

ОКИСЛЕНИЕ ПРОПИЛЕНА В УКСУСНУЮ КИСЛОТУ НА Sn-V-O КАТАЛИЗАТОРАХ

С.М.Алиева, Ф.Г.Мирзоева, В.Л.Багиев, Дж.И.Мирзаи

Азербайджанская государственная нефтяная академия

Исследована реакция окисления пропилена на ряде бинарных Sn-V-O катализаторов. Показано, что продуктами реакции окисления пропилена на изученных катализаторах являются ацетон, уксусная кислота, углекислый газ и в небольших количествах ацетальдегид. Установлено, что высокую активность и селективность в образовании уксусной кислоты проявляют образцы с большим содержанием оксида олова.

Известно, что уксусная кислота является одним из важных мономеров, применяемых в нефтехимической промышленности [1]. Ценность уксусной кислоты заключается также в том, что она является одним из широко применяемых растворителей [2]. Поэтому разрабатываются все новые методы ее получения. Одним из перспективных методов получения уксусной кислоты является прямое окисление пропилена на гетерогенных катализаторах. Высокую активность в реакции окисления олефинов в уксусную кислоту проявляют каталитические системы на основе оксида ванадия [3,4]. В связи с этим, данная работа посвящена изучению реакции окисления пропилена в уксусную кислоту на различных бинарных олово-ванадий оксидных катализаторах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Олово-ванадий оксидные катализаторы различного состава готовили смешением водных растворов четыреххлористого олова и метаванадата аммония. Полученный раствор выпаривали и высушивали при температуре 100-120°C, прокаливали до полного разложения при температуре 200-250°C, после чего прокаливали при температуре 500°C в течение 10 часов.

Каталитическую активность синтезированных образцов изучали на проточной установке с трубчатым реактором в интервале температур 150-450°C. Для этого 5 мл катализатора с размерами зерен 1-2 мм загружали в стеклянный трубчатый реактор. В реактор подавали реакционную смесь с соотношением пропилен: воздух: водяной пар=10:50:40. Объемная скорость подачи сырья была равна 1200 ч⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что продуктами реакции окисления пропилена являются ацетон, уксусная кислота, углекислый газ и в небольших количествах ацетальдегид. Процесс окисления пропилена на всех

изученных катализаторах начинается с температуры 150°C, при которой образуется, в основном ацетон и уксусная кислота. Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию и остальных продуктов реакции.

Результаты исследования реакции окисления пропилена на катализаторе Sn-V=1-9 приведены на рисунке 1.

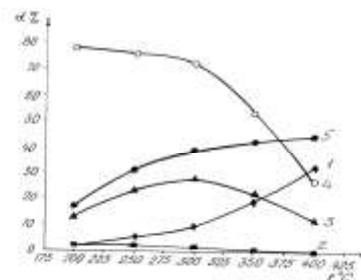


Рисунок 1. Зависимость конверсии и выходов продуктов реакции от температуры при окислении пропилена на катализаторе Sn-V=1-9, %:
1 - CO₂, 2 - ацетон, 3 - CH₃COOH, 4 – селективность, 5 – конверсия

Как видно из рисунка, уже при 200°C конверсия пропилена составляет 17%, при этом образуется 13,2% уксусной кислоты при селективности 77,8%.

Повышение температуры до 300°C приводит к увеличению выхода уксусной кислоты до 27,8%, после чего ее выход постепенно снижается до 11,9% при 400°C. Максимальный выход ацетона (2,4%) наблюдается при температуре 250°C. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению выхода ацетона и при 400°C его выход равен нулю. Выходы ацетальдегида и уксусной кислоты также как и ацетона, проходят через максимум при повышении температуры реакции. Максимальный выход уксусной кислоты наблюдается при температуре 300°C и равен 29,8%. При этом

конверсия пропилена равна 40,5%, а селективность окисления в уксусную кислоту - 73,5%.. Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому понижению выхода продуктов мягкого окисления. В отличие от других продуктов реакции, выход углекислого газа с ростом температуры реакции до 300⁰С медленно возрастает. Последующее повышение температуры приводит к резкому увеличению выхода углекислого газа с 9,4% до 32,4% при 400⁰С. Такой характер изменения выходов продуктов реакции с ростом температуры говорит о том, что до 300⁰С преобладает параллельный механизм превращения пропилена в продукты реакции, в то время как при более высоких температурах существенный вклад в их образование вносит также последовательное превращение ацетона и уксусной кислоты в углекислый газ.

