

УДК 541.128:546.776

Г. Д. ЗАКУМБАЕВА, Н. Ф. ТОКТАБАЕВА, А. Ж. КУБАШЕВА

ПРЕВРАЩЕНИЕ C_5 - C_6 -АЛКАНОВ НА НАНЕСЕННОМ НАНОРАЗМЕРНОМ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Синтезирован наноразмерный молибденсодержащий катализатор, нанесенный на SiO_2 . Проведено испытание его активности в процессе переработки пентана и гексана в присутствии паров воды. Показано, что олефины – пропилен и этилен являются доминирующими продуктами превращения.

Проблема более полного использования легкого углеводородного сырья в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности является актуальной. Прямогонные бензиновые фракции обычно содержат значительное количество линейных парафинов, которые характеризуются низкой детонационной стойкостью и имеют ограниченное использование в качестве автомобильных бензинов. Одним из способов улучшения эксплуатационных свойств бензинов является процесс каталитической изомеризации линейных парафинов в присутствии водорода с образованием смеси изомеров с повышенным октановым числом [1]. Такие процессы проводят в основном на биметаллических катализаторах, в которых благородный металл нанесен на кислотный или смешанный носитель.

Ранее нами изучалось каталитическое превращение *n*-гексана в ароматические углеводороды на моно- и полидисперсных Pt-Re/ Al_2O_3 -катализаторах [2]. Монодисперсные катализаторы были приготовлены на основе платинового золь ($d=1$ нм). Показано, что монодисперсные катализаторы обладают более высокой селективностью при превращении *n*-гексана в бензол по сравнению с катализаторами, приготовленными классическим методом.

Одним из приоритетных направлений переработки низкомолекулярных углеводородов для получения легких олефинов является каталитическое дегидрирование. В настоящее время в промышленном процессе дегидрирования низших алканов в олефины используются дорогостоящие платиновые и токсичные алюмохромовые катализаторы [3]. Нефтехимический потенциал отдельных стран часто оценивается по объему производства низших олефинов – этилена и пропилена, являющихся базовым химическим сырьем для производства полиэтилена, полипропилена, пластмасс, стирола и других продуктов.

Нами [4] показано, что железо- и молибденсодержащие моно- и биметаллические катализаторы проявляют достаточно высокую активность в реакции дегидрирования реального сжиженного нефтяного газа, состоящего из C_2 - C_4 -алканов. На монометаллическом железосодержащем катализаторе более интенсивно протекают реакции крекинга и ароматизации алканов. Введение добавок молибдена способствует усилению направления образования этилена в более мягких условиях в присутствии паров воды. С увеличением содержания молибдена в составе Fe – Mo/ SiO_2 и на Mo/ SiO_2 повышается выход этилена от 63,3 до 68,4 %, а суммарный выход C_2 - C_4 -олефинов составляет 75,5 %. В связи с этим представляло интерес изучить процессы превращения пентана и гексана на оксидных молибденсодержащих катализаторах.

Результаты и их обсуждение

Методом пропитки носителя водорастворимой солью молибдена синтезировали Mo/ SiO_2 – катализатор с удельной поверхностью, равной 217,2 м²/г, при пористости 0,45 см³/г. Рентгенофазовый анализ Mo/ SiO_2 -катализатора, прокаленного при 550 °С указывает на присутствие MoO₃. Катализатор после восстановления в водороде при 550 °С, содержит MoO₂. Данные электронной микроскопии показывают, что Mo/ SiO_2 представляет собой тонкодисперсные частицы, коагулированные в округлые скопления в виде капель (рис. 1, а), размером 2–4 нм, реже встречаются крупные кристаллиты диаметром более 10 нм (рис. 1, б). Микрофракционная картина мелких кристаллитов показывает соединение MoO₂ (ASTM 32-671).

Конверсию C_5 - C_6 -алканов проводили в проточном кварцевом реакторе со стационарным слоем катализатора при атмосферном давлении

