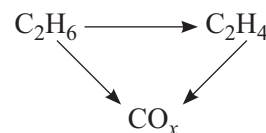
Физико-химические свойства MoVTeNbO катализаторов

Образец	Химический состав	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$
A500	$\text{V}_{0.3}\text{Mo}_{1.0}\text{Te}_{0.18}\text{Nb}_{0.11}$	5.4
A550	$\text{V}_{0.3}\text{Mo}_{1.0}\text{Te}_{0.17}\text{Nb}_{0.11}$	6.2
A600	$\text{V}_{0.3}\text{Mo}_{1.0}\text{Te}_{0.17}\text{Nb}_{0.11}$	3.5
A630	$\text{V}_{0.3}\text{Mo}_{1.0}\text{Te}_{0.17}\text{Nb}_{0.12}$	2.8
A650	$\text{V}_{0.3}\text{Mo}_{1.0}\text{Te}_{0.16}\text{Nb}_{0.10}$	1.9
A700	$\text{V}_{0.3}\text{Mo}_{1.0}\text{Te}_{0.14}\text{Nb}_{0.11}$	1.0

фазой во всех синтезированных катализаторах является М1, а температура прокалики влияет на ее окристаллизованность и содержание. Как было показано ранее [13], в VMOTeNbO катализаторах именно фаза М1 ответственна за активность в реакции окислительного дегидрирования этана.

Каталитические свойства. Основным продуктом в реакции ОДЭ является этилен, побочными — оксиды углерода.

На рис. 3 приведены зависимости селективности по продуктам реакции ОДЭ от конверсии этана на примере образца А550. Аналогичного вида зависимости были получены для всех синтезированных катализаторов. Наблюдаемое изменение селективностей позволяет описать процесс окислительной конверсии этана последовательно-параллельной схемой



Согласно такому описанию при низкой конверсии исходного соединения оксиды углерода образуются

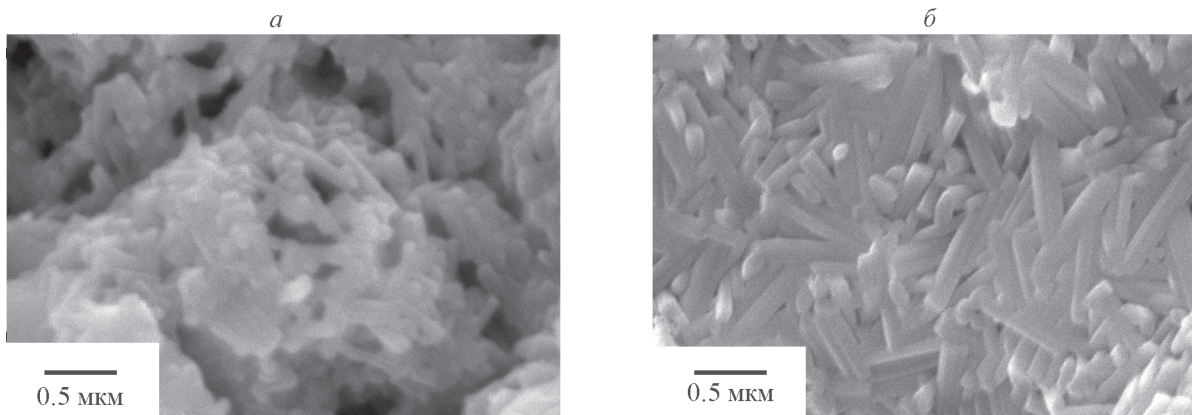


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки образцов А600 (а) и А700 (б).

по параллельному маршруту. С ростом конверсии увеличивается вклад последовательного маршрута, и при высоких конверсиях, чрезвычайно важных для промышленных процессов, оксиды углерода образуются преимущественно за счет доокисления селективного продукта реакции.

На рис. 4 приведены селективности по продуктам реакции ОДЭ, измеренные при конверсии этана 10 и 80%, в зависимости от температуры прокалики катализаторов. Зависимости селективности по оксидам углерода и этилену описываются кривыми с широким экстремумом (минимумом для CO_x и максимумом для C_2H_4) в области температур от 550 до 650°C. Влияние температуры прокалики катализаторов на распределение продуктов реакции более ярко проявляется при высокой конверсии этана, т. е. в области преобладания последовательного маршрута — доокисления этилена.

