

СМЕШАННЫЕ M-V-Sb-ОКСИДЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ОКСИДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ

В.Ф. Третьяков, зав. кафедрой, *Р.М. Талышинский, ведущий научный сотрудник,
**Е.А. Мамедов, **Р.Г. Ризаев, Н.А. Французова, доцент
кафедры Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого
топлива им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова
*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
** Институт химических проблем Национальной академии наук Азербайджана
e-mail: tretjakov@ips.ru

Смешанные M-V-Sb-оксиды (M = Ni, Co, Bi, Sn), нанесенные на оксид алюминия, были физически охарактеризованы в свойствах и оценены по активности в реакции дегидрирования легких парафинов, этилбензола и этанола. Наиболее селективный катализатор Ni-V-Sb легко восстанавливался, что позволило выдвинуть предположение об окислительно-восстановительном механизме реакции. Результаты кинетических исследований показали, что концентрация кислорода газовой фазы является ключевым параметром, ответственным за дегидрирующую селективность. Для поддержания указанного оптимума использовалась распределенная подача кислорода по слою катализатора.

The properties of mixed M-V-Sb (M = Ni, Co, Bi, Sn) oxides, supported on aluminum oxide, have been physically characterized and their activities estimated in dehydrogenation of light paraffins, ethyl benzene and ethanol. The most selective NiVSb catalyst was easily reduced which allowed for proposing of the reduction-oxidation mechanism. The result of kinetic researches has shown that, the concentration of oxygen in the gas phase is the key parameter responsible for dehydrogenation selectivity. To maintain the optimal process conditions, oxygen was distributed along the catalyst layers.

Ключевые слова: катализатор, ванадат сурьмы, антимонат никеля, оксиды, дегидрирование, окислительно-восстановительный механизм, кислород, легкие парафины, этилбензол, этанол

Key words: catalyst, stibium vanadate, nickel stibiate, oxides, dehydrogenation, reduction-oxidation mechanism, oxygen, light paraffins, ethylbenzene, ethanol

Введение

Нанесенная на оксид алюминия Bi-V-Sb-оксидная система, проявившая высокую активность и селективность (95-98%) в окислительном аммонолизе алкилбензолов с получением ароматических нитрилов, была разработана нами ранее [1]. В отсутствие аммиака окисление толуола и ксилолов осуществлялось с высокими выходами продуктов их dealкилирования и глубокого окисления. Такое поведение катализатора можно объяснить так называемым «дегидрогенизационным» механизмом, осуществляющимся через amino- и подобные имину промежуточные соединения, о чем свидетельствуют различные методы [2]. Так, в алкилбензоле превращение в нитрил происходит по алкильной цепи, поэтому можно было бы ожидать, что тот же самый катализатор будет активным в окислительном дегидрировании алканов. Эта идея подтверждается нашими недавними исследованиями, показавшими способность оксидной композиции Bi-V-Sb катализировать оксидегидрирование керосинов C₂-C₅. Это указывает также на то, что передозировка висмута с заменой его никелем или кобальтом, используемых в небольшом количестве в качестве компонентов катализаторов дегидрирования, позволила повысить селективность этого процесса. Кроме того, эти каталитические системы, как известно из литературы, были эффективны в окислительном

дегидрировании этилбензола в стирол [3], а также бутана в дивинил [4].

Настоящая статья суммирует данные относительно каталитического действия смешанных M-V-Sb-оксидов (M = Ni, Co, Bi, Sn) в окислительном дегидрировании различных углеводородов. Здесь мы сообщаем о результатах изучения характеристик катализаторов, а также исследования кинетики и механизма реакции, выполненных с целью нахождения путей улучшения их каталитического действия.

Экспериментальная часть

Катализаторы готовились пропиткой сферического γ -оксида алюминия (диаметр частиц 1.8-2.0 мм) растворами метаванадата аммония и хлоридов или нитратов других металлов в винной кислоте. Оксид алюминия имел удельную поверхность порядка 200 м²/г и объем пор 0.50 см³/г. Образцы высушивались при 393K и затем прокачивались в воздухе трехступенчато при 473, 673 и 1073K по 2 ч при каждой температуре.

Общее количество наносимых компонентов активной массы не превышало 28% масс. О количественном составе катализаторов, также как и о детальной процедуре их приготовления, сообщалось в [1].