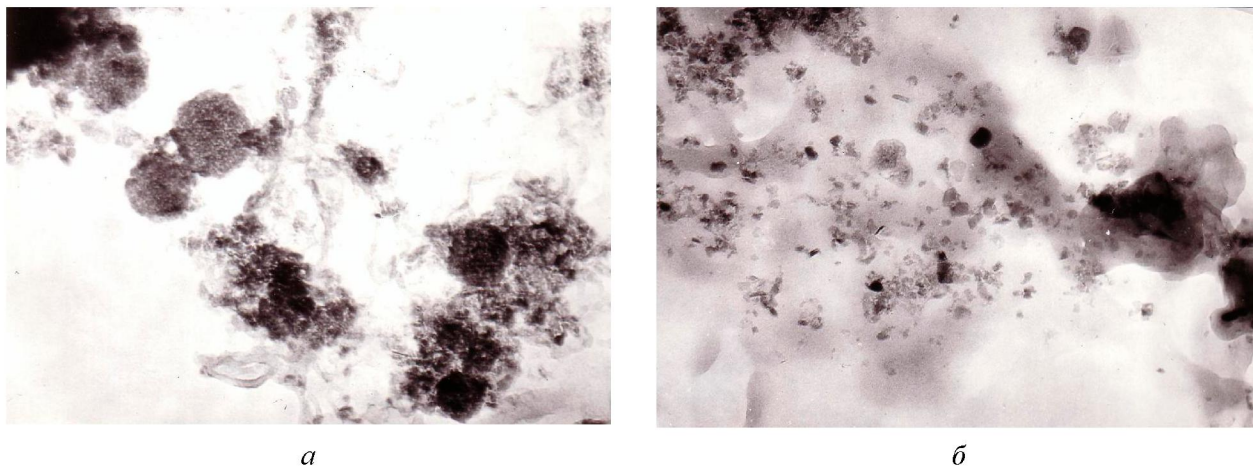


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки Мо-содержащего катализатора (увел. 160 000)

в присутствии водяного пара. Перед опытами исходный катализатор активировали 3 ч в токе воздуха при температуре 550 °С, в последующем катализатор регенерировали в тех же условиях. Загрузка катализатора 2 см³. Исследование превращения *n*-алканов проводили при варьировании температуры процесса (600–650 °С) и объемной скорости подачи сырья (1,5–4 ч⁻¹). Анализ продуктов реакции выполнен на хроматографе «Chrom-5».

Конверсия пентана при 600 °С и $V = 1,5$ ч⁻¹ составляет 41,7 %, газообразный катализат содержит алканы C₁–C₄, олефины C₂–C₅, бензол, следовые количества водорода и непрореагиро-

вавший пентан. С ростом температуры от 600 до 630 °С конверсия пентана возрастает от 41,7 до 70,7 %, суммарный выход C₂–C₅-олефинов повышается от 33,5 до 52,1 %. Следует отметить, что в продуктах реакции содержится 17,6 % этилена и 27,8 % пропилена, выход бутенов и пентенов колеблется в пределах 1,6–5 %, суммарное содержание C₁–C₂-алканов составляет 8,3–11,3 %, водород обнаружен в небольших количествах (см. таблицу).

С повышением скорости подачи сырья от 2,5 до 4 ч⁻¹ (T = 650 °С) конверсия пентана снижается от 76,6 до 61,7 %. Суммарный выход олефинов проходит через максимум (56,7 %), соответ-

Превращение C₅–C₆-алканов на Mo/SiO₂ катализаторе*

T _{оп} , °С	Об. скор. алкана, ч ⁻¹	Конверсия, мас. %	Σвых. C ₂ –C ₅ -олефинов	C ₁ –C ₂ -алканы	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	C ₅ H ₁₀	C ₆ H ₆
Пентан									
600	1,5	41,7	33,5	8,3	8,9	18,0	5,0	1,6	–
630	2,0	70,9	52,1	11,3	17,6	27,8	4,7	2,0	7,3
630	2,5	61,5	45,8	11,3	15,0	23,8	5,5	1,5	3,2
650	2,5	76,6	49,4	13,1	19,5	24,4	4,6	0,9	12,9
650	3,0	74,7	56,7	12,6	23,9	29,0	3,8	Сл.	5,0
650	4,0	61,7	48,2	9,0	17,0	23,8	6,0	1,4	4,3
Гексан**									
630	1,5	57,3	38,8	14,9	23,6	15,2	Сл.	–	3,5
630	3,5	79,6	54,8	13,4	23,9	25,2	5,7	–	6,6
650	1,5	100	58,4	12,2	41,9	16,5	Сл.	–	29,2
650	3,0	90,8	55,7	13,3	24,7	27,2	3,8	–	17,3

*Водород – 0,1–0,4 %; бутан – до 1 %.
** – Гексен содержится в следовых количествах.

ствующий скорости 3 ч^{-1} , выход этилена составляет 23,9 %, пропилена – 29,0 %. Наряду с реакцией дегидрирования протекает крекинг пентана с образованием C_1 – C_2 -алканов (13,1 %). В интервале температур 600–650 °C выход водорода не превышает 0,2–0,4 %, а содержание бензола в катализате колеблется от 0 до 12,9 %. Появление бензола указывает на протекание процессов алкилирования и дегидроциклизации.

