

М.Р. Канцерова, С.М. Орлик, П.С. Яремов

КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ КОМПОЗИЦІЙ В ОКИСНЮВАЛЬНОМУ ДЕГІДРУВАННІ ПРОПАНУ В ПРОПІЛЕН ЗА УЧАСТЮ CO_2

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського Національної академії наук України
пр. Науки, 31, Київ, 03028, Україна, E-mail: mkantserova@ukr.net

Пропілен є одним з основних напівпродуктів нафтохімічної промисловості. Згідно даних аналітичної компанії СМА (Chemical Market Associates Inc.) для задоволення швидко зростаючого попиту на пропілен (8×10^7 тонн C_3H_6 на рік) світовий ринок орієнтується на «ненафтові» цільові способи його отримання, серед яких особливу увагу дослідників привертає каталітичне окиснювальне дегідрування пропану за участю м'яких окисників (CO_2 та N_2O). Композиції $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ є одними з найбільш активних каталізаторів для процесу одержання пропілену шляхом окиснювального дегідрування пропану в присутності CO_2 (ОДП- CO_2). Відомо, що текстурні характеристики композицій на основі оксиду алюмінію залежать від умов приготування [Journal of Structural Chemistry. 2011. 52: 326]. В роботі з'ясовано вплив способу приготування $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (YSZ) композицій на їх текстурні характеристики та каталітичну активність в процесі ОДП- CO_2 . Каталізатори приготовані шляхом співсаджень гідроксидів індію і алюмінію зі спиртових розчинів нітратів цих елементів, співсадженням з наступною гідротермальною обробкою (ГТ), сухим змішуванням подрібнених нітратів індію та алюмінію, просоченням носіїв (промисловий Al_2O_3 та стабілізований ітрієм діоксид цирконію (YSZ)) водним розчином нітрату індію. Структурно - розмірні характеристики каталізаторів досліджені рентгенофазовим аналізом (Bruker AXS Advance), текстурні характеристики - об'ємним методом низькотемпературної адсорбції азоту при (-196°C) (аналізатор пористих матеріалів Sorptomatic1990). Каталітичні експерименти проводили в проточному кварцовому реакторі при атмосферному тиску, температурі 600°C та об'ємній швидкості газової суміші 6000 год^{-1} . Склад реакційної суміші (PC, об. %): $2.5 \text{ C}_3\text{H}_8$, $0\text{--}15 \text{ CO}_2$, He – решта. Реагенти та продукти реакції аналізували ГХ (детектор по теплопровідності) з використанням колонок, наповнених Poropac Q та молекулярними ситами NaX. Активність каталізаторів в процесі ОДП- CO_2 характеризували конверсією пропану, селективністю за пропіленом та виходом пропілену, швидкостями перетворення пропану та утворення пропілену, віднесеними до 1 г каталізатора ($r_{\text{C}_3\text{H}_8}(\text{C}_3\text{H}_6)$, ммоль $\text{C}_3\text{H}_8(\text{C}_3\text{H}_6) \cdot \text{год}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$). В присутності $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ каталізаторів найбільшій селективності та вихід пропілену досягаються при вмісті 10 об. % діоксиду вуглецю в PC ОДП- CO_2 . Гідротермальна обробка каталізатора сприяє формуванню більш розвиненої мезопористої структури (щільність поверхні та об'єм мезопор), що обумовило досягнення більшої селективності за пропіленом (51 %) на $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ГТ) порівняно з каталізаторами, отриманими іншими методами (25–36 %). Використання YSZ як носія підвищує конверсію пропану та вихід пропілену порівняно з каталізаторами на основі оксиду алюмінію. В присутності розроблених каталізаторів $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (YSZ) досягається більша швидкість перетворення пропану ($1.31\text{--}2.3$ ммоль $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot \text{год}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$) та дещо менша швидкість утворення пропілену (0.74 ммоль $\text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{год}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$) порівняно з відомими каталізаторами подібного складу $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($r_{\text{C}_3\text{H}_8} = 1.21$ ммоль $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot \text{год}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$, $r_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0.93$ ммоль $\text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{год}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$) [Journal of Catalysis. 2010. 272: 101]. Отже, каталітична активність $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (YSZ) композицій залежить як від природи носія, так і їх поруватості структури, яка визначається способом приготування.