Прокаленные катализаторы были охарактеризованы до и после реакции методами БЭТ, рентгеновской дифракцией (XRD), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (XPS) и термопрограммированным восстановлением (TPR) водородом. Каталитическая активность

была проверена в трубчатом кварцевом реакторе с нисходящим потоком в неподвижном слое катализатора. Эксперименты по длительной эксплуатации катализатора осуществляли в экспериментальной установке в пилотном масштабе с использованием реактора с виброоживленным слоем и реактора с неподвижным слоем контакта с распределенной подачей кислорода. Кинетика реакции была изучена в безградиентном реакторе с вибрирующим потоком, обеспечивающим псевдооживление слоя катализатора. Отсутствие внутренних и внешних диффузионных осложнений было проверено путем изменения размера частиц катализатора и линейной скорости подачи реакционной смеси. Реагенты и

продукты были проанализированы на выходе из реактора с помощью газового хроматографа.

Результаты и их обсуждение

Каталитическая активность и характеристика результатов

О результатах окислительного дегидрирования этана, *n*-бутана и изопентана на нанесенных Ni-V-Sb-, Co-V-Sb-, Bi-V-Sb- и Sn-V-Sb-оксидных катализаторах сообщалось подробно в предыдущих работах. Типичные каталитические показатели для этих углеводородов вместе с соответствующими данными для этилбензола и превращений этанола, соответственно, в стирол и ацетальдегид, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Активность и селективность M-V-Sb-оксидов в окислительном дегидрировании различных углеводородов.

Катализатор	Углеводород	Конверсия, %	Селективность, %
Ni-V-Sb	Этан ^a	14	46
	Бутан ^b	40	72
	Изопентан ^c	23	61
	Этилбензол ^d	61	90
Co-V-Sb	Этан ^a	16	42
	Изопентан ^c	26	68
Sn-V-Sb	Этан ^a	24	43
	Бутан ^b	48	67
Bi-V-Sb	Этан ^a	15	40
	Бутан ^b	36	65
	Этанол ^c	100	70

^a 773K, C₂H₆/O₂ = 2.5/1, τ = 0.6 с; ^b 923K, C₄H₁₀/O₂/H₂O = 1/1/20, τ = 1.0 с; ^c 878K, C₅H₁₂/O₂/H₂O = 1/1/20, τ = 1.0 с;

^d 873K, C₈H₁₀/O₂/H₂O = 1/0.5/8.5, τ = 1.2 с; ^e 563K, C₂H₅OH/O₂/H₂O = 1/1.6/3.5, τ = 1.5 с

Испытания катализаторов, выполненные в одинаковых условиях реакции, показали, что суммарная активность тройного оксида уменьшается в следующем порядке: Sn-V-Sb >> Co-V-Sb > Bi-V-Sb > Ni-V-Sb, а селективность в окислительном дегидрировании убывает в ряду Ni-V-Sb > Co-V-Sb ~ Sn-V-Sb ~ Bi-V-Sb. Как сообщалось [2], самый активный катализатор Sn-V-Sb и его комбинация из двух составных парных элементов Sb-V состоял из ванадата сурьмы SbVO₄ и небольших количеств соответствующих индивидуальных оксидов. Другая комбинация Sn-V была смесью SnO₂ и V₂O₅. Эти катализаторы имели близкие энергии связи (метод XPS) для металлических катионов, указывая, что окислительные агенты катализа идентифицируются как ионы Sn⁴⁺, V⁵⁺ и Sb⁵⁺, обнаруженные в составе катализатора. При сравнении (методом XPS) пропорций парных металлов с их номинальными отношениями (заданными в условиях рецептуры приготовления), нами было показано, что поверхности Sn-V, Sb-V и катализатора Sn-V-Sb были существенно обогащены ванадием [3]. Так как энергия связи для V 2p^{3/2} этих образцов была на 0.7-0.8 эВ выше чем для чистого SbVO₄ (518.8 эВ), но близка к энергии связи для V₂O₅ (517.4 эВ), то можно предположить, что их поверхности доминирующе покрыты пентоксидом

ванадия V₂O₅, известным как довольно активный катализатор окисления. Как следствие, степень углеводородного превращения по вполне очевидным причинам увеличилась с повышением количества ванадия на поверхности бинарных композиций Sn-V, Sb-V и оксидных катализаторов Sn-V-Sb (рис. 1).

