

Д.Б. Абдухалыков, Г.А. Савельева, К. Досумов

**ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ
ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ 12 РЯДА, НАНЕСЕННЫХ НА
ПРИРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ, В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
КОНВЕРСИИ C₃–C₄ АЛКАНОВ.**

II - ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ В ПРОПИЛЕН

Изучено влияние условий реакции на окислительное дегидрирование смеси алканов пропан-бутан в пропилен и другие сопутствующие продукты на катализаторе H₃PW₁₂O₄₀/клиноптилолит. Установлено влияние температуры реакции, соотношения компонентов в реакционной смеси на выход и производительность процесса по пропилену.

Пропилен расходуется в основном (60%) на производство полипропилена, а также на производство акрилонитрила, оксоспиртов, оксида пропилена, кумола, акриловой кислоты, изопропанола и чистых химических реактивов. Пропилен получают паровым крекингом жидкого сырья, в частности нефти. Он образуется в виде побочного продукта при производстве этилена (67%) и жидкого топлива (30%), а также по обменной реакции между этиленом и бутеном при каталитическом крекинге высших олефинов [1,2].

По оценкам организации Chemical Market Associates Inc., мировое производство пропилена возрастет с 57,6 в 2003г. до 80,3 млн. т в 2010 г. В период 2004 по 2008 гг. намечается ввести в действие ряд новых предприятий по производству пропилена общей мощностью 9,4 млн т /год, из них на долю Саудовской Аравии придется 27%, КНР – 20%, Тайваня – 12%, Ирана – 8%, США – 6%. Считают, что Западная Европа уже в

ближайшее время из экспортера пропилена перейдет в его импортера, основными экспортерами пропилена станут страны Среднего Востока [2].

Известно также значительное число исследований парциального окисления и окислительного дегидрирования пропана (ОДП), входящего в состав нефтяных газов, в кислородсодержащие продукты, пропилен, водород, синтез - газ. Актуальными являются работы по усовершенствованию способа получения C_3H_6 , поскольку он является важным полупродуктом в промышленном органическом синтезе.

Отметим преимущественное изучение активности и механизма действия в реакции ОДП катализаторов на основе оксидов, смешанных оксидов РЗЭ [3,4], V [5–7], W, Mo, [8–10], Cr [11, 12].

Известны исследования влияния окислителя (NO_x , O_2 , CO_2) в реакциях окислительного дегидрирования пропана [13–16] и природы носителя, цеолитов [16–18]. Лишь незначительно изучалась роль паров воды [10,19,21], а также добавок органических модификаторов (CH_3OH , CH_4 , C_4H_{10} , C_2H_6) на ОДП [18,20,21], известны единичные работы по изучению полиоксометаллатов в ОДП [8, 12, 19–21].

В данной статье представлены результаты изучения нами окислительного дегидрирования пропана в пропилен на $H_3PW_{12}O_{40}$ – гетерополиоксилате (ГПО), нанесенной на клиноптилолит – природный сорбент РК Сарыозекского месторождения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучено парциальное окисление пропан-бутановой смеси кислородом воздуха, при атмосферном давлении на установке проточного типа с трубчатым кварцевым реактором, конструкция которого позволяет избежать реакции глубокого окисления образующихся продуктов за счет их быстрого охлаждения, после зоны с катализатором. Насыщенные и ненасыщенные углеводороды, кислородсодержащие органические соединения анализировались на хроматографе «Цвет-500» с пламенно-

ионизационным детектором. Для анализа C_1-C_2 углеводородов использована стеклянная колонка длиной 3 м, диаметром 4 мм, заполненная $\gamma - Al_2O_3$ ($T_{детек.} = 170\text{ }^\circ C$, $T_{исп.} = 170\text{ }^\circ C$, $T_{кол.} = 150\text{ }^\circ C$). Для анализа C_1-C_3 спиртов, использовалась аналогичных размеров стеклянная колонка с 15% ПЭГ – 1000/ПС-1 ($T_{детек.} = 170\text{ }^\circ C$, $T_{исп.} = 170\text{ }^\circ C$, $T_{кол.} = 150\text{ }^\circ C$), скорость газа носителя (Ar) – 30 мл/мин, скорость H_2 – 40мл/мин. Анализ альдегидов выполнялся спектрофотокolorиметрическим методом – по образованию окрашенного комплекса альдегида с ацетилацетонатом.

