

4-ступенчатый адиабатический реактор с распределенной на каждую ступень подачей кислорода и впрыском между ступенями абгазной соляной кислоты для охлаждения реакционного газа и возврата в него непрореагировавшего хлористого водорода. Условия проведения процесса: температура на входе в слой катализатора 300—320 °С, на выходе — 400—420 °С; степень превращения прореагировавшего метана в оксиды углерода — 7 %; селективность образования хлористого метила в сумме хлорметанов — 90 %.

4. Разработана принципиальная технологическая схема сбалансированного по хлору процесса получения этилена и пропилена из природного газа. Определены условия осуществления реакций оксихлорирования метана и пиролиза хлористого метила в промышленных реакторах.

5. Процесс может быть реализован прежде всего на заводах, испытывающих потребность в этилене для увеличения выпуска дефицитного винилхлорида и имеющих опыт работы с соляной кислотой и хлорпроизводными углеводородов.

Литература

1. *Chen J.Q., Vora B.V.* // 7 th Natural Gas conversion Symposium. — Dalian, China, June 6—10. 2004. abs. 1—01—071.
2. *Fox J.M., Chen T.P., Degen B.D.* // Chem. Eng. Prog. 1990. V. 86. P. 42.
3. *Трегер Ю.А., Розанов В.Н.* // Успехи химии. 1989. Т. 58. В. 1. С. 138.
4. *Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Луньков С.А.* и др. // Катализ в промышленности. 2009. № 2. С. 14.
5. *Розанов В.Н., Гвозд Е.В., Бабич Н.Ф.* и др. // Химическая промышленность. 1989. № 10. С. 726.
6. *Розанов В.Н., Гвозд Е.В., Кернерман В.А.* и др. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. Вып. 1. С. 148.
7. *Аглулин А.Г.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова. 1979. 150 с.
8. *Розанов В.Н.* // Химическая промышленность. 1996. № 6. С. 351.
9. Пат. № 2394805 (РФ). Каталитический способ переработки метана / Ю.А. Трегер, В.Н. Розанов, М.Р. Флид. 2010.

УДК 544.478.41 + 542.943-99

СЕЛЕКТИВНОЕ ГАЗОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТАНОЛА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ НА ОКСИДНЫХ И ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2012 г. **К.Ю. Колтунов**^{1,2},
В.И. Соболев¹

¹ Институт катализа СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Введение

Начиная с 2000 г. быстро растет производство биоспиртов (этанол, бутанол, глицерин и др.), которые становятся все более доступным сырьем. В 2010 г. общемировое производство только биоэтанола составило около 70 млн т (прирост 15 % по отношению

к 2009 г.) [1]. Основные страны-производители биоэтанола — Бразилия и США (около 90 % рынка), а также Китай, Канада, Индия, Германия и Франция. В зависимости от места производства, вида растительного сырья (сахарный тростник, кукурузные початки, зерно) и используемой технологии, себестоимость биоэтанола меняется в широком диапазоне, допуская его рентабельное (Бразилия) или дотационное (США) использование в качестве компонента моторного топлива. Согласно прогнозам,

Колтунов К.Ю. — д-р хим. наук, вед. науч. сотрудник Института катализа СО РАН; проф. Новосибирского государственного университета. Тел.: (383) 326-97-65. E-mail: koltunov@catalysis.ru

Соболев В.И. — канд. хим. наук, зав. лабораторией Института катализа СО РАН. Тел. тот же. E-mail: visobo@catalysis.ru

в ближайшей перспективе биоэтанол станет еще более доступным за счет перехода на технологию 2-го поколения с использованием лигноцеллюлозной биомассы в качестве исходного сырья [2].