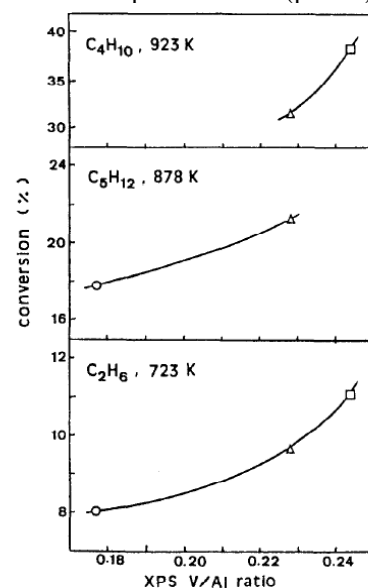


Рис. 1. Зависимость конверсии парафина от атомного отношения V/Al на поверхности Sn-V (○), Sb-V (△) и Sn-V-Sb (□) оксидных катализаторов

Такие отношения не наблюдались для наиболее избирательного катализатора Ni-V-Sb и его Ni-V- и Sb-V-составных элементов, так как все содержащие никель образцы не содержали свободные оксиды V₂O₅.

Образец оксидной системы Ni-V-Sb показал (XRD) присутствие фаз ортованадата никеля, антимоната никеля и ванадата сурьмы [4].

Содержавшаяся в катализаторе комбинация Ni-V, наряду с фазой Ni₃V₂O₈, включала небольшое количество NiO. Ни фазовый состав, ни степень окисления нанесенных металлических катионов, идентифицированных с помощью XPS как Ni²⁺, V⁵⁺ и Sb⁵⁺, не претерпевали изменений после испытания в каталитической реакции (табл. 2).

Таблица 2. Данные рентгеновской спектроскопии (XPS) для Ni-V-Sb-оксидной системы при различной обработке.

Катализатор ^a	Тип обработки	Энергия связи, эВ ^b			Атомное отношение		
		V 2p ^{3/2}	Ni 2p ^{3/2}	Sb 2p ^{3/2}	V/Al	Ni/Al	Sb/Al
Ni-V	A	517.6	856.6		0.186	0.105	
	B	517.7	856.7		0.189	0.097	
	C	517.2(58) 515.7(42)	856.8		0.067	0.111	
	D	516.5	856.8(90) 853.6(10)		0.073	0.059	
Sb-V	A	517.7		540.1	0.228		0.070
	B	517.6		540.1	0.239		0.078
	C	517.4(55) 515.9(45)		540.7		0.085	0.150
	D	516.2		540.6	0.065		0.132
Ni-V-Sb	A	517.7	856.6	540.1	0.214	0.160	0.060
	B	517.4(36)	856.5	540.0	0.226	0.164	0.058
	C	517.1(64) 515.9	856.8(94) 853.7(6)	540.5	0.066	0.100	0.116
	D	516.3	856.7(70) 853.1(30)	540.6(82) 537.8(18)	0.054	0.069	0.121

^a А – свежий катализатор; В – после окисления этана; С – восстановленный при 673К; D – восстановленный при 773К. ^b В круглых скобках указано содержание (%) элемента для различных пиков

Принимая во внимание, что Ni-V и оксиды Sb-V были более активны, но менее селективны, чем оксидная система Ni-V-Sb, итоговая селективность тройного катализатора могла быть связана с отсутствием свободного ванадия и оксида никеля. Из-за низкой энергии связи кислорода решетки и V₂O₅, и NiO, как известно, являются активными в глубоком окислении углеводородов [1]. В этом отношении было интересно изучить и сравнить способность к восстановлению катализатора Ni-V-Sb и его составных парных комбинаций Ni-V и Sb-V.

Корреляция между склонностью к восстановлению и селективностью катализаторов

Данные XPS-исследований, выполненных в процессе восстановления катализаторов водородом при 673 и 773К в ходе предварительной обработки катализатора, представлены в табл. 2.

При 673К сурьма оставалась не восстановленной во всех образцах, а никель был частично восстановлен только в катализаторе Ni-V-Sb. V⁵⁺ был частично восстановлен до V⁴⁺ во всех образцах, и степень восстановления была выше для тройного катализатора Ni-V-Sb по сравнению с двойными Ni-V- и Sb-V-катализаторами.