Исследования выполнены в реакционных смесях варьируемого состава, содержащих C_3H_8 , н- и изо- C_4H_{10} , N_2 , O_2 , пары H_2O , соотношение $C_3-C_4 : H_2O = 1:0,21$, мол. Состав пропан - бутановой смеси, об. %: пропан – 53, изо- и н-бутан – 47. Изучено влияние параметров процесса ($T, ^\circ C$, $C_3-C_4 : O_2$) на выход и производительность по пропилену.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

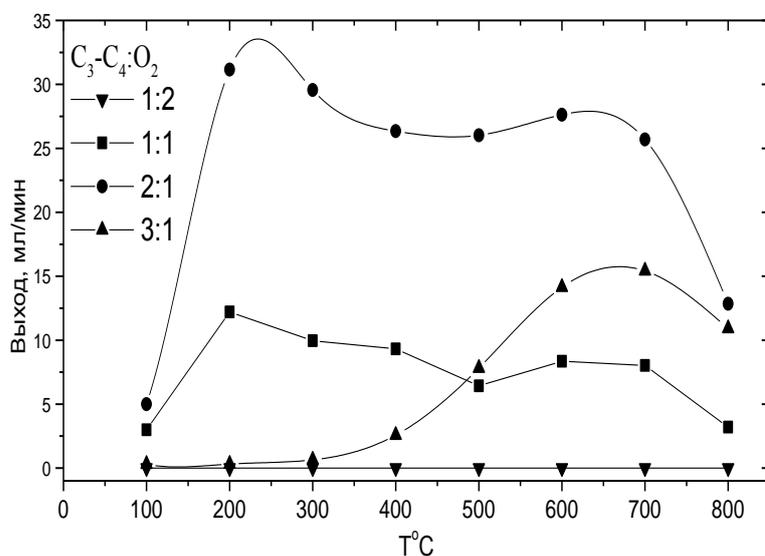
По результатам хроматографического анализа на катализаторе 15 мас.% $H_3PW_{12}O_{40}$ /клиноптилолит в продуктах реакции, наряду с пропиленом, этиленом и бутиленом образуются кислородсодержащие продукты, а также продукты крекинга (CH_4 , CO_2 , H_2). Данные по выходам образующихся продуктов представлены в таблице. Наблюдается преимущественное образование C_3H_7OH-2 среди оксигенатов. Выходы оксигенатов в г/ч при $T=500-600\text{ }^\circ C$ можно представить в виде ряда: $0,03$ - изо- $C_4H_9OH < 0,04$ – $C_4H_9OH-1 < 0,114$ – $CH_2O < 0,15$ – $C_4H_9OH-2 < 0,95$ – C_3H_7OH-2 . Выход C_2-C_4 олефинов также определяется температурой реакции, с ростом которой от 100 до $800\text{ }^\circ C$ отмечается максимумы образования в мл/мин, бутилена (3,65) при $500\text{ }^\circ C$, пропилена (15,42) при $700\text{ }^\circ C$ и этилена (48,5) при $800\text{ }^\circ C$. Отсюда следует, что продукты появляются в области высоких температур с параллельным образованием метана, диоксида углерода и водорода, возможно, вследствие избытка углеводородов по отношению к кислороду в составе реакционной смеси.

Влияние температуры реакции на выход продуктов парциального окисления C_3 – C_4 углеводородов на катализаторе 15% $H_3PW_{12}O_{40}$ /клиноптилолит. Условия: $P=1$ атм, $\tau_k=0,29$ с, $УВ:H_2O=1:0,21$ моль. Состав смеси, об. C_3 – C_4 алканы: $O_2:N_2=3:1:4$