В условиях проведения экспериментов (температура 400°C, этилен:кислород = 1:1) продуктами реакции окисления этилена являются оксиды углерода. Отношение CO/CO_2 близко к 3 и мало изменяется в изученном интервале конверсий этилена (2–40%) для всех синтезированных катализаторов.

На рис. 5 приведены зависимости скорости общего превращения этана и этилена при конверсии 10%, отражающие влияние температуры прокалики на активность катализаторов в реакциях окислительного дегидрирования этана и окисления этилена. Все синтезированные катализаторы более активны в окислительном дегидрировании этана, чем в глубоком окислении этилена. Однако температура прокалики

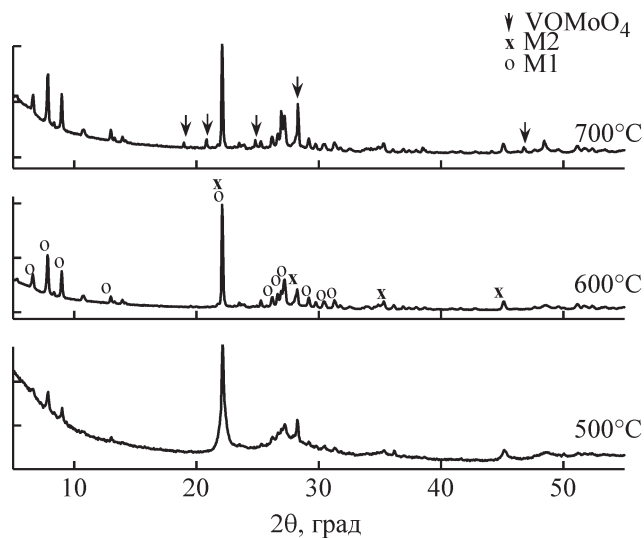


Рис. 2. Рентгенограммы образцов, прокаленных при 500, 600 и 700°C.

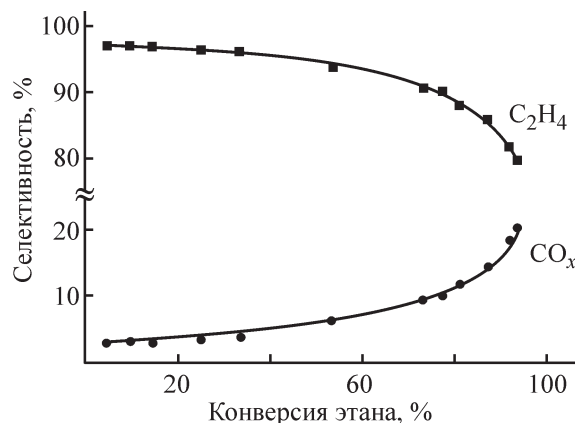


Рис. 3. Зависимость селективности по продуктам реакции от конверсии этана для MoVTeNbO катализатора, прокаленного при 550°C.

образцов по-разному влияет на активность в данных реакциях. Так, с ростом температуры от 500 до 550°C скорости общего превращения этана и этилена изменяются противоположным образом: в случае этана скорость возрастает, а в случае этилена уменьшается. При последующем повышении температуры прокалики катализатора вплоть до 650°C скорости обеих реакций возрастают, более заметно при переходе от 550 к 600°C. Прокалка при 700°C сопровождается резким падением скорости общего превращения этана, но не влияет на превращение этилена.