Ключові слова: окиснювальне дегідрування пропану, CO_2 , пропілен, оксид індію, оксид алюмінію, мезопориста структура

ВСТУП

Пропілен є одним з основних напівпродуктів нафтохімічної промисловості. Згідно прогнозу аналітичної компанії СМА (Chemical Market Associates Inc.) до 2020 р. для задоволення швидко зростаючого попиту на пропілен (8×10^7 тонн C_3H_6 на рік) світовий

ринок орієнтуватиметься на «ненафтові» цільові способи його отримання, серед яких особливу увагу дослідників привертає каталітичне дегідрування пропану [1]. До основних недоліків відомих промислових технологій каталітичного дегідрування пропану в пропілен (Catofin, ABB Lummus Global; Oleflex, Universal Oil Products;

Snamprogetti/Yarsintez, ОАО НИИ «Ярсинтез» и Snamprogetti) відносяться значна енергоємність процесу, інтенсивне завуглецювання поверхні та необхідність частоті регенерації каталізатора [2]. Ці недоліки можуть бути усунені залученням окисників (O_2 , CO_2 і N_2O). Однак, в присутності O_2 дегідрування пропану ускладнюється процесами його глибокого окиснення до CO_x , а також вибухо-небезпечністю суміші вуглеводню з киснем. Підвищення селективності процесу досягається використанням м'яких окисників – CO_2 та N_2O , що є привабливим також з екологічної точки зору, оскільки дозволяє утилізувати парникові гази.

В процесі окиснювального дегідрування пропану в пропілен в присутності діоксиду вуглецю (ОДП- CO_2) досліджено ряд масивних та нанесених оксидів, серед яких змішані оксидні системи $M_2O_3-Al_2O_3$ (M - In, Ga) [3, 4] є одними з найбільш активних. Природа та текстурні характеристики (питома поверхня, об'єм та розмір пор) носія, ступінь його взаємодії з активним компонентом впливають на активність каталізаторів в зазначеному процесі [5]. Відомо, що текстурні характеристики композицій на основі оксиду алюмінію залежать від умов приготування [6].

В роботі наведено результати дослідження каталітичних властивостей (активність, селективність) композицій оксидів індію та алюмінію в процесі ОДП- CO_2 в залежності від їхніх текстурних характеристик, які визначаються способом приготування.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Приготування каталізаторів. Катализатор $In_2O_3-Al_2O_3$ приготовано шляхом співосадження гідроксидів індію і алюмінію концентрованим розчином амоніаку та етанолу (в об'ємному співвідношенні 50:50) зі спиртових розчинів нітратів цих елементів при рН 8.5. Отриманий гель промивали етанолом, сушили при $120\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 10 год та прожарювали при $600\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 6 год.

Зразок $In_2O_3-Al_2O_3$ (ГТО) приготовано співосадженням з наступною гідротермальною обробкою одержаного гелю в автоклаві в насиченій водяній парі при $170\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 24 год, промиванням етанолом,

сушкою ($120\text{ }^\circ\text{C}$, 10 год) та прожарюванням ($600\text{ }^\circ\text{C}$, 6 год).

Зразок $In_2O_3-Al_2O_3$ (МЗ) отримано механічним змішуванням нітратів індію та алюмінію з наступною термічною обробкою при $120\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 10 год та $600\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 5 год.

В приготованих зразках каталізаторів мольне співвідношення In/Al складало 0.25.

Зразки каталізаторів були приготовані також шляхом просочення носіїв водним розчином нітрату індію з наступною сушкою ($120\text{ }^\circ\text{C}$, 10 год) та прожарюванням ($600\text{ }^\circ\text{C}$, 6 год). Як носії використали промисловий Al_2O_3 марки ШН-2 та діоксид цирконію, стабілізований ітрієм (YSZ) [7]. Введення катіона Y^{3+} сприяє стабілізації кубічної модифікації діоксиду цирконію, яка характеризується більшою дисперсністю порівняно з моноклінною. В нанесених каталізаторах вміст оксиду індію складав 5 мас. % (в перерахунку на метал).

Зразки індивідуальних In_2O_3 та Al_2O_3 отримано шляхом осадження гідроксиду індію (алюмінію) концентрованим розчином амоніаку та етанолу (в об'ємному співвідношенні 50:50) зі спиртових розчинів нітратів цих елементів з наступною термічною обробкою ($120\text{ }^\circ\text{C}$, 10 год та $600\text{ }^\circ\text{C}$, 6 год).

Охарактеризування каталізаторів.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків проводили з використанням дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_{α} , $\lambda = 0.15418\text{ nm}$) та бази даних ICDD PDF-2 Version 2.0602 (2006). Для оцінки середнього розміру кристалітів (L) ідентифікованих фаз використовували розмір області когерентного розсіювання [8].

Текстурні характеристики каталізаторів досліджували об'ємним методом низькотемпературної адсорбції азоту при ($-196\text{ }^\circ\text{C}$), використовуючи аналізатор пористих матеріалів Sorptomatic-1990. Перед проведенням вимірів адсорбції всі зразки були термовакуумовані при $300\text{ }^\circ\text{C}$ та тиску $p \leq 0.7\text{ Pa}$. Питома поверхню розраховували за рівнянням BET, об'єм мікропор визначали, використовуючи метод t-plot, діаметр мезопор за методом ВЖН.