Восстановление при 773К значительно отличалось: при этой температуре ванадий был полностью восстановлен до V⁴⁺ во всех трех катализаторах. Одновременно, Ni²⁺ был частично восстановлен до Ni⁰ в бинарном оксиде Ni-V и значительно больше восстановлен в тройном смешанном оксиде Ni-V-Sb. Восстановление сурьмы было обнаружено только в тройной системе. Эти результаты указывают на то, что восстановительная способность на поверхности катализатора убывает в ряду: V⁵⁺ > Ni²⁺ > Sb⁵⁺ и что все эти катионы в тройном оксиде показали более высокую склонность к восстановлению, чем они проявляют ее в двойных оксидах Ni-V и Sb-V при соответственно меньшей селективности в них.

На рис. 2 показаны результаты температурно-программированного восстановления катализатора. Для оксида Sb-V был обнаружен один пик с максимумом приблизительно при 728К. Профили TPR содержания оксидов никеля показали два пика, которые сконцентрировались приблизительно при 613 и 707К в случае катализатора Ni-V и при 630 и 713К для катализатора Ni-V-Sb. Полученные результаты подтверждают, что при температурно-программированных условиях

легкость восстановления массивной части поверхности катализатора водородом соответствовала найденной последовательности Ni-V ~ Ni-V-Sb > Sb-V.

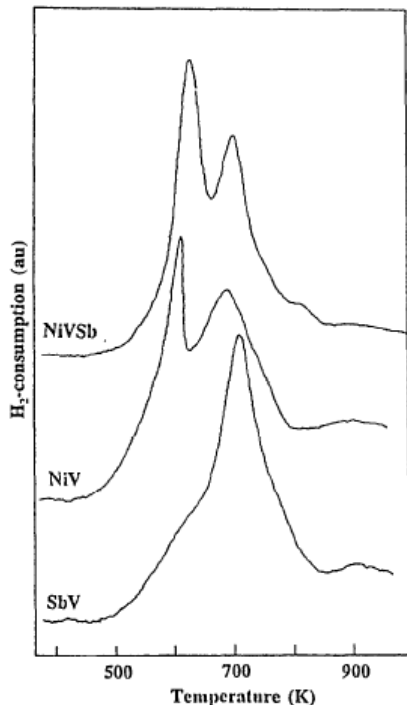


Рис. 2. Температурно-программированное восстановление катализаторов (10% H₂ в Ar со скоростью нагрева 10К/мин).

Сравнивая степень восстановления поверхности Ni-V-, Sb-V-оксидов с их каталитическими свойствами (табл. 3), можно сказать, что наиболее легко восстанавливаемый Ni-V-Sb-катализатор оказался самым селективным. О подобном результате сообщали ранее для оксидов V-Mo-Nb

Таблица 3. Каталитическая активность и селективность оксидной системы в окислительном дегидрировании этана.

Катализатор	S _{уд} (м ² /г)	Скорость ^а (моль/м ² ·ч)	Селективность, % ^б	
			конверсия 3%	конверсия 10%
Ni-V	99.7	0.13	45.7	41.8
Sb-V	100.7	0.12	48.1	46.7
Ni-V-Sb	74.8	0.09	63.2	50.0

^а Скорость реакции при 10% конверсии и 723К;

^б Селективность по этилену

В этом случае селективность в окислительном дегидрировании может быть выражена следующим образом:

$$S = \frac{r_3}{r_3 + r_4}$$

В первом приближении, при использовании предположения об устойчивом стационарном состоянии системы относительно реактивных разновидностей кислорода, это может быть преобразовано в выражение:

в реакции дегидрирования этана [3] и для трех фаз ванадата магния в реакции дегидрирования пропана [4]. Корреляция между селективностью и восстановительной способностью катализатора окислительного дегидрирования может интерпретироваться в предположении, что превращение углеводородов на обоих оксидах в олефины и оксиды углерода происходит на поверхности катализатора. Эта идея подтверждается линейным отношением между конверсией этана и временем контакта, наблюдаемым на оксидном катализаторе Ni-V-Sb, заявленным авторами [2], которые предполагают отсутствие вкладов от гетерогенно-гомогенных реакций.