Вполне закономерно, что «топливный», 99,8 %-ный биоэтанол, а также более дешевый промежуточный продукт с увеличенным содержанием воды начинают рассматривать в качестве альтернативного углеводородам возобновляемого химического сырья. Именно этим обусловлено заметное увеличение фундаментальных исследований по изучению селективных превращений этанола в продукты с добавочной стоимостью. Одним из приоритетных направлений этих исследований является каталитическое газофазное окисление этанола и других спиртов таким доступным и экологически чистым окислителем, как молекулярный кислород (воздух), с целью разработки новых «зеленых» технологий получения соответствующих альдегидов, карбоновых кислот и других производных.

По литературным данным [3], наиболее эффективным катализатором селективного окисления этанола в ацетальдегид является оксид ванадия, нанесенный на TiO_2 , однако максимальный выход ацетальдегида (80 %) достигается на нем лишь при неполной конверсии этанола. Окисление этанола в уксусную кислоту эффективно в присутствии смешанного оксида ванадия, молибдена и ниобия, нанесенного на TiO_2 [4]: достигается высокий (> 90 %) выход уксусной кислоты и высокая производительность (до $1 \text{ г г-кат.}^{-1} \text{ч}^{-1}$). Однако эти показатели получены при повышенном давлении (1,6 МПа) и наличии в исходной смеси десятикратного мольного эквивалента воды, что значительно снижает ценность реакции, поскольку продуктом является сильно разбавленная водная уксусная кислота. Целевыми продуктами парциального окисления этанола и попутных реакций являются также этилацетат и 1,1-диэтоксиэтан [5–7].

Цель данного исследования: найти более эффективные катализаторы газофазного селективного окисления этанола. В качестве перспективных каталитических систем рассматривались: оксид ванадия, нанесенный на TiO_2 , смешанные оксиды ванадия, молибдена, теллура и ниобия, а также золото, нанесенное на оксиды кремния, алюминия и титана. В результате их тестирования в условиях температурно-программируемой реакции газофазного окисления этанола установлено, что некоторые из испытанных катализаторов проявляют высокую

(и даже рекордно высокую) каталитическую активность и селективность в парциальном окислении этанола до ацетальдегида, уксусной кислоты и этилацетата.

Экспериментальная часть

Приготовление и характеристика катализаторов. Образец $20\% \text{V}_2\text{O}_5\text{—TiO}_2$ ($S_{\text{ВЕТ}} = 111 \text{ м}^2/\text{г}$) получен пропиткой доступного в денежном отношении TiO_2 (анатаз, «Alfa Aesar» (Германия), площадь удельной поверхности — $350 \text{ м}^2/\text{г}$) водным раствором оксалата ванадила, приготовленного из V_2O_5 (> 99,6 %, «Рехахим», Россия) и щавелевой кислоты (> 97 %, «Рехахим», Россия), с последующей сушкой на воздухе при 110°C в течение 24 ч и прокаливанием в токе воздуха (50 мл/мин) в течение 4 ч при 400°C . Полученный катализатор охарактеризован методами РФА и ИК-спектроскопии, температурно-программируемым восстановлением H_2 и методом дифференциального растворения [8].

Методика приготовления и характеристика смешанных оксидов Mo—V—Nb , Mo—V—Te и Mo—V—Nb—Te приведены в работах [9–12]. Окончательное прокалывание образцов, обеспечивающее формирование необходимой активной фазы, проводили при температурах 400, 550 и 600°C , соответственно.

Золотосодержащие катализаторы приготовлены с использованием HAuCl_4 (99,9 %, «ABCR», Германия) и коммерчески доступных носителей TiO_2 (Aerolyst 7708, «Degussa AG», Германия) и Al_2O_3 (A-201 «LaRoche Industries Inc.», США). Промывали катализаторы водным аммиаком. Образцы 2 % Au ($d = 1,9 \pm 1,0 \text{ нм}$) — TiO_2 и 2 % Au ($d = 2,2 \pm 1,0 \text{ нм}$) — Al_2O_3 , где d — средний размер частиц золота, охарактеризованы методами электронной микроскопии и фотоэлектронной спектроскопии (ЭСХА) [13, 14].

