

УДК 542.943.547.313

АКТИВНОСТЬ ВАНАДИЙ-ВОЛЬФРАМ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА

М.И.Алиева, В.Л.Багиев

Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия
AZ 1010 Баку, пр. Азадлыг, 20; e-mail: ihm@adna.baku.az

Исследована реакция окисления пропилена на ряде бинарных V-W-O катализаторов. Показано, что основным продуктом реакции окисления пропилена на изученных катализаторах является уксусная кислота, в качестве побочных продуктов - углекислый газ, ацетон и ацетальдегид. Установлено, что на выходы продуктов реакции оказывают сильное влияние как температура, так и состав катализатора. Ключевые слова: оксид ванадия, оксид вольфрама, окисление, пропилен, уксусная кислота

Как известно, катализаторы на основе оксида ванадия проявляют высокую активность во многих реакциях окисления органических соединений [1,2]. В качестве добавок к оксиду ванадия используются оксиды таких металлов как титан, молибден, олово, висмут и др. [3-5]. Олефины и, в частности, пропилен являются одними из органических соединений, в окислении которых проявляют высокую активность каталитические системы на основе оксида ванадия [6,7]. Прямое

окисление пропилена на гетерогенных катализаторах является перспективным методом получения уксусной кислоты. Из периодической литературы известно, что в реакции окисления олефинов высокую активность проявляют также катализаторы на основе оксида вольфрама [8,9]. В связи с этим настоящая работа посвящена изучению влияния добавок оксида вольфрама на активность оксида ванадия в реакции окисления пропилена в уксусную кислоту.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Ванадий-вольфрам оксидные катализаторы готовили смешением водных растворов метаванадата аммония и аммония вольфрамо-вокислого. Полученный маточный раствор выпаривали и высушивали при температуре 100°C, после чего переносили в фарфоровую чашку и прокаливали при температуре 200-300°C до полного выделения оксидов азота. После этого катализатор 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. С этой целью в пирексовый реактор загружали 5мл катализатора зернением 1-2 мм. Объемная скорость подачи сырья составляла 1200ч⁻¹. Соотношение исходных реагентов составляло C₃H₆:воздух:H₂O=1:5:4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование реакции окисления пропилена на вольфрам-ванадиевых катализаторах показало, что основным

продуктом реакции является уксусная кислота и в качестве побочных продуктов образуются ацетон,

ацетальдегид и углекислый газ. Для примера в таблице 1 приведены результаты исследования реакции окисления пропилена в уксусную кислоту на катализаторе состава V:W=1:9. Реакция окисления пропилена на изученном катализаторе начинается с температуры 150°C. При этой температуре образуется 1.9% ацетона и 1.5% уксусной кислоты. Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию и остальных продуктов реакции. Как видно из таблицы 1, образование уксусного альдегида и углекислого газа начинается с температуры 200 °С. С ростом температуры реакции выход уксусной кислоты проходит через максимум при температуре реакции 250 °С (21.3%). С

повышением температуры реакции выходы ацетона и уксусного альдегида также проходят через максимум, соответственно при температуре 250 и 300 °С и не превышают 3.8% и 1.8%. Из табл. 1 также видно, что в отличие от других продуктов реакции, выход углекислого газа с ростом температуры реакции до 400°C медленно возрастает. Конверсия пропилена с увеличением температуры реакции возрастает и при 400°C достигает 34.6%. Селективность окисления пропилена в уксусную кислоту с ростом температуры реакции проходит через максимум при 250 °С. При этой температуре селективность процесса по уксусной кислоте равна 71.7%.

Табл.1.Активность катализатора V:W=1:9 в реакции окисления пропилена в уксусную кислоту.