Каталітичні експерименти проводили в проточному кварцовому реакторі при атмосферному тиску, температурі $600\text{ }^\circ\text{C}$ та

об'ємній швидкості газової суміші 6000 год^{-1} . Перед каталітичним експериментом зразки каталізаторів витримували в потоці гелію за температури $600 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 год. Використовували реакційну суміш (РС) складу (% об.): $2.5 \text{ } \%$ C_3H_8 , $0\text{--}15 \text{ } \%$ CO_2 , He – решта. Реагенти та продукти реакції аналізували хроматографічно (детектор по теплопровідності) з використанням колонок, наповнених Рогорас Q та молекулярними ситами NaX. Каталітичну активність зразків в процесі ОДП-CO_2 характеризували конверсією пропану ($X_{\text{C}_3\text{H}_8}$), селективністю за пропіленом ($S_{\text{C}_3\text{H}_8}$) та виходом пропілену ($Y_{\text{C}_3\text{H}_6}$), які розраховували за формулами:

$$X_{\text{C}_3\text{H}_8} = (\text{C}_3\text{H}_{8 \text{ вх}} - \text{C}_3\text{H}_{8 \text{ вих}}) / \text{C}_3\text{H}_{8 \text{ вх}} \cdot 100 \text{ } \%$$

$$S_{\text{C}_3\text{H}_8} = \text{C}_3\text{H}_{6 \text{ вих}} / (\text{C}_3\text{H}_{8 \text{ вх}} - \text{C}_3\text{H}_{8 \text{ вих}}) \cdot 100 \text{ } \%$$

$$Y_{\text{C}_3\text{H}_6} = X_{\text{C}_3\text{H}_8} \cdot S_{\text{C}_3\text{H}_8} / 100 \text{ } \%$$

де $\text{C}_3\text{H}_{8 \text{ вх(вих)}}$ – концентрація пропану на вході (виході) реактора, $\text{C}_3\text{H}_{6 \text{ вих}}$ – концентрація пропілену, що утворився.

Для порівняння активності каталізаторів з літературними даними розраховували швидкість перетворення пропану та утворення пропілену, віднесену до 1 г каталізатора ($r_{\text{C}_3\text{H}_8}$ (C_3H_6), $\text{ммоль} \cdot \text{год}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Текстурні та структурно-розмірні характеристики зразків каталізаторів.

Результати дослідження текстурних характеристик наведено у табл. 1. В каталізаторі, нанесеному на ШН-2, наявні мезо- та мікропори. Зразки на основі Al_2O_3 є мезопористими, об'єм мікропор в них незначний ($V_{\text{мікро}} < 0.01 \text{ см}^3/\text{г}$). Каталізатор $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ГТО) характеризується більшою питомою поверхнею та об'ємом мезопор

порівняно зі зразком $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, який не піддавали гідротермальній обробці. Це свідчить про те, що гідротермальна обробка зразка призводить до розвинення його мезопористої структури внаслідок перебігу процесів розчинення-переосадження наночастинок каталізатора малих розмірів з додатковим формуванням мезопор.

На рис. 1 наведено дифрактограми індивідуальних оксидів індію та алюмінію, а також зразків каталізаторів.

На дифрактограмі оксиду алюмінію спостерігаються два розширених піки ($2\theta = 66.75; 45.72 \text{ }^\circ$), які можна віднести до слабо окристалізованої кубічної фази Al_2O_3 (ICDD № 00-001-1303, 00-001-1308, 00-002-1420, 00-050-0741). Розмір зерен кристалітів (L), визначений при $2\theta = 66.75 \text{ }^\circ$ склав 3 нм. На дифрактограмі In_2O_3 присутні рефлекси, які відповідають його добре окристалізованій кубічній фазі з розміром часток 20 нм ($2\theta = 30.62, 51.05, 35.49, 60.71, 21.51 \text{ }^\circ$) (ICDD №00-065-3170, 00-089-4595, 00-044-1087).

Каталізатор $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ є рентгено-аморфним, що можна пояснити його низькою кристалічністю (аморфна структура) або високою дисперсністю оксидів індію та алюмінію ($L < 2 \text{ нм}$). Для каталізатора $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ГТО) спостерігаються піки In_2O_3 ($L = 26 \text{ нм}$) з ромбоєдричною кристалічною структурою ($2\theta = 32.65, 31.02, 45.66, 50.30, 57.26, 22.39, 58.25, 68.43, 37.69, 76.92, 80.41, 54.19, 86.1 \text{ }^\circ$) (ICDD №01-072-0683, 00-022-0336) [9] та рефлекс ($2\theta = 66.75$), який відноситься до кубічної фази Al_2O_3 ($L = 14 \text{ нм}$). Отже, гідротермальна обробка зразка, отриманого співосадженням, сприяє кристалізації фаз ромбоєдричного оксиду індію та кубічного оксиду алюмінію.

