

**V₂SbCr OKSİD SİSTEMİNİN KATALİTİK XÜSUSİYYƏTLƏRİNİN
PROPANIN OKSİDLƏŞDİRİCİ DEHİDROGENLƏŞMƏ
REAKSİYASINDA ÖYRƏNİLMƏSİ****N.T.ŞƏMİLOV, T.Y.SÜLEYMANOV, V.Y.ŞEYNİN**

Propanın oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyası üçün effektiv katalizatorların intensiv axtarışı nəticəsində daha perspektivli hopdurulmuş oksid sistemlər müəyyən edilmişdir. Bu katalizatorlar üzərində propilenin çıxımına görə seçicilik xeyli artmışdır. Belə ki, VSbCr/Al₂O₃ katalizatoru üzərində 56%-ə yaxın seçicilikdə propilenin çıxımı ~21% olmuşdur.

Alkanların üzvi sintez sənayesinin çox qiymətli yarım məhsulları olan olefinlərə çevrilməsi prosesi hal-hazırda katalizin ən intensiv tədqiqat obyektlərindən biridir.

Alkenləri qısa zəncirli alkanların katalitik dehidrogenləşməsindən də almaq olar. Lakin alkanların dehidrogenləşməsi yolu ilə müvafiq alkenlərin alınması endotermik proses olub, 600°C-dən yüksək temperaturlarda reallaşdığından, eyni zamanda koksun və digər dərin oksidləşmə məhsullarının əmələ gəlməsi ilə müşayiət olunduğundan bu üsul sərfəli hesab olunmur. Belə olan halda katalizatorun vaxtaşırı regenerasiyası məsələsi meydana çıxır ki, bu da müəyyən çətinliklər törədir. Klassik dehidrogenləşmə prosesinin nəzəri cəlb edən ən mükəmməl alternativi oksidləşdirici dehidrogenləşmədir. Bu prosesdə ayrılan hidrogen oksidləşir və reaksiyanın mütləq yüksək temperaturu nəzərəcarpacaq dərəcədə azalır, bu səbəbdən proses daha aşağı temperaturda reallaşa bilər.

V-əsasında katalizatorlar üzvi maddələrin oksidləşmə reaksiyalarında yüksək fəallıq göstərilir. Bu tip katalizatorlar xüsusilə alkanların oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyalarında yüksək seçicilik nümayiş etdirirlər. Belə ki, son zamanlar V-əsasında oksid sistemlər alkanların oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyalarında geniş tətbiq olunmaqdadır. Fərdi V₂O₅-in bu reaksiyaların əksəriyyətində aktiv olmasına baxmayaraq, reaksiya məhsullarına görə seçiciliyi çox aşağı olur. Lakin bu komponentin müxtəlif daşıyıcılar (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂) üzərinə hopdurulması və ya katalizatorun müxtəlif elementlərlə modifikasiya olunması nəticəsində onun katalitik xüsusiyyətləri müsbət istiqamətə xeyli dəyisir. V₂O₅-in qələvi və qələvi-torpaq metal oksidləri ilə modifikasiya olunmuş nümunələri etan,

propan və izobutanın oksidləşdirici dehidrogenləşmə katalizatoru kimi çox uğurla tədqiq olunmuşdur [1-4].

Qeyd etmək lazımdır ki, bütün bu deyilənlər müəyyən mənada ilkin maddələr və reaksiya məhsullarının dərin oksidləşməsi ilə tarazlaşdırıla bilər. Bu səbəbdən də işlənilib hazırlanmış oksidləşdirici dehidrogenləşmə katalizatorlarının seçiciliyinə çox ciddi tələbatlar verilir. Kiçik molekullu karbohidrogenlərdən C₂-C₃ karbohidrogenlərin oksidləşdirici dehidrogenləşməsi istiqamətində cüzi nailiyyətlər əldə edilmişdir. Bu işə alkanlarda davamlı C-H rabitəsinin yumşaq oksidləşməyə meyli olması və reaksiyaqabiliyyətli olefinin reaksiya mühitində qorunub saxlanması şərtlərinin bir araya gətirilməsi məsələlərində meydana çıxan çətinliklərlə əlaqədardır. Digər tərəfdən xammalın ucuz olması və təbii ehtiyatlarının bol olması propanın propilənə oksidləşdirici çevrilməsi məsələsini daha maraqlı edir. Propanın qiymətli propilənə çevrilməsi məsələləri karbohidrogen ehtiyatları ilə zəngin olan Respublikamız üçün daha da aktualdır. Belə ki, neft mədənlərində neft hasilatı zamanı ayrılan səmt qazlarının tərkibində olan propan, onun məqsədyönlü istifadə olunması metodikasının olmaması səbəbindən, ya enerjidaşıyıcı kimi qızdırıcı qurğularda istifadə olunur, ya da ən yaxşı halda məşəldə yandırılır.

