

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МАГНИЯ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ И МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Е. В. Ильина, И. В. Токарева

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирский государственный университет
ЗАО «Катакон»
г. Новосибирск

Актуальность и новизна. Синтез новых наноструктурированных материалов и катализаторов из неорганических веществ является перспективным направлением в современной химической науке. Отдельного внимания заслуживает возможность применения VO_x/MgO систем в качестве катализатора для получения пропилена путем окислительного дегидрирования пропана (ОДП). Наиболее простым и распространенным способом синтеза VO_x/MgO систем является метод пропитки. Однако, при увеличении концентрации ванадия удельная поверхность образцов, синтезированных этим методом, заметно снижается [1], что значительно ухудшает выход целевого продукта.

Реакция окислительного дегидрирования пока не реализована в промышленных условиях и выступает в качестве альтернативного способа получения пропилена. Данный маршрут реакции позволяет избежать малых значений констант равновесия и снять термодинамические ограничения. С другой стороны, образующийся в окислительном дегидрировании пропилен еще более подвержен дальнейшему окислению до оксида и диоксида углерода, что приводит к значительному снижению его выхода.

Одним из эффективных способов повышения селективности реакции ОДП является использование мембранных реакторов [2], выполняющих функцию регулятора концентрации кислорода, подводимого к неподвижной подложке катализатора. Данный подход позволяет резко повысить селективность и, соответственно, выход продукта за счет минимизирования вклада побочных процессов глубокого окисления пропилена. Нанесение каталитического слоя на мембрану позволяет совместить возможности катализатора и распределительную функцию мембраны.

Постановка задачи и методы исследования. В нашей работе мы предлагаем

новую методику для синтеза каталитического покрытия VO_x/MgO . За основу был выбран аэрогельный метод синтеза, известный в литературе для оксида магния. Данная схема синтеза позволяет получить образцы с удельной поверхностью значительно превосходящей литературные аналоги. Для приготовления использовали магниевую ленту, которую растворяли в метаноле. Образующийся алкоксид магния медленно гидролизовали водой, к полученному гелю добавляли изопропоксил ванадия и перемешивали. Далее полученный совместный гель помещался в автоклав, где происходило удаление растворителей в сверхкритических условиях.

Преимущества данного подхода заключается в равномерном распределении ванадия по оксиду магния, а так же в возможности получать частицы первичного размера около 5 нанометров.

Первые каталитические эксперименты показали, что такие образцы значительно превосходят полученные традиционным способом пропитки. Эффект при использовании мембран приблизительно сопоставим с эффектом использования аэрогелевого катализатора. Главная идея предлагаемого проекта заключается в совмещении возможности такого катализатора и распределительной функции мембраны.

Ожидаемые и полученные результаты. Нами была впервые использована аэрогельная методика для получения бинарных оксидов VO_x/MgO , которая включала в себя совместный гидролиз V- и Mg-органических предшественников с последующей сушкой в сверхкритических условиях. Разработанный метод [3] позволяет получать аэрогелевые гидроксиды $\text{VMg}(\text{OH})_x$ с удельной поверхностью порядка $1100\text{--}1200 \text{ м}^2/\text{г}$, что является максимальной величиной, полученной для данной системы. Образцы нанокристаллических оксидов VO_x/MgO получали путем про-

каливания аэрогельных гидроксидов
 $\text{VMg}(\text{OH})_x$ на воздухе в программируемом

температурном режиме до $T=550^\circ\text{C}$.