Основанная на этом предположении предложенная нами упрощенная версия окислительно-восстановительного механизма для окисления этана дана в табл. 4 (здесь цифры I и II обозначают, соответственно, различные реакционные пути, для которых записаны соответствующие стехиометрические числа для каждой стадии). ZO и Z, соответственно, представляют окисленный и восстановленный участок поверхности катализатора. Активация кислорода, как предполагается, проходит в две ступени (стадии): формирование не полностью восстановленных разновидностей ZO₂ кислорода, которые могут быть молекулярно-радикальным ионом O²⁻ и его превращением в кислород решетки ZO. Последний вовлекается в реакцию окислительного дегидрирования, тогда как предыдущий окисляет этан в поверхностное промежуточное соединение карбонаткарбокси-латного типа, которое быстро разлагается до CO₂ и H₂O с помощью кислорода из газовой фазы [3].

$$S = \frac{2k_2[Z]}{2k_2[Z] + k_4P_h}$$

где P_h – парциальное давление этана.

В принципе, селективность, близкая к 100%, может быть достигнута при k₂[Z] >> k₄P_h. Наряду с высоким значением k₂, присутствие восстановленных участков на поверхности катализатора необходимо, чтобы получить хорошую селективность в окислительном дегидрировании.

В тех же условиях протекания реакции поверхность рассматриваемого катализатора,

как мы ожидаем, будет восстановлена до большей степени и, следовательно, рассмотренный катализатор покажет лучшую селективность. Этот вывод совпадает с данными, приведенными в [1, 2] для нанесенного на оксид алюминия оксида ванадия в окислительном дегидрировании *n*-бутана: большая селективность изолированных вариантов оксидов VO_x соответствует более восстановленной в стационарном состоянии поверхности, чем двумерная, менее селективная ванадиевая сеточная структура. Базовая роль ионов активных участков V₂O₅ является общепринятой, поскольку механизм реакции принимается через окислительно-восстановительный цикл между V⁵⁺ и V⁴⁺. Можно таким образом предположить, что чем легче этот цикл происходит, тем более

эффективен катализатор. Это имело место для катализатора Ni-V-Sb, который имел более высокую восстановительную способность ванадия и, соответственно, большую селективность в окислительном дегидрировании, чем в отдельности приготовленных бинарных оксидах Ni-V и оксид Sb-V. Отсутствием свободных оксидов NiO и V₂O₅ в тройной системе можно объяснить ее лучшую селективность, но не увеличенную ванадиевую восстановительную способность поверхности контакта. По сравнению со своими бинарными составными частями, катализатор Ni-V-Sb содержал те же самые фазы Ni₃V₂O₈ и SbVO₄ и, кроме того, дополнительную фазу NiSb₂O₆, которая, однако, не включала ванадий.

Таблица 4. Модельная версия восстановительного механизма окисления этана.

Стадии		Стехиометрические числа оборотов стадий по маршрутам	
		I	II
1	$Z + O_2 \leftrightarrow ZO_2 \quad (k_1)$	1	1
2	$ZO_2 + Z \leftrightarrow 2ZO \quad (k_2)$	1	0
3	$ZO + C_2H_6 \rightarrow Z + C_2H_4 + H_2O \quad (k_3)$	2	0
4a	$ZO_2 + C_2H_6 \rightarrow ZC_2H_6O_2 \quad (k_4)$	0	1
4b	$ZC_2H_6O_2 + 2.5O_2 \rightarrow Z + 2CO_2 + 3H_2O \text{ (fast)}$	0	1
I	$2C_2H_6 + O_2 = 2C_2H_4 + 2H_2O$		
II	$C_2H_6 + 3.5O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$		

Нам представляется, что имеет место кооперативный эффект взаимодействия между этими фазами, приводящими к повышению восстановительной способности ванадия. Однако, ни литературные данные, ни наши результаты не свидетельствуют явным образом в пользу точного механизма такой синергитической кооперации. Другое объяснение состоит в том, что, в ходе приготовления тройного катализатора имело место взаимное «загрязнение» между оксидами, содержащими и не содержащими ванадий. В этом случае в образующейся фазе или слое прохождение V⁵⁺ ↔ V⁴⁺-цикла может оказать влияние на ионы соседних металлов, отсутствующие в чистой фазе. Чтобы объяснить, какая интерпретация является более реальной для нашего катализатора, необходимо специально разработать эксперименты на чистых и «искусственно» загрязненных фазах, так же как и на их смесях. Это исследование продолжается.