Тестирование катализаторов. Температурно-программируемые реакции газофазного окисления этанола проводили при атмосферном давлении в трубчатом кварцевом реакторе с внутренним диаметром 6 мм в проточном режиме с неподвижным слоем катализатора (частицы размером 0,25–0,5 мм; масса навески — 500 мг). Молярное соотношение компонентов газовой реакционной смеси, подаваемой в реактор: $\text{EtOH}/\text{O}_2/\text{He} = 2/18/80$; объемная скорость подачи смеси (ОСПС) — 3600 ч^{-1} . Температуру (с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$) измеряли внутри реактора с помощью термпары, помещенной в слой катализатора. Скорость нагрева реактора — $1^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Реакционную смесь анализировали методом газовой хроматографии с использованием двух пламенно-ионизационных детекторов. Разделение органической составляющей газовой смеси (метан, этилен, этанол, ацетальдегид, уксусная кислота, диэтиловый эфир, этилацетат) проводили на капиллярной колонке длиной 30 м, диаметром 0,32 мм (неподвижная фаза — пористый полимер на основе дивинилбензола) при температуре 170 °С. Для разделения СО и СО₂ использовали металлическую набивную колонку с полимерным пористым сорбентом Porapak Q длиной 1,5 м, термостатированную при 20 °С. Далее СО и СО₂ пропускали через метанатор, преобразующий СО, СО₂ в метан, с последующим анализом на пламенно-ионизационном детекторе.

Перед измерением кинетических характеристик реакций катализаторы активировали 1 ч в реакторе при 400 °С (оксидные катализаторы) или при 300 °С (золотосодержащие катализаторы) в токе О₂/Не (1 : 3). Затем через охлажденный до 80 °С реактор пропускали реакционную смесь в течение 20–30 мин для достижения стационарных начальных условий.

Обсуждение результатов

На рис. 1 показана температурная зависимость конверсии этанола и выходы реакции по основным продуктам окисления для образца 20 % оксида ванадия, нанесенного на TiO₂. Полная конверсия этанола достигается уже при 140 °С. Максимальный выход ацетальдегида (91 %) получен при почти полной

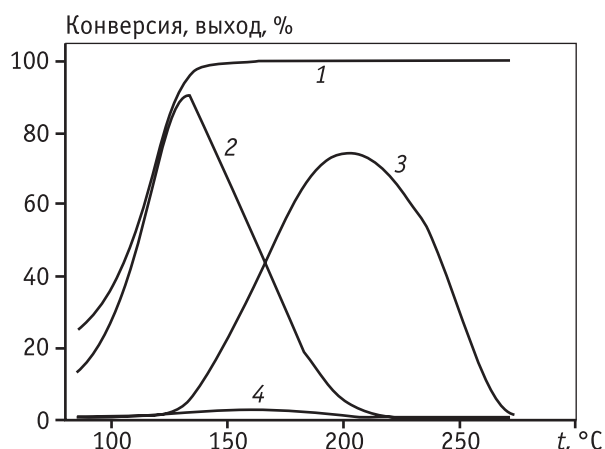


Рис. 1. Температурная зависимость каталитической активности V₂O₅-TiO₂: конверсия этанола (1) и выходы: ацетальдегида (2), уксусной кислоты (3), этилацетата (4). Состав смеси (мол.%): EtOH – 2, О₂ – 18, Не – 80. ОСПС = 3600 ч⁻¹

Максимальные значения выходов ацетальдегида и уксусной кислоты в реакции селективного газофазного окисления этанола* для исследованных катализаторов

Катализатор	Температура, °С	Выход ацетальдегида, %	Выход уксусной кислоты, %
V ₂ O ₅ /TiO ₂	133	91	–
	200	–	75
Mo–V–Nb	175	78	–
	280	–	83
Mo–V–Te	220	99	–
Mo–V–Nb–Te	260	–	91
	250	–	98**
Au (2 %)/TiO ₂	115	48	–
	290	–	45
Au (7 %)/TiO ₂	120	65	–
	230	–	18
Au (2 %)/Al ₂ O ₃	225	62	–
	295	–	43

* Состав реакционной смеси (мол.%): EtOH – 2, О₂ – 18, Не – 80. ОСПС = 3600 ч⁻¹.
 ** ОСПС = 900 ч⁻¹.