Рис. 6 демонстрирует влияние температуры прокалики на фазовый состав и каталитические свойства VMoTeNbO катализаторов. На рис. 6 приведены зависимости содержания каталитически активной фазы M1, соотношения скоростей накопления и окисления этилена (W_3/W_0), а также выход этилена (при кон-

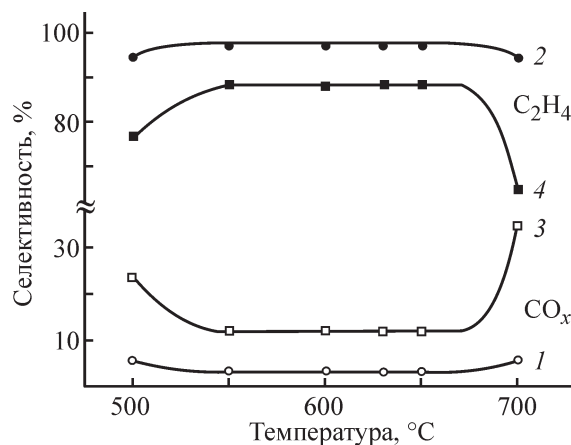


Рис. 4. Зависимость селективности по этилену и оксидам углерода при конверсии этана 10 (1, 2) и 80% (3, 4) от температуры прокалики катализаторов.

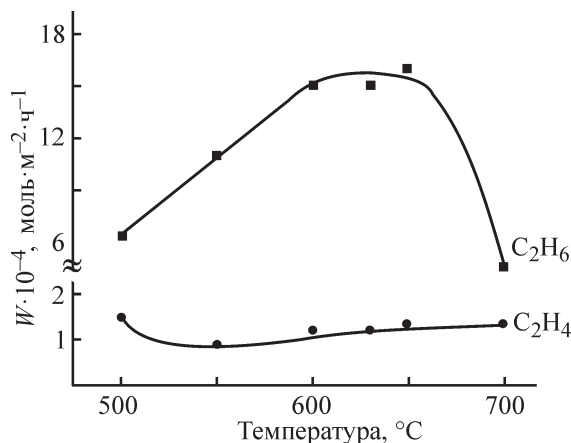


Рис. 5. Зависимость скорости общего превращения этилена и этана от температуры прокалики катализаторов.

версии этана 90%). Все указанные характеристики изменяются симбатным образом и описываются кривыми с широким максимумом. Аналогичного вида зависимости (с размытым экстремумом) наблюдались при описании влияния температуры прокалики катализаторов на селективность по продуктам реакции ОДЭ (рис. 4).

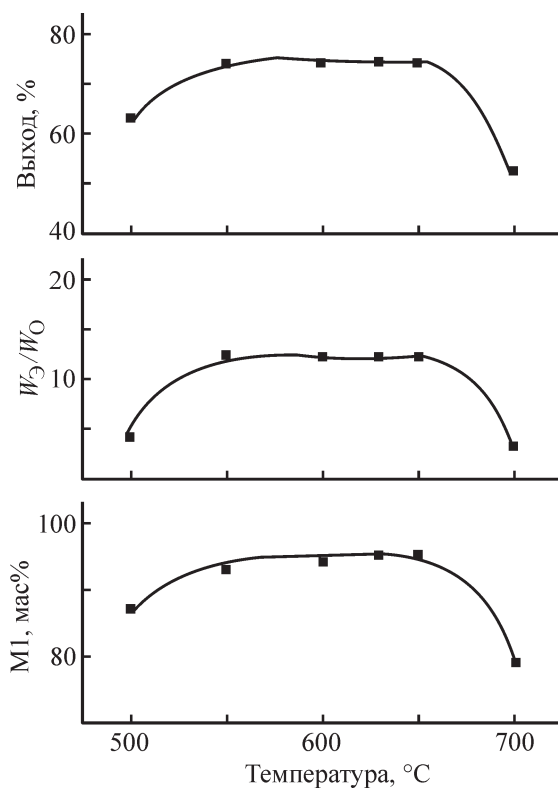


Рис. 6. Влияние температуры прокалики образцов на фазовый состав и каталитические свойства.

Термообработка катализатора при температурах 550–650°C обеспечивает постоянное и высокое содержание фазы M1 (92–95 мас%). Характерной особенностью данной фазы является значительное преобладание реакции получения этилена над реакцией его окисления. Это в свою очередь обуславливает достижение высокой селективности и выхода этилена. Неизменность фазового состава и каталитических свойств при варьировании температуры прокалики в широком интервале свидетельствует о высокой термостабильности фазы M1, синтезированной описанным выше способом. Данный факт чрезвычайно важен, поскольку в соответствии с литературными данными [14–17] VMoTeNbO катализаторы весьма чувствительны к методам и условиям их синтеза.