Реакционный механизм и кинетика

Окисление этана, *n*-бутана и изопентана на изученных катализаторах привело к образованию олефинов, диенов, CO и CO₂; иные продукты окисления обнаружены не были. Селективность в окислительном дегидрировании уменьшалась с увеличением конверсии парафинов и была намного в меньшей мере функцией температуры, чем конверсии. Наблю-

даемые энергии активации для реакций окислительного дегидрирования углеводородов и полного окисления перечислены в табл. 5. В пределах объективного диапазона экспериментальных ошибок, энергии активации для этих двух реакций в действительности существенно отличались, что можно объяснить низкой чувствительностью селективности окислительного дегидрирования к температуре.

Изучение влияния времени контакта на каталитическую работу оксидной композиции Ni-V-Sb показывает, что при коротких временах контакта с каталитическими центрами поверхности олефины и оксиды углерода были сформированы из углеводородов через параллельные реакции. При экстраполяции к нулевой конверсии дегидрирующая селективность была довольно высокой, 90%-ной. С увеличением конверсии углеводородов селективность по CO₂ увеличилась за счет убывания суммарной селективности по олефинам и диенам, что дает основание предполагать существование последовательных реакций в эти продукты при более длительных временах контакта с катализатором. В этом случае бутадие и изопрен продемонстрировали намного более высокую реакционную способность в деструктивных превращениях, чем предшествующие им моноолефины. Эти результаты подтверждают параллельно-последовательный механизм реакции.

Кинетика окислительных превращений *n*-бутана, изопентана и этилбензола на оксидном катализаторе Ni-V-Sb была описана той же самой моделью, основанной на окислительно-восстановительном механизме. Скорости окислительного дегидрирования и реакций глубокого окисления подчинялись выражениям $r_i = k_i P_h P_o^{0.5}$ и $r_j = k_j P_h P_o$, соответственно, в

которых P_h и P_o являются парциальными давлениями парафинов (или этилбензола) и кислорода. Так как имели место различные зависимости от концентрации газофазного кислорода, эта переменная (кинетический порядок по кислороду) оказалась ключевым параметром, затрагивающим селективность дегидрогенизационного процесса.

Таблица 5. Энергии активации окислительного дегидрирования и деструкции парафинов на Ni-V-Sb-оксидном катализаторе.

Парафин	E, кДж/моль	
	Дегидрирование	Деструкция
Этан	96.6	121.8
<i>n</i> -Бутан	151.2	138.6
Изопентан	142.8	184.8

С использованием кинетических данных были выполнены математическое моделирование и оптимизация процессов. С точки зрения проектирования конструкционного оформления реактора были предсказаны два режима работы для обеспечения хорошей перспективы развития промышленной технологии. Это были: (I) – каскад реакторов со стационарным слоем неподвижного катализатора с распределенной подачей кислорода и (II) – реактор с движущимся единственным слоем с идеальным смешением углеводорода и кислорода. С использованием окислительного дегидрирования *n*-бутана в трехсекционном реакторе с неподвижными слоями катализатора удается

увеличить выход бутадиена от 17 до 22-23% за проход. При этом при использовании рециркуляционной технологии выход повышается до 30%. В односекционном реакторе с движущимся (псевдооживленным) слоем была получена более высокая селективность по сумме бутенов и бутадиена при значительно более низких разбавлениях бутана водяным паром C_4H_{10}/H_2O . В последнем случае, однако, были некоторые проблемы, связанные с механическим износом сферических гранул катализатора. Что касалось стабильности каталитической активности, то она не изменялась в течение 500 ч в пилотном масштабе управления процессом.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Пат. 2465714 Fr. / R. G. Rizayev, M. M. Miratayev. – 1981.
2. Ammoxidation of aromatics / A. B. Azimov, V. P. Vislovskii, E. A. Mamedov, R. G. Rizayev // J. Catal. – 1991. – Vol. 127. – P. 354–360.
3. Пат. 1234397 СССР. / В. С. Алиев, Р. М. Талышинский. – 1986.
4. Пантелеева, Ю. А. Кинетический характер влияния природы активации носителя Ni-V-Sb-оксидного катализатора в реакции одностадийного окислительного дегидрирования *n*-бутана в дивинил / Ю. А. Пантелеева, А. М. Мусаев, Р. М. Талышинский // Кинетика и катализ. – 1991. – Т. 32, № 3. – С. 642–646.