При превращении гексана в близких условиях наблюдалось увеличение степени его конверсии. С ростом скорости подачи сырья от 1,5 до $3,5 \text{ ч}^{-1}$ конверсия гексана при 630 °C увеличивается от 57,3 до 79,6 %. Суммарный выход олефинов возрастает от 38,8 до 54,8 %, при этом этилен (23,6–23,9 %) образуется в значительно большем количестве, чем пропилен (15,2–25,2 %). Алкены C_4 – C_5 в продуктах реакции обнаружены в пределах не более 5,7 %.

При 650 °C ($V=1,5 \text{ ч}^{-1}$) наблюдается 100 %-ная конверсия гексана, выход C_2 – C_3 -олефинов составляет 58,4 %, в том числе содержание этилена достигает 41,9 %. Следует отметить, что максимальный выход бензола при конверсии гексана (29,2 %) значительно превосходит его выход из пентана (12,9 %).

Таким образом, из сравнительного анализа экспериментальных данных следует, что из сжиженного нефтяного газа, содержащего C_2 – C_4 -алканы, образуется в преобладающем количестве этилен (до 67 %) [4], тогда как пропилен наряду с этиленом является одним из доминирующих продуктов превращения пентана и гексана, что согласуется с литературными данными. Данные по окислительному дегидрированию C_{5+} -алканов [5] показывают, что выходы алкенов значительно ниже, чем при дегидрировании C_2 – C_4 -алканов, наблюдается усиление процесса крекинга алканов по C–C-связи.

Для выяснения состояния поверхности синтезированных катализаторов были проведены ИК-исследования по адсорбции CO в качестве молекулы-зонда. Инфракрасные спектры поглощения образцов приведены на рис. 2. При адсорбции CO ($T_{\text{комн}}$) обнаружены полосы поглощения 1400, 1600 см^{-1} (карбонатно-карбоксилатная область) и 1870, 1980 см^{-1} (мостиковая форма CO). При восстановлении катализатора ($T=350^\circ\text{C}$) наблюдается смещение п.п. 1860 и 1950 см^{-1} в область до 1850 и 1980 см^{-1} соответственно, что

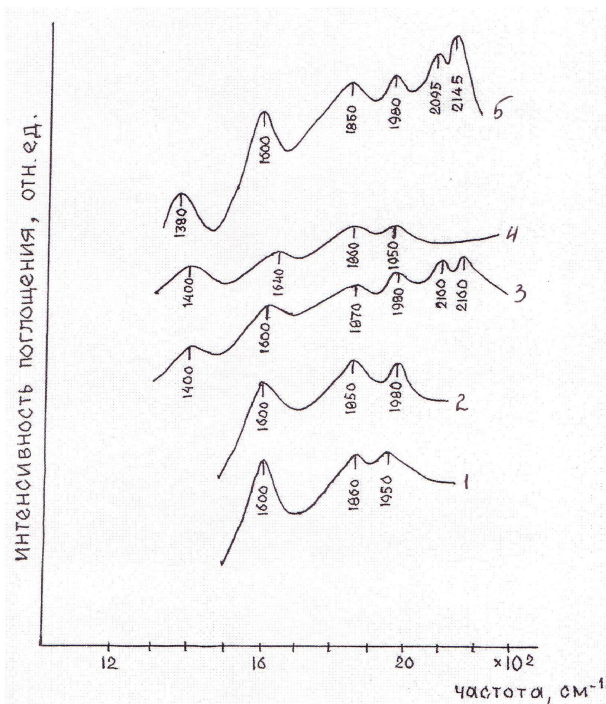


Рис. 2. ИК-спектры CO, адсорбированного на Mo/SiO₂:
1 – исходный; 2 – восстановление в H₂ при 350 °C;
3 – адсорбция CO при T_{комн} (0,5 ч); 4 – вакуумирование;
5 – адсорбция CO при 250 °C

указывает на ослабление прочности связи CO с каталитической поверхностью. Обратимая форма адсорбции CO наблюдается в области 2000–2200 см^{-1} . В ИК-спектре обнаружены две полосы поглощения 2100 и 2160 см^{-1} , характерные для карбониллов, связанных с MoO₃ в линейной форме [6]. В спектрах, снятых после вакуумирования, исчезают полосы поглощения, характерные для линейных карбониллов (2100 и 2160 см^{-1}), что свидетельствует о слабом взаимодействии CO с металлом. При адсорбции CO при 250 °C интенсивность полос поглощения при 1380, 1600, и 1850 см^{-1} возрастает, в области обратимой адсорбции проявляются п.п. 2095 и 2145 см^{-1} . Полосы поглощения 1000–850 см^{-1} , соответствующие MoO₂, совпадают с полосой поглощения носителя.