Таблиця 1. Характеристики пористої структури каталізаторів

Зразок	Об'єм мікропор $V_{\text{мікро}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	Об'єм мезопор $V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	Діаметр мезопор $D_{\text{мезо}}$, нм	$S_{\text{мезо}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Загальний об'єм пор, $\text{см}^3/\text{г}$
$\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ГТО)	–	0.49	12.4	123	176	0.490
$\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	–	0.30	12.5	81	142	0.303
$\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (МЗ)	–	0.11	5.4	35	72	0.106
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{ШН-2}$	0.05	0.16	7.0	15	85	0.210
ШН-2	0.05	0.20	7.5	20	116	0.250

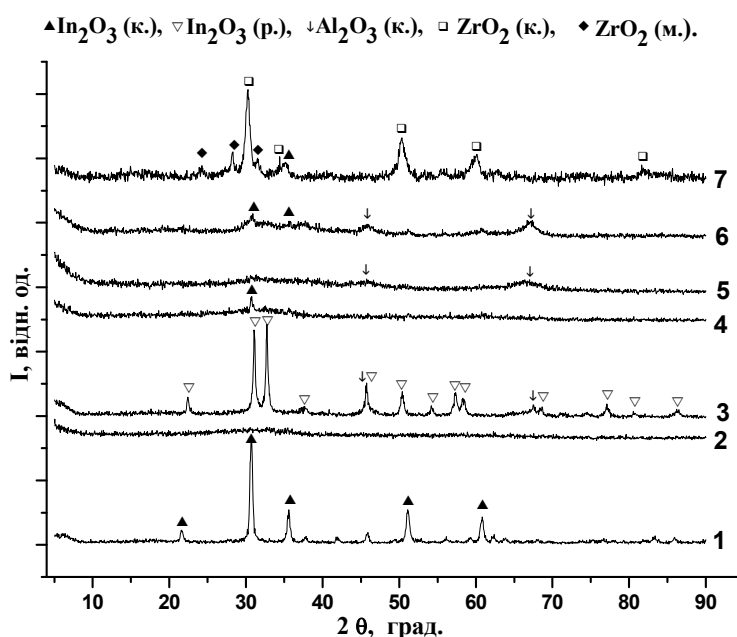


Рис. 1. Дифрактограми (РФА) зразків: 1 – In_2O_3 , 2 – $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, 3 – $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ГТО), 4 – $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (МЗ), 5 – Al_2O_3 , 6 – $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ШН-2}$, 7 – $\text{In}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$

На дифрактограмі каталізатора $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (МЗ) присутні піки кубічної фази In_2O_3 ($L = 20$ нм), рефлекси Al_2O_3 не спостерігаються. В каталізаторі $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ШН-2}$ ідентифікуються кубічні фази In_2O_3 ($L = 6$ нм) та Al_2O_3 ($L = 6$ нм). Очевидно, формування та стабілізація наночасток In_2O_3 відбувається в пористій матриці носія ШН-2 ($D_{\text{мезо}} = 7.5$ нм).

На дифрактограмі зразка $\text{In}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ присутні рефлекси кубічної модифікації діоксиду цирконію ($L = 13$ нм), допованого ітрієм ($2\theta = 30.14, 50.25, 59.73, 34.95, 81.75^\circ$) (ICDD №00-089-9069, 00-081-1550) з домішками моноклінної модифікації ($L = 22$ нм) ($2\theta = 28.20, 31.50, 24.07^\circ$) (ICDD №00-065-1022, 00-065-1023, 00-065-1025). Спостерігається рефлекс ($2\theta = 35.49^\circ$), який відноситься до кубічної фази In_2O_3 ($L = 11$ нм), інші рефлекси цієї фази перекриваються більш інтенсивними піками носія.

Активність каталізаторів в ОДП- CO_2 .

На рис. 2 представлені результати щодо впливу вмісту CO_2 в РС на показники процесу (конверсія пропану, селективність за пропіленом та вихід пропілену) в присутності каталізатора $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ГТО).

При введенні 5 об. % CO_2 в РС спостерігається зростання конверсії пропану, селективності за пропіленом та виходу пропілену. Збільшення концентрації CO_2 до

10 об. % призвело до невеликого зменшення конверсії пропану, при цьому селективність та вихід пропілену значно збільшуються. При подальшому підвищенні концентрації CO_2 (до 15 об. %) спостерігається зниження конверсії пропану, селективності та виходу пропілену. Отже, оптимальний вміст діоксиду вуглецю в РС складає 10 об. %. Крім пропілену, серед продуктів процесу ОДП- CO_2 фіксуються етилен, метан та монооксид вуглецю.