Bütün bu deyilənləri nəzərə alaraq tərəfimizdən məqsədyönlü sistemli tədqiqatlar aparılmaqla propanın propilənə oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasının katalizatorlarının seçilməsi həyata keçirilmişdir. Bu tədqiqatda katalizator olaraq digər alakanların oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyalarında da öyrəndiyimiz γ -Al₂O₃ üzərinə hopdurulmuş vanadiumlu oksid sistemlər nəzərdən keçirilmişdir.

Təcrübi hissə

Katalizatorlar müvafiq duz məhlullarının dənəvərlərinin ölçüləri 0,3-0,8 mm olan γ -Al₂O₃ üzərinə hopdurulması yolu ilə hazırlanmışdır. Aktiv komponentlər daşıyıcı üzərinə hopdurulduqdan sonra 120°C-də hava axınında qurudulmuş, sonra 600°C-də bir necə saat közərdilmişdir. Daşıyıcı üzərində metal oksidlərinin ümumi miqdarı 30 çəki%-ni aşmamışdır. Sintez olunmuş oksidləşdirici dehidrogenləşmə katalizatorlarının katalitik aktivliyi axın tipli mikrokatalitik qurğuda öyrənilmişdir. Tədqiq olunan katalizator nümunəsi reaktora doldurulmuş, tərپənməz katalizator layından əvvəl və sonra boş qalan sahə qaz fazada baş verə biləcək qeyri-katalitik reaksiyaların qarşısını almaq məqsədilə kvarts ovuntusu ilə doldurulmuşdur. Reagentlər və reaksiya məhsullarının analizi detektorla təchiz olunmuş LXM-80 MD xromotoqrafında həyata keçirilmişdir.

Nəticələr və müzakirəsi

Sintez olunmuş hopdurulmuş vanadiumlu oksid katalizatorların katalitik aktivliyinin təyin olunmuş qiymətləri cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1

γ -Al₂O₃ üzərinə hopdurulmuş oksid sistemlərin propanın oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasında katalitik aktivliyi
Temperatur 600°C, P_{C₃H₈}=20kPa, P_{O₂}=10kPa, kontakt müddəti 2san.

Katalizator	X(C ₃ H ₈), %	Seçicilik				C ₃ H ₆ çıxımı, %-lə
		C ₃ H ₆	C ₁ -C ₂	CO ₂	CO	
Katalizatorsuz reaktor kvarts ovuntusu ilə doldurulmuşdur						
550°C	0.6	17.0	—	49.0	34.0	0.1
650°C	1.8	42.1	28.6	11.5	17.8	0.8
V(5,8%)	21.1	52.7	6.2	21.5	19.6	11.1
V(17,7%)	28.7	57.1	6.0	21.2	15.7	16.4
Sb	13.6	24.9	28.3	35.0	11.8	3.4
VCr	26.4	58.7	5.1	22.9	13.3	15.5
VSbCr	38.0	56.0	13.2	19.4	11.5	21.3
VSbCrBa	35.8	58.6	11.2	19.2	10.9	21.0

Bu katalizatorlar üzərində propanın oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyasının məhsulları propilen, karbonun monooksidi və dioksidi, cüzi miqdarda C₁-C₂ karbohidrogenlər olmuşdur. Bir-iki nümunədə maye karbohidrogenlərin izi müşahidə edilmişdir.

Cədvəldə verilən nəticələrdən görünür ki, fərdi stibium oksidi tədqiq olunan reaksiya üçün az aktivdir və çox kiçik seçiciliyə malikdir, vanadium oksidi isə bundan fərqli olaraq xeyli aktiv (X_{C₃H₈}=21.1%) və seçicidir (S=52.7%). 17.7 çəki% V₂O₅/ γ -Al₂O₃ nümunəsi üzərində təcrübənin ilk saatlarında 57.1% seçicilikdə propanın çevrilmə dərəcəsi 28.7% olmuşdur. Binar V-Sb oksidi, hətta vanadium oksidinin miqdarı çox olduğu nümunədə belə, fərdi oksidlə müqayisədə yüksək nəticə göstərməmiş, (X_{C₃H₈}=30.2%, S_{C₃H₆}=59.9%) lakin yüksək sabillik nümayiş etdirməklə yuxarıda göstərilən nəticələrin uzun müddət sabit saxlanmasına səbəb olmuşdur. Göründüyü kimi binar V-Cr katalizatoru da oxşar nəticələr vermiş (X_{C₃H₈}=26.4, S_{C₃H₆}=58.7), lakin onun V-Sb nümunəsi ilə birləşdirilməsi nəticəsində alınan VSbCr üçlü sistemi propanın daha yüksək çevrilmə dərəcəsini əldə etməyə imkan vermişdir. Bu zaman katalizator aktivliyini uzun müddət qoruyub saxlamışdır. Belə ki, bu nümunə üzərində propanın oksidləşdirici dehidrogenləşmə reaksiyası zamanı propanın çevrilmə dərəcəsi 38%, seçicilik isə 56% olmuş, propilenin çıxımı isə -21% təşkil etmişdir. Bu səbəbdən həmin katalizator sonrakı tədqiqatlar üçün obyekt olaraq seçilmişdir.