Температура, °С,	Выходы продуктов реакции, %				Селективность, %	Конверсия, %
	CO ₂	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ CHO	CH ₃ COOH		
150	0	1.9	0	1.5	44.1	3.4
200	0.3	3.4	1.0	4.6	49.5	9.3
250	3.3	3.8	1.3	21.3	71.7	29.7
300	5.3	1.3	1.8	18.6	58.5	31.8
350	6.4	0.8	1.7	13.6	40.9	33.2
400	6.7	0.6	1.3	12	34.7	34.6

Исследование реакции окисления пропилена на изученных образцах показало, что на активность V-W-O катализаторов сильное влияние оказывает соотношение элементов, входящих в состав катализатора. В таблице 2 представлены данные активности V-W-O катализаторов с различным соотношением компонентов при 250 °С. Видно, что с ростом содержания ванадия в составе бинарного катализатора конверсия пропилена и

выход уксусной кислоты снижаются. Так, конверсия пропилена и выход уксусной кислоты снижаются соответственно с 29.7% и 21.3% на катализаторе V:W =1:9 до 13.7% и 9.2% на катализаторе V:W =9:1. Из табл. 2 также видно, что с увеличением содержания ванадия в составе катализатора выходы ацетальдегида и ацетона слегка уменьшаются, а выход углекислого газа проходит через максимум на катализаторе V:W =4:6.

Табл. 2. Зависимость активности ванадий-вольфрам оксидных катализаторов в реакции окисления пропилена в уксусную кислоту от соотношения V:W (T=250 °С).

Соотношение V:W	1-9	2-8	3-7	4-6	5:5	6-4	7-3	8-2	9-1
CO ₂ ,%	3.3	4.6	5.3	6.9	6.5	5.6	5.7	5.5	2.3

CH ₃ COCH ₃ , %	3.8	2.8	3.4	2.6	2.2	2.8	2.6	2.6	2.2
CH ₃ CHO, %	1.3	1.0	1.5	0.8	1.3	1.4	1.0	1.0	0
CH ₃ COOH, %	21.3	19.2	20.2	16.8	19	16.1	15.9	10.4	9.2
Конверсия, %	29.7	27.6	30.4	27.1	29	25.9	25.2	19.5	13.7

При более высоких температурах наблюдается иная зависимость выхода уксусной кислоты от соотношения компонентов в катализаторе. Так, в таблице 3 представлены данные конверсии и выхода продуктов окисления пропилена на ванадий-вольфрам оксидных катализаторах при

350С. Как видно из таблицы 3, при 350 °С выход уксусной кислоты возрастает с ростом содержания ванадия в составе катализатора. Для выходов же углекислого газа, ацетона и уксусного альдегида наблюдаются те же зависимости, что и при низких температурах реакции.

Табл. 3. Зависимость активности ванадий-вольфрамоксидных катализаторов в реакции окисления пропилена в уксусную кислоту от соотношения V:W (T=350С).

Соотношение V:W	1-9	2-8	3-7	4-6	5:5	6-4	7-3	8-2	9-1
CO ₂ , %	6.4	8.0	7.8	8.9	8.7	7.6	7.8	8.9	6.2
CH ₃ COCH ₃ , %	0.8	0.4	0.9	0.4	0.8	0.8	1.3	0.6	1.3
CH ₃ CHO, %	1.7	1.8	1.5	0.7	1.3	0.8	1.8	0.5	0.1
CH ₃ COOH, %	13.6	12.9	15	15.4	17.5	18.5	17.8	19.5	22
Конверсия, %	22.5	23.1	25.2	25.4	28.3	27.7	28.7	29.5	29.6

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что ванадий-вольфрам оксидные катализаторы проявляют