$T_p, ^\circ C$	Конв. $C_3-C_4, \%$	Выход, г/ч					Выход, мл/мин					
		C_3H_7OH-2	C_4H_9OH-2	C_4H_9OH-1	изо- C_4H_9OH	CH_2O^*	C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8	CH_4	CO_2	H_2
100	5,4	0,05	0,01	0,00	0,00	0,055	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00
200	39,7	0,11	0,02	0,00	0,00	0,084	0,00	0,32	0,00	0,00	0,00	0,00
300	43,4	0,33	0,02	0,00	0,00	0,105	0,00	0,64	0,00	0,00	0,00	0,00
400	46,4	0,51	0,04	0,00	0,00	0,111	1,20	2,57	2,28	0,47	0,00	0,00
500	55,5	0,76	0,09	0,04	0,03	0,114	9,87	7,82	3,65	7,46	31,7	1,8
600	81,1	0,95	0,15	0,04	0,03	0,114	16,15	14,14	3,20	10,72	33,3	6,9
700	83,0	0,48	0,08	0,02	0,02	0,110	26,02	15,42	2,66	13,99	34,9	12,9
800	90,2	0,20	0,03	0,00	0,00	0,102	48,45	10,92	1,07	31,70	38,0	19,9

* Образуется также ацетальдегид, который количественно не определен

На рисунке представлены результаты изучения влияния температуры реакции и соотношения компонентов C_3 – $C_4:O_2$ в реакционной смеси на выход пропилена. Как видно, в избытке кислорода при соотношении C_3 –



Влияние соотношения компонентов C_3 – $C_4:O_2$ в реакционной смеси на выход пропилена

$C_4:O_2=1:2$, в интервале температур реакции от 100 до 800 $^\circ C$ пропилен не образуется. С увеличением содержания C_3 – C_4 алканов в реакционной смеси, количество

образующегося пропилена увеличивается начиная с соотношения $C_3-C_4:O_2=1:1$ и достигает оптимальных значений при соотношении $C_3-C_4:O_2=2:1$ в изученном интервале температур с максимумами при 150–250 и 200–300 °С соответственно. В случае же избытка смеси алканов по отношению к кислороду наибольшее количество пропилена образуется при более высоких температурах 500–700 °С.

Таким образом, из результатов окислительной конверсии смеси пропан-бутан на катализаторе 15% $H_3PW_{12}O_{40}$ /клиноптилолит можно сделать вывод, что наибольшие выходы кислородсодержащих продуктов образуются в области 500–600 °С, а олефинов, в зависимости от соотношения реагирующих компонентов – от 100 до 800 °С. Оптимальным соотношением $C_3-C_4:O_2$ для синтеза пропилена является 2:1, на котором достигается производительность 1246 л/кг·Кт·ч или 8310 л/кг·ГПК·ч.