VSbCr oksid sisteminin seçiciliyinin və çevrilmə dərəcəsinin temperaturdan asılılığı geniş temperatur intervalında öyrənilmişdir.

Cədvəl 2

Temperaturun γ - Al_2O_3 üzərinə hopdurulmuş oksid sistemlərin katalitik xüsusiyyətlərinə təsiri
 $P_{\text{C}_3\text{H}_8}=20\text{kPa}$, $P_{\text{O}_2}=10\text{kPa}$, kontakt müddəti 2san.

Katalizator	T, °C	X(C ₃ H ₈), %	Seçicilik				C ₃ H ₆ çıxımı, %-lə
			C ₃ H ₆	C ₁ -C ₂	CO ₂	CO	
V-Sb	550	19.8	56.3	4.40	22.9	16.4	11.1
	600	33.3	64.5	8.1	15.5	11.9	21.5
VSbCr	450	18.0	29.6	1.4	46.0	23.0	5.8
	500	21.3	38.0	2.3	39.4	20.3	8.1
	550	25.0	46.0	5.4	33.2	15.4	11.5
	600	38.0	56.0	13.2	19.4	11.5	21.3

Müəyyən olunmuşdur ki, kontakt müddətinin 1 saniyəyə qədər azaldılması propanın çevrilmə dərəcəsinə azaldır. Bu müddətin 4 saniyəyə qədər artırılması isə karbohidrogenin çevrilmə dərəcəsinə çox cüzi artırsa da məqsədli məhsula görə seçiciliyi xeyli azaltmış olur. Qeyd etmək lazımdır ki, ilkin qarışıqda oksigenin qatılığının dəyişməsi də reaksiyanın göstəricilərinə eyni dərəcədə təsir göstərir. Lakin onu da qeyd etmək lazımdır ki, bütün hallarda propanın çevrilmə dərəcəsinin və propilenə görə seçiciliyin dəyişmə diapazonu o qədər də yüksək deyildir və 7-10% arasında dəyişir. Temperaturun artması isə nəticələrə daha əhəmiyyətli təsir göstərir. Cədvəl 2-dən görüldüyü kimi temperaturun 400°C-dən 600°C-yə qədər artması yalnız propanın gözlənilən dərin oksidləşməyə məruz qalmasına deyil, propilenə görə seçiciliyin kifayət qədər artmasına da səbəb olur. Katalizatorun tərkibinin mürəkkəbləşdirilməsi (məsələn, Ba metalı ilə) isə onun katalitik xüsusiyyətlərini o qədər də dəyişməmişdir. Belə ki, VSbCr üçlü sistemində Ba-un daxil edilməsi zamanı propanın 35.8% çevrilmə dərəcəsinə seçicilik 58.6%, propilenin çıxımı isə yenə də -21% olmuşdur ki, bu da VSbCr katalizatorunun göstəriciləri ilə demək olar ki, eynidir.

ƏDƏBİYYAT

1. K.Seblan H.M. Swan, R.H.H.Smits, J.G.Van Ommen and J.R.H.Ross Stud. Surf. Sci. Catal. 55(1990), p.505
2. M.Chaar., D.Patel, M.Kung and H.H.Kung J.Catal. 105(1987) p.483
3. M.Chaar, D.Patel, H.H.Kung J.Catal 109(1988), p.463
4. V.P.Vislovskiy, V.Yu. Byckov, M.Yu.Sinev, N.T.Shamilov, P.Ruiz, Z.Shay J.Catal.Today, 61(2000) p.325-331.

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ VSbCr ОКСИДНЫХ СИСТЕМ В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА

Н.Т.ШАМИЛОВ, Т.Е.СУЛЕЙМАНОВ, В.Е.ШЕЙНИН

АННОТАЦИЯ

В результате интенсивного поиска эффективного катализатора реакции окислительного дегидрирования пропана были определены наиболее перспективные нанесенные оксидные катализаторы. Среди этих катализаторов наивысшую активность и избирательность в отношении целевого пропилена демонстрировали VSbCr/ Al_2O_3 катализаторы. На этих катализаторах выход пропилена достигает ~21% при селективности 56%.

INVESTIGATION OF CATALYTIC PROPERTIES OF VSbCr OXIDIC SYSTEMS IN REACTION OF OXIDATIVE DEHYDRO-GENATION OF PROPANE

N.T.SHAMILOV, T.Y.SULEIMANOV, V.Y.SHEYNIN

ABSTRACT

As a result of intensive searching of effective catalyst of the reaction of oxidative dehydrogenation of propane, there were found the most perspective marked oxidic catalysts. Among these catalysts, VSbCr/ Al_2O_3 catalysts demonstrated the highest activity and selectivity in attitude to the target propylene. The yield of propylene on these catalysts achieves ~21% at selectivity of 56%.