Температура прокалики 500°C недостаточна для формирования хорошо окристаллизованной фазы M1. При температурах выше 650°C формируется фаза VOMoO₄, содержание которой в образце A700 составляет 20 мас%. В обоих случаях уменьшается соотношение скоростей накопления и окисления этилена, что приводит к снижению выхода этилена.

Выводы

Проведено сравнительное исследование окислительных превращений этана и этилена на многокомпонентных оксидах катионного брутто-состава Mo₁V₀.₃Te₀.₂₃Nb₀.₁₂, прокаленных в интервале температур 500–700°C. Показано, что при температуре 400°C в реакционной смеси с соотношением углеводород:кислород = 1:1 все синтезированные катализаторы более активны в окислительном дегидрировании этана, чем в окислении этилена.

Температура прокалики катализаторов, определяя качественный и количественный фазовый состав, влияет на соотношение скоростей общего превращения этана и этилена. Максимальный выход этилена в реакции окислительного дегидрирования этана достигается на образцах, прокаленных при температурах 550–650°C, что обусловлено наличием максимального количества активной фазы M1.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710083-5).

Список литературы

- [1] Xie Q., Chen L. Q., Weng W. Z., Wan H. L. // J. Mol. Catal. A. 2005. V. 240. P. 191–196.
- [2] Финашина Е. Д., Кучеров А. В., Кустов Л. М. // ЖФХ. 2013. Т. 87. С. 2016–2021 [Finashina E. D.,

- Kucherov A. V., Kustov L. M.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. P. 1983–1988].
- [3] *Chiericato A., López Nieto J. M., Cavani F.* // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 301–302. P. 3–23.
- [4] *Cavani F., Ballarini N., Cericola A.* // Catal. Today. 2007. V. 127. P. 113–131.
- [5] *Solsona B., Vazquez M. I., Ivars F., Dejoz A., Concepción P., López Nieto J. M.* // J. Catal. 2007. V. 252. P. 271–280.
- [6] *López Nieto J. M.* // Top. Catal. 2006. V. 41. P. 3–15.
- [7] *Quintana-Solorzano R., Barragan-Rodriguez G., Armendariz-Herrera H., López-Nieto J. M., Valente J. S.* // Fuel. 2014. V. 138. P. 15–26.
- [8] *López Nieto J. M., Botella P., Vázquez M. I., Dejoz A.* // Chem. Commun. 2002. P. 1906–1907.
- [9] Пат. РФ 26004555 (опубл. 20015). Способ получения окисдных катализаторов для процесса окислительной конверсии этана в этилен.
- [10] *DeSanto P., Buttrey D. J., Grasselli R. K., Lugmair C. G., Volpe A. F., Toby B. H., Vogt Th.* // Z. Krist. 2004. Bd 219. S. 152–165.
- [11] *Holmberg J., Grasselli R. K., Andersson A.* // Appl. Catal. A. 2004. V. 270. P. 121–134.
- [12] *DeSanto P., Buttrey D. J., Grasselli R. K., Lugmair C. G., Volpe A. F., Toby B. H., Vogt Th.* // Top. Catal. 2003. V. 23. P. 23–38.
- [13] *Бондарева В. М., Иценко Е. В., Шадрина Л. А., Соболев В. И.* // Катализ в пром-сти. 2015. № 6. С. 36–38.
- [14] *Grasselli R. K., Burrindton J. D., Buttrey D. J., DeSanto P. Jr., Lugmair C. G., Volpe A. F. Jr., Weingand Th.* // Top. Catal. 2003. V. 23. P. 5–22.
- [15] *Lin M. M.* // Appl. Catal. A. 2003. V. 250. P. 287–303.
- [16] *Oliver J. M., Lopez Nieto J. M., Botella P., Mifsud A.* // Appl. Catal. A. 2004. V. 257. P. 67–76.
- [17] *Beato P., Blume A., Girgsdise F., Jentoft R. E., Schlögl R., Timpe O., Trunschke A., Weinberg G., Basher Q., Hamid F. A., Hamid S. B. A., Omar E., Mohd Salim L.* // Appl. Catal. A. 2006. V. 307. P. 137–147.
-