По нашему предположению, активность катализатора 15% $H_3PW_{12}O_{40}$ /клиноптилолит в реакции окислительного дегидрирования смеси пропан-бутан по сравнению с более высокопроцентными катализаторами на носителе (<20 мас.% $H_3PW_{12}O_{40}$) обусловлено наличием в катализаторе в момент реакции наряду с кристаллитами также аморфной фазы. Эта фаза образуется преимущественно на низкопроцентных нанесенных катализаторах (>5 мас.% $H_3PW_{12}O_{40}$) и способствует более высокой производительности в указанной реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Propylene Eur. Chem. News. 2004.N 80, N2095. P.17.
2. Изменения на рынке пропилена. СМАИ: On-purpose propylene production will increase share of future global demand // Oil and Gas J.2004.V. 102, N22. P.55-56.
3. Дедов А.Г., Лохов А.С., Карташева М.Н., Селивановский А.С. и др. Окислительное дегидрирование пропан бутановой смеси в присутствии оксидных систем на основе РЗЭ // Нефтехимия. 2000. Т. 40, №3. С.198-203.
4. Barbero B.P., Cadus L.E. Vanadium species: Sm-V-O catalytic system for oxidative dehydrogenation of propane // Appl.Catal.A. 2003. V. 244, N2. P.235-249.
5. Liu Yong-mei, Feng Wei-liang, Cao Yong, Dai Wei-lin, Fan Kang-nian. Высокоселективное окислительное дегидрирование пропана в пропилен на мезопористых ванадий оксидных катализаторах нового типа // S.Fudan Univ Natur-Sci 2004.V. 43.№4. P.597-603.
6. De Manuяa, Kunzru Deepak. Oxidative dehydrogenation of propane on V₂O₅/ZrO₂ catalyst // Catal.Lett.2004.V. 96, N1. P.33-42.
7. Chao Zi-Sheng, Ruckenstein Eli. V-Mg-O - катализатор через мезопористые прекурсоры: низкотемпературный катализатор для окислительного дегидрирования пропана в пропилен // Catal.lett.2004.V. 94. №3. P.217-221.
8. Isamadieva G.E., Savelieva G.A., Zhubanov K.A. Partial oxidation of methane from natural gas to methanol on the supported catalysts based on 12-series heteropoly compounds of Mo and W // Proc. VIII Int. Symp.Heterogeneous catalysis. Varna, 1996. P.873-878.
9. Abdukhalykov D.B., Savelieva G.A., Dosumov K. and Sass A.S. The physico-chemical properties and catalytic activity of phosphotungstic heteropoly acid supported on natural and synthetic sorbents in reaction of oxidative conversion of alkanes. // 7-th European Congress on Catalysis 28Aug-1Sep. Sofia, Bulgaria, 2005. P.5-33.
10. Pereira da Silva M.A., Cardoso R.M., Schmal M. Propane oxidation on Pt-WO₃/γ-Al₂O₃ catalytic systems // Braz.J.Chem.Eng.2003.V. 20, N1.P.51-56.
11. Jibril B.Y. Propane oxidative dehydrogenation over chromium oxide-based catalysts // Appl.Catal.A.2004.V264, N2. P.193-202.
12. Bruckman K., Haber J. Role of chromium introduced into 12-molybdophosphates as catalysts for oxidation of hydrocarbons. // Proceedings 10th Intern. Congr. Catal., Budapest, Hungary, July, 1992. P.741-750.
13. Michorczyk P., Ogonowski J. Odwodornienie propane do propenu w obecności CO₂ na wybranych katalizatorach tlenkowych // Czas.techn.Pkrak.2002.V99. №3.P.41-44.
14. Shao Huaqi, Zhong Shunhe, Guo Junbao. Катализаторы Pt-Cu/V₂O₅-SiO₂ для окислительного дегидрирования пропана с помощью CO₂ в пропилен // Chin.J.Catal.2004.V. 25. №2. P.143-148.
15. Buanek R., Wichterlova B., Novoveska K., Kreibich V. Oxidation of propane with oxygen and/or nitrous oxide over Fe-ZSM-5 with low iron concentrations // Appl.Catal.A.2004.V. 264, N1.P.13-22.
16. Buanek R., Novoveska K. Oxidative dehydrogenation of propane by oxide nitrous and/or oxygen over Co beta zeolite // React.Kinet. and Catal.Lett.2003.V. 80, N2. P.337-343.
17. Nowinska K., Waclaw A., Izbinska A. Propane oxydehydrogenation over transition metal modified zeolite ZSM-5 // Appl.Catal.A.2003.V243, N2. P.225-236.
18. Ziolk M., Lewandowska A., Grzbowska B., Klisinska A. NbMCM-41 mesoporous molecular sieves in oxidative dehydrogenation of ethane and propane // React.Kinet. and Catal.Lett.2003.V. 80. N2. P.199-206.

19. Патент РК № 14670. Способ получения C_2 - C_4 олефинов / Савельева Г.А., Бекбатырова Г.М., Сасс А.С., Протопопова Г.Д., Досумов К. Заяв. 30.01.2003г. Опубл. 16.08.2004. Бюл.№8.

20. Авт. свид. РК №37448. Способ получения спиртов C_1 - C_4 /Савельева Г.А., Исамадиева Г.Е., Оразымбетова С.Д., Досумов К., Протопопова Г.Д. Опубл. 07.12.2001 г.

21. Бекбатырова Г.М., Савельева Г.А., Сасс А.С., Досумов К. Неполное окисление углеводородов пропан-бутан в C_2 - C_4 олефины и C_1 , C_3 , C_4 спирты // Вестник КазНУ. Сер.хим.2003. Т30, №2. С.126-128.

Резюме

$H_3PW_{12}O_{40}$ /клиноптилолит катализаторында, пропиленге жкне баша һосымша җнимдерине айналсан, пропан-бутан һоспасыныг тотыһтыра дегидрленуине реакция жасдайларыныг ксері зерттелінген. Пропилен бойынша процестіг җнимділігі мен шысымына, реакция температурасыныг, реакция һоспадасы компоненттердіг һатынасыныг ксері аныһталсан.

ДГП «Институт органического катализа и электрохимии им.

Д.В.Сокольского» РГП ЦНЗМО КН МОН РК

Поступила 15.01.2007