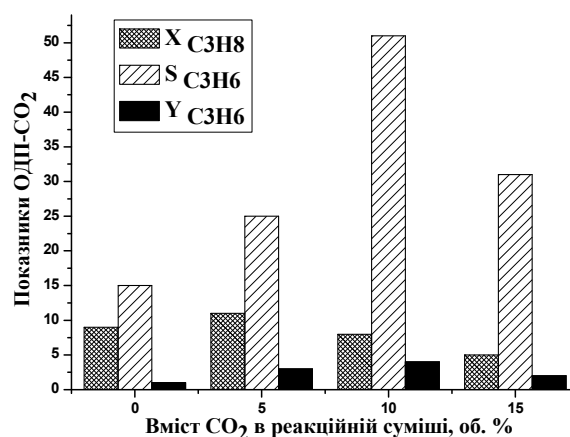
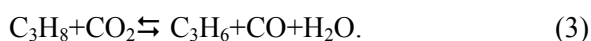


Рис. 2. Гістограма зміни показників процесу ОДП- CO_2 на каталізаторі $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ГТО) в залежності від вмісту CO_2 в реакційній суміші

Процес ОДП- CO_2 може перебігати за двома маршрутами. В присутності оксидів індію та галію роль CO_2 полягає у видаленні водню за зворотною реакцією водяного зсуву (2), що зсуває рівновагу дегідрування пропану в бік утворення пропілену (1) [5]. На оксидах перехідних металів (Me_xO_y , де М – хром, залізо, ванадій), яким притаманні редокс-властивості, реалізується пряме окиснення пропану у пропілен (3). Пропан, активований на кислотних центрах каталізатора, окиснюється рухливим киснем Me_xO_y до пропілену та води ($\text{C}_3\text{H}_8 + \text{Me}_x\text{O}_y = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O} + \text{Me}_x\text{O}_{y-1}$) з подальшим реокисненням $\text{Me}_x\text{O}_{y-1}$ слабким окисником CO_2 ($\text{Me}_x\text{O}_{y-1} + \text{CO}_2 = \text{Me}_x\text{O}_y + \text{CO}$) [10].



В результаті крекінгу пропану можуть утворюватися етан, етилен, метан та вуглецеві відкладення. Діоксид вуглецю сприяє зниженню завуглецювання ката-

лізатора за рахунок окиснення вуглецю на його поверхні



В табл. 2 представлено дані про активність індійоксидних каталізаторів в реакції ОДП- CO_2 (10 % об. CO_2 в РС). Оксид алюмінію як носій показав низьку активність щодо конверсії пропану (3 %). В присутності індійоксидних каталізаторів спостерігається підвищення конверсії пропану та виходу пропілену за рахунок активації C_3H_8 на активних центрах оксиду індію.

Серед зразків на основі Al_2O_3 в присутності $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ГТО) досягаються найбільші селективність та вихід пропілену при близькій конверсії пропану, що може бути обумовлено його більш розвиненою мезопористою структурою (табл. 1: $V_{\text{мезо}}$, $S_{\text{мезо}}$). В роботі [4] відзначено, що наявність мезопор в структурі покращує активність каталізаторів завдяки кращому перенесенню реагентів та продуктів реакції ОДП- CO_2 . Слід зазначити, що в присутності каталізатора $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ГТО) показники процесу ОДП- CO_2 були стабільними протягом 2 год.

Таблиця 2. Показники процесу ОДП- CO_2 в присутності індійоксидних каталізаторів*

Зразок	$X_{\text{C}_3\text{H}_8}$, %	$S_{\text{C}_3\text{H}_6}$, %	$Y_{\text{C}_3\text{H}_6}$, %	$r_{\text{C}_3\text{H}_8}$, (ммоль $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot \text{год}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$)	$r_{\text{C}_3\text{H}_6}$, (ммоль $\text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{год}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$)
$\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ГТО)	8	51	4.1	1.31	0.67
$\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	11	25	3.0	2.05	0.51
$\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (МЗ)	13	26	3.4	1.63	0.42
In_2O_3 /ШН-2	11	32	3.5	2.30	0.74
In_2O_3 /YSZ	23	32	7.4	2.20	0.70
Al_2O_3	3	38	1.1	0.74	0.28

* склад РС, % об.: 2.5 % C_3H_8 , 10 % CO_2 , Не. $T = 600$ °C

Незважаючи на меншу питому поверхню ($S_{\text{ВЕТ}} = 50$ м²/г) та дисперсність часток оксидів індію в каталізаторі на основі YSZ, він показав більшу активність щодо конверсії пропану та виходу пропілену порівняно зі зразком, нанесеним на ШН-2. Отриманий результат можна пояснити більшою каталітичною активністю YSZ порівняно з ШН-2 в ОДП- CO_2 , що узгоджується з даними роботи [11] відносно каталітичної активності

ZrO_2 та Al_2O_3 в процесі дегідрування етану в етилен за участю CO_2 .