конверсии этанола (см. таблицу). С последующим ростом температуры выход по ацетальдегиду падает, по уксусной кислоте — растет, достигая максимума (75 %) при 200 °С (рис. 1; таблица). Дальнейшее повышение температуры приводит к доминированию глубокого окисления органических соединений до СО и СО₂. В отличие от описанных в литературе примеров селективного окисления этанола [3], данная реакция не требует ни повышенного давления, ни добавления воды для оптимизации выхода продуктов.

Значимые результаты получены при переходе на другой тип катализаторов — смешанные 3- и 4-компонентные оксиды ванадия, молибдена, ниобия и теллура. На рис. 2 приведены результаты испытания 3-компонентного оксида состава Mo₁V_{0,32}Nb_{0,38}O_x, оказавшегося эффективным катализатором селективного окисления этанола в уксусную кислоту (выход 83 % при 280 °С) при атмосферном давлении и без добавления воды (ср. [4]). Однако, как следует из рис. 2, для селективного превращения этанола в ацетальдегид или этилацетат этот катализатор малоприспособен.

Замена ниобия на теллур приводит к рекордно высокой эффективности ванадий-молибденовых

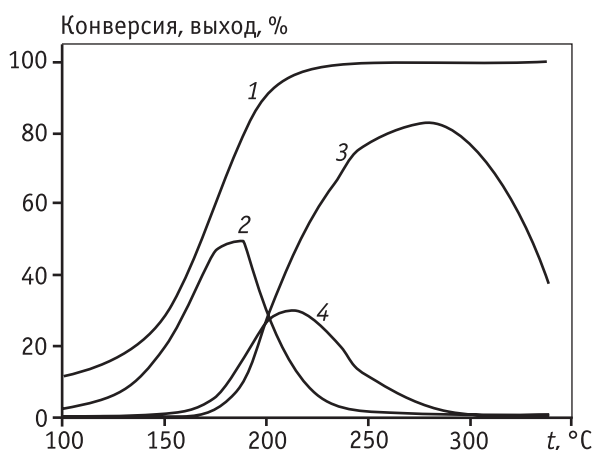


Рис. 2. Температурная зависимость каталитической активности $\text{Mo}_1\text{V}_{0,32}\text{Nb}_{0,38}\text{O}_x$: конверсия этанола (1) и выходы ацетальдегида (2), уксусной кислоты (3), этилацетата (4). Состав смеси (мол.%): EtOH – 2, O_2 – 18, He – 80. ОСПС = 3600 ч^{-1}

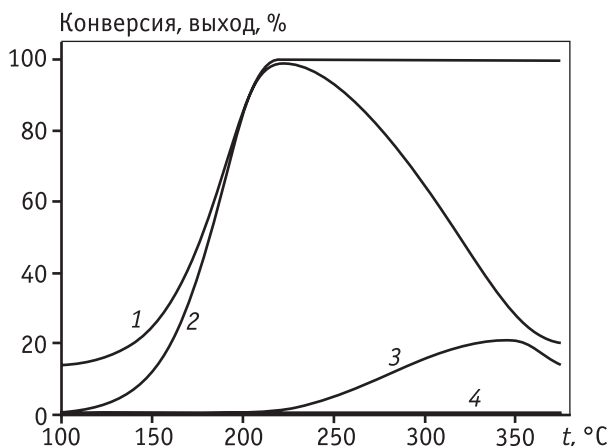


Рис. 3. Температурная зависимость каталитической активности $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Te}_{0,2}\text{O}_x$: конверсия этанола (1) и выходы ацетальдегида (2), уксусной кислоты (3), этилацетата (4). Состав смеси (мол.%): EtOH – 2, O_2 – 18, He – 80. ОСПС = 3600 ч^{-1}

катализаторов в окислении этанола до ацетальдегида. На рис. 3 представлены кинетические характеристики реакции для образца состава $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Te}_{0,2}\text{O}_x$. Ацетальдегид образуется с высокой селективностью в широком диапазоне температур. При 220 °C выход продукта достигает 99 %. Очевидно, это связано с повышенной устойчивостью ацетальдегида к дальнейшему окислению на данном катализаторе.