высокую активность в реакции окисления пропилена в уксусную кислоту и могут быть использованы для дальнейшего их усовершенствования.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Szakács, H. Wolf, G. Mink, I. Bertóti, N. Wüstneck, B. Lücke, H. Seebot, On the mechanism of the selective oxidation of butane and 1-butene on vanadyl phosphates. // *Catalysis Today, Volume 1, Issues 1–2, 1987, Pages 27–36.*
2. K.M.Abd El-Salaam*, E.A. Hassan. Studies on the heterogeneous oxidation of 1-butene over V₂O₅-WO₃ catalysts. // *Surface Technology, Volume 9, Issue 3, September 1979, Pages 195–202.*
3. W.Y. Suprun, D.P. Sabdea, H.-K. Schädlich, B. Kubiasc, H. Papp. Transient isotopic studies on 1-butene oxidation over a VO_x-TiO₂ catalyst in presence of water vapor. // *Applied Catalysis A: General, Volume 289, Issue 1, 2 August 2005, Pages 66–73.*
4. Chao Wana, Dangguo Chengb, Fengqiu Chena, Xiaoli Zhanb. Characterization and kinetic study of BiMoLax oxide catalysts for oxidative dehydrogenation of 1-butene to 1,3-butadien. // *Chemical Engineering Science, Available online 15 August 2014.*
5. Рахманов З.А., Багиев В.Л., Мирзоева Ф.Г. Активность V-W оксидных катализаторов в реакции окисления бутена-1. // 2-я международная научная конференция «Тонкий органический синтез и катализ». Баку. 2002, с.163.
6. Mamoru Ai. Partial oxidation of propylene on V₂O₅, P₂O₅-based catalysts. // *Journal of Catalysis, Volume 101, Issue 2, October 1986, Pages 473–483.*

7. P. Concepción, P. Botella, J.M. López Nieto. Catalytic and FT-IR study on the reaction pathway for oxidation of propane and propylene on V- or W-V-based catalysts. //Applied Catalysis A: General, Volume 278, Issue 1, 28 December 2004, Pages 45–56.
8. Mamoru Ai. The activity of WO₃-based mixed-oxide catalysts: II. Activity and selectivity in oxidations of butene and butadiene. //Journal of Catalysis, Volume 49, Issue 3, September 1977, Pages 313–319.
9. Pasquale Patrono, Aldo La Ginestra, Gianguido Ramis, Guido Busca. Conversion of 1-butene over WO₃-TiO₂ Catalysts. // Applied Catalysis A: General, Volume 107, Issue 2, 6 January 1994, Pages 249–266.

VANADIUM VOLFRAM OKSİD KATALİZATORLARIN PROPİLENİN OKSİDLƏŞMƏSİ REAKSİYASINDA AKTİVLİYİ

M.İ.Əliyeva, V.L.Bağiyev

Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası
AZ 1010 Bakı, Azadlıq pr.,20; e-mail: ihm@adna.baku.az

Propilenin oksidləşmə reaksiyası bir sıra binar V -W- O katalizatorları üzərində tədqiq olunub. Tədqiq olunan katalizatorlar üzərində propilenin oksidləşməsi zamanı reaksiyada əsas məhsul kimi sirkə turşusu, yan məhsullar kimi karbon dioksidi, asetaldehid və aseton alınır. Müəyyən edilib ki, vanadium-volfram oksid katalizatorun tərkibi və reaksiya temperaturu məhsullarının çıxımına təsir edir və vanadium oksidlə zəngin olan nümunələr sirkə turşusunun alınmasında yüksək aktivlik və selektivlik göstərir. Açar sözlər: vanadium oksid, volfram oksid, oksidləşmə reaksiyası, propilen, sirkə turşusu

ACTIVITY OF VANADIUM TUNGSTEN OXIDE CATALYSTS IN PROPYLENE OXIDATION REACTION

M.I.Aliyeva, V.L.Baghiyev

Azerbaijan State Oil University
Azadlıq ave.,20; Baku Az.1010; e-mail: ihm@adna.baku.az

The reaction of oxidation of propylene with a number of binary V-W-O catalysts has been studied. It established that the main product of the propylene oxidation reaction on examined catalysts is acetic acid and as by-products - carbon dioxide, acetone and acetaldehyde. It found that both temperature and composition of vanadium-tungsten oxide catalyst have their effect on the reaction products yield. Keywords: vanadium oxide, tungsten oxide, oxidation, catalysis, acetic acid.

Поступила в редакцию 05.06.2015.