В присутності досліджених каталізаторів досягається більша швидкість перетворення пропану та дещо менша (на 20–25 %) швидкість утворення пропілену порівняно з каталізаторами подібного складу $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($r_{\text{C}_3\text{H}_8} = 1.21$ ммоль $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot \text{год}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$, $r_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0.93$ ммоль $\text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{год}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$), описаними в [3].

ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень встановлено, що пориста структура $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ композицій визначається способом приготування та впливає на їх каталітичну активність в процесі ОДП- CO_2 . Гідротермальна обробка каталізатора сприяє формуванню більш розвиненої мезопористої структури (питома поверхня та об'єм мезопор), що обумовлює досягнення більшої селективності

за пропіленом порівняно з каталізаторами, отриманими співосадженням без гідротермальної обробки, механічним змішуванням кристалогідратів нітратів індію та алюмінію, а також просоченням оксиду алюмінію розчином нітрату індію. Використання стабілізованого ітрієм діоксиду цирконію як носія підвищує конверсію пропану (до 23 %) та вихід пропілену (до 7.4 %) порівняно з каталізаторами на основі оксиду алюмінію.

Каталитические свойства $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ композиций в окислительном дегидрировании пропана в пропилен с участием CO_2

М.Р. Канцерова, С.Н. Орлик, П.С. Яремов

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского Национальной академии наук Украины
пр. Науки, 31, Киев, 03028, Украина, mkantserova@ukr.net

Пропилен относится к основным полупродуктам нефтехимической промышленности. Согласно данным аналитической компании СМА (Chemical Market Associates Inc.) для удовлетворения быстро растущего спроса на пропилен (8×10^7 тонн C_3H_6 в год) мировой рынок ориентируется на «нефтяные» целевые способы его получения, среди которых особенное внимание исследователей привлекает каталитическое окислительное дегидрирование пропана с участием мягких окислителей (CO_2 и N_2O). Композиции $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ являются одними из наиболее активных катализаторов для процесса получения пропилена путем окислительного дегидрирования пропана в присутствии CO_2 (ОДП- CO_2). Известно, что текстурные характеристики композиций на основе оксида алюминия зависят от условий приготовления [Journal of Structural Chemistry. 2011. 52: 326]. В работе установлено влияние способа приготовления $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (YSZ) композиций на их текстурные характеристики и каталитическую активность в процессе ОДП- CO_2 . Катализаторы приготовлены путем соосаждения гидроксидов индия и алюминия из спиртовых растворов нитратов этих элементов, соосаждением с последующей гидротермальной обработкой (ГТ), сухим смешиванием измельченных нитратов индия и алюминия, пропиткой носителей (промышленный Al_2O_3 и диоксид циркония, стабилизированный Y (YSZ)) водным раствором нитрата индия. Структурно - размерные характеристики катализаторов исследованы рентгенофазовым анализом (Bruker AXS Advance), текстурные характеристики - объемным методом низкотемпературной адсорбции азота при (-196°C) (анализатор пористых материалов Sorptomatic 1990). Каталитические эксперименты проводили в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении, температуре 600°C и объемной скорости газовой смеси 6000 ч^{-1} . Состав реакционной смеси (РС, об. %): $2.5\text{ C}_3\text{H}_8$, $0\text{--}15\text{ CO}_2$, He – остальное. Реагенты и продукты реакции анализировали ГХ (детектор по теплопроводности) с использованием колонок, наполненных Poropac Q и молекулярными ситами NaX. Активность катализаторов в процессе ОДП- CO_2 характеризовали конверсией пропана, селективностью по пропилену и выходом пропилена, скоростями превращения пропана и образования пропилена, отнесенными к 1 г катализатора ($r_{\text{C}_3\text{H}_8}$ (C_3H_6), ммоль C_3H_8 (C_3H_6) $\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{г}^{-1}$). В присутствии $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов наибольшие селективность и выход пропилена достигаются при содержании 10 об. % диоксида углерода в РС ОДП- CO_2 . Гидротермальная обработка катализатора способствует развитию мезопористой структуры (удельная поверхность и объем мезопор), что обусловило достижение большей селективности по пропилену (51 %) на $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ГТ) по сравнению с катализаторами, синтезированными другими методами (25–36 %). Использование YSZ в качестве носителя повышает конверсию пропана и выход пропилена по сравнению с катализаторами на основе оксида алюминия. В присутствии разработанных катализаторов $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (YSZ) достигаются большая скорость превращения пропана ($1.31\text{--}2.3$ ммоль $\text{C}_3\text{H}_8\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{г}^{-1}$) и несколько меньшая скорость образования пропилена (0.74 ммоль $\text{C}_3\text{H}_6\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{г}^{-1}$) по сравнению с известными

катализаторами подібного складу $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($r_{\text{C}_3\text{H}_8} = 1.21$ ммоль $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$, $r_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0.93$ ммоль $\text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$) [Journal of Catalysis. 2010. 272: 101]. Таким образом, каталитическая активность $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{YSZ})$ композиций зависит как от природы носителя, так и от их пористой структуры, которая определяется способом приготовления.