В отличие от 3-компонентных оксидов, 4-компонентный катализатор состава $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$ показывает высокую эффективность при окислении этанола в уксусную кислоту: она образует-

ся с выходом более 90 % при 260 °C (рис. 4). При температуре 210 °C этот же катализатор позволяет получать смесь уксусной кислоты и этилацетата с хорошим суммарным выходом — 92 %, молярное соотношение продуктов ~ 1 : 1. Уменьшение объемной скорости подачи реакционной смеси в 4 раза (для понижения температуры и повышения селективности реакции) увеличивает выход уксусной кислоты до 98 % (см. таблицу). За исключением небольшого количества легко отделяемых оксидов углерода, единственной примесью в продукте является вода (попутный продукт окисления) в стехиометрическом количестве. Таким образом, образуется ~ 78 %-ная уксусная кислота. Даже при повышении содержания этанола в стартовой реакционной смеси до 20 % достигается его полная конверсия. При этом выход уксусной кислоты составляет 86 %, а суммарный выход уксусной кислоты и этилацетата — 93 %. Использование высоких концентраций этанола (более 18 %) важно не только для увеличения производительности, которая в данном режиме превышает 3 г продукта в час на 1 грамм катализатора, но и позволяет вывести реакцию из зоны взрываемости смеси этанол — кислород, обеспечивая безопасность процесса.

В последние годы отмечается особый интерес исследователей к золоту, нанесенному на различные носители, в связи с его высокой каталитической активностью в широком круге химических превращений, включая реакции окисления CO, спиртов, сахаров и других органических субстратов [15–17].

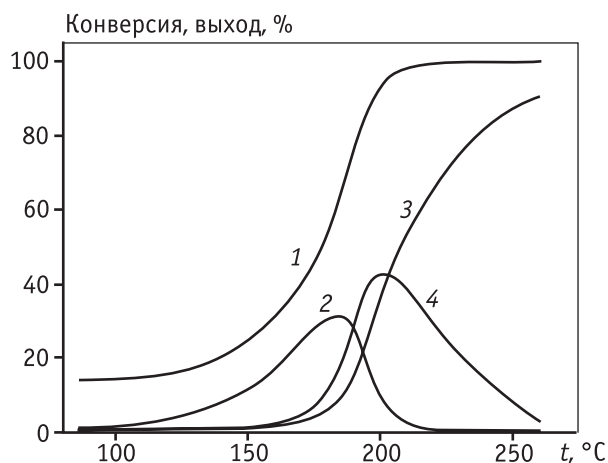


Рис. 4. Температурная зависимость каталитической активности $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_x$: конверсия этанола (1) и выходы ацетальдегида (2), уксусной кислоты (3), этилацетата (4). Состав смеси (мол.%): EtOH – 2, O_2 – 18, He – 80. ОСПС = 3600 ч^{-1}

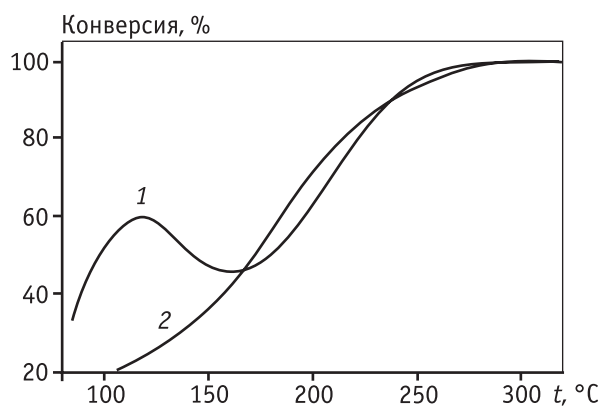


Рис. 5. Температурная зависимость конверсии этанола на катализаторах Au-TiO₂ (1) и Au-Al₂O₃ (2). Состав смеси (мол.%): EtOH – 2, O₂ – 18, He – 80. ОСПС = 3600 ч⁻¹