Таким образом, наличие адсорбированных линейных карбонильных структур на катализаторе указывает на то, что молибден находится в двух состояниях: 6+ и 4+. В. Б. Казанским с сотр. [7, 8] масс-спектрометрически показано, что фотовосстановление окисью углерода нанесенных ионов Mo⁶⁺ до Mo⁴⁺ приводит к повышению каталитической активности системы в реакции ме-

татезиса пропилена. В большинстве работ [7–9] полагают, что реакция метатезиса протекает по цепному карбеновому механизму с образованием оксо-металлокарбеновых комплексов молибдена, которые инициируют реакцию метатезиса олефинов. Методом ионно-циклотронного резонанса [9] на оксиде молибдена Mo_xO_y^+ , содержащем различное число атомов молибдена и кислорода, показано, что дегидрирование метана и циклопропана протекает на одном атоме молибдена, окруженном кислородными лигандами. В реакции образования карбеновых частиц активны только координационно ненасыщенные атомы молибдена.

Итак, при превращении пентана и гексана на Mo/SiO_2 преимущественное образование этилена и пропилена по сравнению с олефинами C_{5+} можно объяснить метатезисом алкилиденных групп с различными молекулами олефинов в присутствии Mo^{4+} . Механизм метатезиса заключается в координации олефина у карбенового активного комплекса, образовании промежуточного алкильного комплекса, распаде его на продукты реакции с регенерацией активного центра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Держачев А.А., Силакова А.А., Голубев А.Б., Мышенкова Т.Н., Михалин А.А., Латидус А.Л. Изомеризация n-гексана на модифицированных алюмо-платиновых катализаторах // Материалы 5 междунар. конф. «Химия нефти и газа». Томск, 2003. С. 452-454.
2. Toktabaeva N.Ph., Zakumbaeva G.D., Gorbacheva L.V. Catalyst for C_6 -alkane cyclization // Surface science. 1996. V. 100. P. 483-488.
3. Рыбаков В.А. Краткий справочник нефтехимика.

СПб.: Химия, 1993. С. 463.

4. Закумбаева Г.Д., Токтабаева Н.Ф., Бродский А.Р., Кубашева А.Ж., Комашко Л.В., Яскевич В.И. Дегидрирование алканов состава $\text{C}_2\text{--C}_4$ на железосодержащих катализаторах // Нефтехимия. 2004. Т. 44, № 2. С. 1-6.

5. Исагулянь Г.В., Беломестных И.П., Форбек Г., Перрегаард Й. Окислительное дегидрирование алканов в олефины // Российский химический журнал. 2000. Т. XLIV, № 2. С. 69-80.

6. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических координационных соединений. М.: Мир, 1991. С. 118.

7. Елев И.В., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. Изучение механизма реакции метатезиса олефинов и процесс формирования активных центров на фотовосстановленных молибденосиликатных катализаторах // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28, № 2. С. 409-417.

8. Shelimov D.N., Elev I.V., Kazansky V.B. Use of photo-reduction for activation of silica-molybdena catalysts for propylene metathesis: comparison with thermal reduction // J. Catal. 1986. V. 98, N 1. P. 70-81.

9. Гончаров В.Б., Фиалко Е.Ф. Исследование реакций ионов кластеров оксида молибдена с метаном и циклопропаном в газовой фазе методом ионного циклотронного резонанса // Журнал физической химии. 2001. Т. 75, № 5. С. 854-859.

Резюме

SiO_2 отырғызылған наноөлшемді құрамында молибдені бар катализатор синтезделген. Су буының қатысында пентан және гександы өңдеу процесіндегі оның активтілігі жүргізілді. Пропилен және этилен олефиндері айналу процесінің негізгі өнімдері болып саналады.

Summary

The nanosized molybdenum-containing catalyst supported on SiO_2 has been synthesized. The catalytic conversion of pentane and hexane at presence of steam has been investigated. It has been shown that olefins – ethylene and propylene are the basic products.

Институт органического катализа и электрохимии

им. Д. В. Сокольского, г. Алматы Поступила 16.05.06г.