Ключевые слова: окислительное дегидрирование пропана, CO_2 , пропилен, оксид индия, оксид алюминия, мезопористая структура

Catalytic performance of $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ compositions in the oxidative dehydrogenation of propane to propylene with CO_2

M.R. Kantserova, S.M. Orlyk, P.S. Yaremov

L.V. Piszarshevskii Institute of Physical Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
31 Nauku Avenue, Kyiv, 03028, Ukraine, mkantserova@ukr.net

Propylene is important olefin with an annual production of roughly 8×10^7 t. A great deal of attention has been paid to the on-purpose propylene production technology, such as propane dehydrogenation in the presence of mild oxidants (CO_2 , N_2O), due to its potential to make-up the shortfall of propylene supply left by conventional steam cracking of hydrocarbons where propylene is produced as a byproduct of ethylene. The $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ is one of the most effective catalysts for propylene production via oxidative dehydrogenation of propane with CO_2 (PODH- CO_2). The textural characteristics of alumina-based compositions depend on their preparation method [Journal of Structural Chemistry. 2011. 52: 326]. The work presents results on the effect of the preparation method of $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{YSZ})$ compositions on their textural and structural characteristics, and hence catalytic performance in the PODH- CO_2 . The catalysts were prepared by the methods of alcoholic coprecipitation of In and Al hydroxides from nitrates of these elements, alcoholic coprecipitation with the following hydrothermal treatment (HT), dry mixing and grinding of In and Al nitrates, impregnation of the supports (commercial Al_2O_3 and Y-stabilized zirconia (YSZ)) with an aqueous solution of indium nitrate. Catalysts were characterized using the powder X-ray diffraction (Bruker AXS Advance) and nitrogen adsorption-desorption at liquid nitrogen temperature (Sorptomatic 1990 porous material analyzer). Catalysts tests in the PODH- CO_2 were performed in fixed-bed flow reactor at atmospheric pressure, temperature of 600°C and GHSV = 6000 h^{-1} . During reaction, the gas reactant contained (vol. %) 2.5 C_3H_8 , 5–15 CO_2 and a balance of He. The feed and the reaction products were analyzed using on-line GC equipped with the TCD as well as Poropak Q and molecular sieves columns. The catalysts performance in the PODH – CO_2 was characterized by the propane conversion, propylene selectivity and yield, rates of propane conversion and propylene formation normalized per catalyst weight ($r_{\text{C}_3\text{H}_8}$ (C_3H_6), mmol C_3H_8 (C_3H_6) $\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$). In the presence of $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts the highest selectivity to propylene and propylene yield are achieved for PODH- CO_2 reaction mixture with 10 vol. % CO_2 . The hydrothermal treatment of catalyst $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (HT) improves its mesoporous structure (specific surface and mesoporous volume), that results in higher selectivity to propylene (51 %) compared to catalysts prepared by other methods (25–36 %). The highest propane conversion and propylene yield are achieved on $\text{In}_2\text{O}_3\text{-YSZ}$ catalyst, indicating that the effect of the support nature. In the presence of the developed catalysts $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{YSZ})$, a higher propane conversion rate ($1.31\text{--}2.3$ mmol $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) and a slightly lower rate of propylene formation (0.74 mmol $\text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) compared with the catalysts of similar composition $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($r_{\text{C}_3\text{H}_8} = 1.21$ mmol $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, $r_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0.93$ mmol $\text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) [Journal of Catalysis. 2010. 272: 101] are achieved. Thus, the catalytic performance of $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{YSZ})$ compositions in the PODH- CO_2 depends on both the support nature and their porous structure, which can be optimized by their preparation method.