Нами изучена активность золота (массовая доля 2 %, средний размер частиц около 2 нм), нанесенного на оксиды титана и алюминия. Золотосодержащие катализаторы, по сравнению с приведенными выше, оказались малоэффективными в газофазном окислении этанола. Полная конверсия этанола достигается лишь при температуре выше 250 °C (рис. 5). При этом селективность по продуктам частичного окисления невысока даже при неполной конверсии этанола (см. таблицу). Повышение содержания золота в катализаторе до 7 % существенно не увеличивает каталитическую активность и дает умеренный, 65 %-ный выход ацетальдегида (см. таблицу). С другой стороны, благодаря проведенному исследованию, для золота, нанесенного на TiO₂, выявлен необычный профиль каталитической активности с низкотемпературным промежуточным пиком в области 120 °C (рис. 5). Это представляет интерес при изучении механизма низкотемпературной каталитической активности золота [14].

В таблице приведены основные показатели эффективности испытанных катализаторов. Из них следует, что для получения ацетальдегида наиболее эффективными являются: оксид ванадия, нанесенный на TiO₂, позволяющий окислять этанол при невысокой (около 130 °C) температуре, а также 3-компонентный смешанный оксид ванадия, молибдена и теллура. Для получения уксусной кислоты целесообразно применять 4-компонентный смешанный оксид ванадия, молибдена, ниобия и теллура. Использование золотосодержащего катализатора даже с высоким содержанием золота не может составить конкуренцию использованию оксидных катализаторов.

Заключение

Показана высокая эффективность ряда твердых оксидных катализаторов в селективном газофазном окислении этанола в ацетальдегид, уксусную кислоту и смесь уксусной кислоты и этилацетата. Принимая во внимание быстрый рост производства и развитие новых технологий получения биоэтанола — возобновляемого, экологически безопасного сырья, учитывая доступность и экологическую чистоту применяемого окислителя (молекулярный кислород или воздух), а также несложность газофазных процессов в широких масштабах, изученные реакции можно использовать при разработке новых «зеленых» технологий получения продуктов частичного окисления этанола и других спиртов.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.».

Литература

1. Renewable Fuels Assoc. <http://www.ethanolrfa.org/pages/ethanol-facts-trade>
2. Cheng J.J., Timilsina G.R. // Renewable Energy. 2011. V. 36. P. 3541–3549.
3. Jørgensen B., Kristensen S.B., Kunov-Kruse A.J., Fehrmann R., Christensen C.H., Riisager A. // Top Catal. 2009. V. 52. P. 253–257.
4. Li X., Iglesia E. // Chem. Eur. J. 2007. V. 13. P. 9324–9330.
5. Centi G., Cavani F., Trifiro F. Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001.
6. Jørgensen B., Christiansen S.E., Thomsen M.L.D., Christensen C.H. // J. Catal. 2007. V. 251. P. 332–337.
7. Gaspar A.B., Esteves A.M.L., Mendes F.M.T., Barbosa F.G., L.G. Appel // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 363. P. 109–114.
8. Popova G.Ya., Andrushkevich T.V., Semionova E.V., Chesalov Yu.A., Dovlitova L.S., Rogov V.A., Parmon V.N. // J. Mol. Catal. A. 2008. V. 283. P. 146–152.
9. Kardash T.Yu., Plyasova L.M., Bondareva V.M., Andrushkevich T.V., Dovlitova L.S., Ischenko A.I., Nizovskii A.I., Kalinkin A.V. // Appl. Catal. A: Gen. 2010. V. 375. P. 26–36.
10. Popova G.Ya., Andrushkevich T.V., Dovlitova L.S., Alechina G.A., Chesalov Yu.A., Ischenko A.V., Ischenko E.V., Plyasova L.M., Malakhov V.V., Khramov M.I. // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 353. P. 249–257.
11. Ищенко Е.В., Андрушкевич Т.В., Попова Г.Я., Чеса-