Проведенные исследования показали, что активность Sn-V-O катализаторов также зависит от соотношения элементов, входящих в состав катализатора. На рисунке 2 показано влияние соотношения олова к ванадию на выходы продуктов реакции при температурах 250⁰С. Видно, что с ростом содержания ванадия в составе бинарного катализатора, конверсия пропилена практически мало изменяется за исключением образца Sn-V=9-1, на котором она не превышает 22%.

Как можно видеть из рисунка 2 выход уксусной кислоты медленно уменьшается с ростом содержания ванадия в составе катализатора и на катализаторах с высоким содержанием ванадия выход ее резко снижается. Из рисунка 2 также видно, что с увеличением содержания ванадия в составе катализатора выход ацетона возрастает с 2,4% на катализаторе Sn-V=1-9 до 6,4% на катализаторе Sn-V=6-4 и после чего практически не меняется с изменением состава катализатора.

Выход же углекислого газа слабо зависит от состава катализатора. Так, степень превращения пропилена в углекислый газ изменяется в пределах от 5,2% на катализаторе Sn-V=1-9 до 10,3% на катализаторе Sn-V=9-1. Селективность по уксусной кислоте с увеличени-

ем содержания ванадия в составе катализатора уменьшается с 75,6% на катализаторе Sn-V=1-9 до 22,3% на катализаторе Sn-V=9-1.

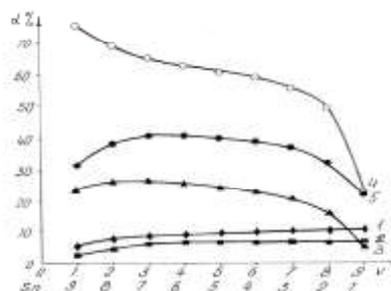


Рисунок 2. Влияние соотношения ванадия к олову на конверсию пропилена и выходы продуктов реакции, %:

1 - CO₂, 2 - ацетон, 3 - CH₃COOH, 4 – селективность, 5 - конверсии

На основании полученных результатов можно сказать, что высокую активность и селективность в реакции окисления пропилена в уксусную кислоту проявляют катализаторы с преобладанием оксида олова. По-видимому, относительно более высокая активность катализаторов с преобладанием оксида олова в реакции окисления пропилена в уксусную кислоту обусловлена тем, что образуются твердые растворы оксида ванадия в оксиде олова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия. 1988. 592с.
2. Юкельсон И.И. Технология основного органического синтеза. М.: Химия. 1968. С.844.
3. Ono T., Nakagawa F., Kubokawa V.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1981. 54. №2. P.343.
4. Рахманов З.А., Багиев В.Л., Мирзоева Ф.Г // Тонкий органический синтез и катализ. // Баку. АГНА. 2005. С. 163.

Sn-V-O KATALIZATORLARIN ÜZƏRİNDƏ PROPİLENİN SİRKƏ TURŞUSUNA OKSİDLƏŞMƏSİ

S.M.Əliyeva, F.G.Mirzəyeva, V.L.Bağiyev, C.İ.Mirzai

Bir sıra binar Sn-V-O katalizatorların üzərində oksidləşmə reaksiyası tədqiq olunub. Göstərilib ki, tədqiq olunan katalizatorların üzərində aparılan propilenin oksidləşmə reaksiyasının nəticəsində alınan məhsullar aseton, sirkə

turşusu, karbon qazı və az miqdarda asetaldəhiddir. Müəyyən olunub ki katalizatorlarının tərkibində qalay oksidi yüksək miqdarda olduğda, onun aktivliyi və selektivliyi yüksəkdir.

OXIDATION OF PROPYLENE INTO ACETIC ACID ON Sn-V-O CATALYSTS

S.M.Aliyeva, F.G.Mirzoyeva, V.L.Baghiyev, J.I.Mirzai

Reaction of oxidation of propylene over number of binary Sn-V-O catalysts has been investigated. It has been shown that products of reaction of oxidation of propylene on the studied catalysts are acetone, an acetic acid, carbon dioxide and in small amounts of acetaldehyde. It establishes that high activity and selectivity in the formation of acetic acid is seen from samples with greater contents of tin oxide.