Keywords: propane oxidative dehydrogenation, CO_2 , propylene, indium oxide, alumina, zirconia, mesoporous structure

ЛІТЕРАТУРА

1. Amghizar I., Vandewalle L.A., Van Geem K.M. Marin G.B. New trends in olefin production // *Engineering*. – 2017. – V. 3, N 2. – P. 171–178.
2. Sattler J.H.B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114, N 20. – P. 10613–10653.
3. Chen M.A., Xu J., Cao Y. et al. Dehydrogenation of propane over $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ mixed oxide in the presence of carbon dioxide // *J. Catal.* – 2010. – V. 272, N 1. – P. 101–108.
4. Michorczyk P., Kuśtrowski P., Kolak A., Zimowski M. Ordered mesoporous Ga_2O_3 and $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared by nanocasting as effective catalysts for propane dehydrogenation in the presence of CO_2 // *Catal. Commun.* – 2013. – V. 35. – P. 95–100.
5. Chen M., Wu J.-L., Liu Y.-M. et al. Study in support effect of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{MO}_x$ (M = Al, Si, Zr) catalysts for dehydrogenation of propane in the presence of CO_2 // *Appl. Catal. A.* – 2011. – V. 407, N 1–2. – P. 20–28.
6. Moroz E.M., Shefer K.I., Zyuzin D.A., Shmakov A.N. A study of the local structure of alumina obtained by different methods // *J. Struct. Chem.* – 2011. – V. 52, N 2. – P. 326–329.
7. Орлик С.Н., Канцорова М.Р., Шапкова Т.К. и др. Влияние структурно-размерного фактора на каталитические свойства сложных оксидных композиций в реакциях окислительной конверсии метана // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 2013. – Т. 49, № 1. – С. 20–31.
8. Hammond C. *The Basics of Crystallography and Diffraction*. – Oxford New York: Oxford univ. press, 2009. – 432 p.
9. Sorescu M., Diamandescu L. Nanocrystalline rhombohedral In_2O_3 synthesized by hydrothermal and postannealing pathways // *J. Mater. Sci.* – 2004. – V. 39, N 2. – P. 675–677.
10. Węgrzyniak A., Jarczewski S., Węgrzynowicz A. et al. Catalytic behavior of chromium oxide supported on nanocasting-prepared mesoporous alumina in dehydrogenation of propane // *Nanomaterials*. – 2017. – V. 7, N 9. – P. 249–258.
11. Nakagawa K., Kajita C., Okumura K., et al. Role of carbon dioxide in the dehydrogenation of ethane over gallium-loaded catalysts // *J. Catal.* – 2001. – V. 203, N 1. – P. 87–93.

REFERENCES

1. Amghizar I., Vandewalle L.A., Van Geem K.M. Marin G.B. New trends in olefin production. *Engineering*. 2017. 3(2): 171.
2. Sattler J.H.B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides. *Chem. Rev.* 2014. 114(20): 10613.
3. Chen M.A., Xu J., Cao Y., He H.Y., Fan K.N., Zhuang J.H. Dehydrogenation of propane over $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ mixed oxide in the presence of carbon dioxide. *J. Catal.* 2010. 272(1): 101.
4. Michorczyk P., Kuśtrowski P., Kolak A., Zimowski M. Ordered mesoporous Ga_2O_3 and $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared by nanocasting as effective catalysts for propane dehydrogenation in the presence of CO_2 . *Catal. Commun.* 2013. 35: 95.
5. Chen M., Wu J.-L., Liu Y.-M., Cao Y., Guo L., He H.-Y., Fan K.-N. Study in support effect of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{MO}_x$ (M = Al, Si, Zr) catalysts for dehydrogenation of propane in the presence of CO_2 . *Appl. Catal. A.* 2011. 407: 20.
6. Moroz E.M., Shefer K.I., Zyuzin D.A., Shmakov A.N. A study of the local structure of alumina obtained by different methods. *J. Struct. Chem.* 2011. 52(2): 326.
7. Orlyk S.N., Kantserova M.R., Shashkova T.K., Gubareni E.V., Chedryk V.I., Soloviev S.A. Structure and size effects on the catalytic properties of complex metal oxide compositions in the oxidative conversion of methane. *Theor. Exp. Chem.* 2013. 49(1): 22.
8. Hammond C. *The Basics of Crystallography and Diffraction*. (Oxford, New York: Oxford univ. press, 2009).
9. Sorescu M., Diamandescu L. Nanocrystalline rhombohedral In_2O_3 synthesized by hydrothermal and postannealing pathways. *J. Mater. Sci.* 2004. 39(2): 675.
10. Węgrzyniak A., Jarczewski S., Węgrzynowicz A., Michorczyk B., Kuśtrowski P., Michorczyk P. Catalytic behavior of chromium oxide supported on nanocasting-prepared mesoporous alumina in dehydrogenation of propane. *Nanomaterials*. 2017. 7(9): 249.
11. Nakagawa K., Kajita C., Okumura K., Na-oki Ikenaga, Nishitani-Gamo M., Ando T., Kobayashi T., Suzuki T. Role of carbon dioxide in the dehydrogenation of ethane over gallium-loaded catalysts. *J. Catal.* 2001. 203(1): 87.

Надійшла 11.09.2018, прийнята 18.02.2019