- лов Ю.А., Плясова Л.М., Ищенко А.В., Кардаш Т.Ю., Довлитова Л.С. // Катализ в промышленности. 2010. Т. 4. С. 7—13.
12. Sobolev V.I., Koltunov K.Yu. // ChemCatChem. 2011. V. 3. P. 1143—1145.
13. Simakova O.A., Sobolev V.I., Koltunov K.Yu., Campo B., Leino A.-R., Kordás K., Murzin D.Yu. // ChemCatChem. 2010. V. 2. P. 1535—1538.
14. Sobolev V.I., Simakova O.A., Koltunov K.Yu. // ChemCatChem. 2011. V. 3. P. 1422—1425.
15. Pina C.D., Falletta E., Prati L., Rossi M. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 2077—2095.
16. Corma A., Garcia H. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 2096—2126.
17. Mallat T., Baiker A. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 3037—3058.

УДК 541.64 : 678.762

СИНТЕЗ ПОЛИИЗОПРЕНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ В ТУРБУЛЕНТНЫХ ПОТОКАХ ТИТАНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2012 г. Ю.В. Морозов,
И.Ш. Насыров, В.П. Захаров,
В.З. Мингалеев, Е.М. Захарова

ОАО «Синтез-Каучук», Стерлитамак
ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», Уфа
Учреждение РАН Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа

Введение

Объем современного производства изопренового каучука в России составляет около 410 тыс. т/год. Основными потребителями полиизопрена являются производства шин и широкий ассортимент резино-технических изделий (более 50 тыс. наименований: технические изделия из мягкой резины, подошвы для обуви, ленточные транспортеры, разнообразные трубы и шланги всех видов, электроизоляция, герметики, клеи, краски на латексной основе и т.д.).

В промышленном производстве изопренового каучука марки СКИ-3 используется каталитическая система $\text{TiCl}_4\text{—Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$, модифицированная различными добавками [1]. Приготовление ката-

литической системы является важнейшей стадией технологического процесса, поскольку позволяет влиять на кинетику полимеризации и свойства полиизопрена.

Активные центры (АЦ) катализатора образуются за счет окислительно-восстановительных реакций между исходными компонентами каталитической системы и формирования поверхностной структуры активного в полимеризации осадка. Для приготовления катализатора используется объемный аппарат, оснащенный механической мешалкой и внешним контуром циркуляции для охлаждения и непрерывного отбора каталитической системы. Отбор катализатора производится в другом объемном аппарате для «созревания» партии каталитического комплекса в необходимом для полимеризации объеме. Применение указанной схемы позволяет в одном аппарате готовить каталитическую систему, а из другого непрерывно ее подавать в полимеризатор для синтеза полиизопрена. Микрогетерогенность катализатора является причиной агрегации частиц и неравномерности подачи каталитической системы на линию полимеризации, способствуя по-

Морозов Ю.В. – генеральный директор ОАО «Синтез-Каучук». Тел.: (3473) 43-50-98, 29-42-48. E-mail: morozov@kauchuk-str.ru

Насыров И.Ш. – канд. техн. наук, начальник ЦЗЛ той же организации. Тел.: (3473) 43-96-53. E-mail: czl@kauchuk-str.ru

Захаров В.П. – д-р хим. наук, проф. Башкирского государственного университета. Тел.: (917) 348-15-31. E-mail: zaharovvp@mail.ru

Мингалеев В.З. – канд. хим. наук, науч. сотрудник Института органической химии УНЦ РАН. Тел.: (906) 101-46-28. E-mail: mingaleevvz@rambler.ru

Захарова Е.М. – канд. хим. наук, науч. сотрудник того же института. Тел.: (917) 340-44-72. E-mail: lena991999@mail.ru