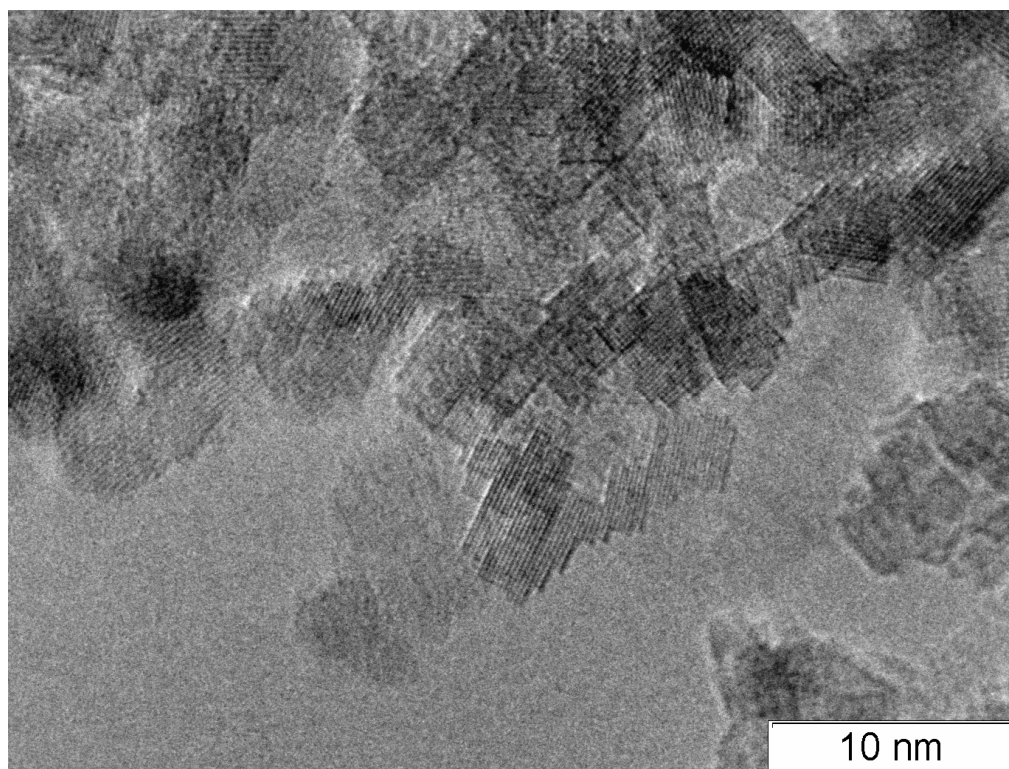


Рисунок 1 – Структура аэрогеля 10% VO_x/MgO по данным электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения

В настоящий момент установлено, что аэрогелевые образцы VO_x/MgO показывают наилучшие результаты в реакции ОДП среди предложенных в литературе систем [4]. В то же время, активность аэрогельных катализаторов сопоставима с результатами, полученными при использовании каталитически активных мембранных систем [2]. Предлагаемый нами подход позволит, как мы надеемся, значительно увеличить селективность и выход пропилена в реакции ОДП при совместном использовании достоинств наноструктурированных оксидных катализаторов и возможностей мембранных технологий. В результате выполнения проекта будет разработан способ нанесения на мембраны каталитически активного слоя, представляющего собой наноструктурированную оксидную систему VO_x/MgO .

Реализация проекта позволит добиться принципиально новых результатов в области исследования наноразмерных объектов и способов синтеза пропилена. Планируется разработать методику нанесения активного слоя на поверхность мембран с использова-

нием аэрогелевого способа. Будет испытана серия опытных мембранных катализаторов с использованием аэрогельных составов в качестве каталитически-активного слоя. Данная методика в будущем позволит вести целенаправленный синтез для различных каталитических и мембранно-каталитических приложений.

Экономическая эффективность проекта. За последние 5 лет производство полипропилена выросло на 34%. Темпы увеличения мирового спроса на пропилен находятся в пределах 5-7%. Большая часть выпуска пропилена приходится на долю установок пиролиза, где пропилен – побочный продукт производства этилена. В большинстве регионов спрос на пропилен растет быстрее, чем спрос на этилен. Поэтому рассчитанные на выпуск этилена новые установки пиролиза не удовлетворят растущий спрос на пропилен, в связи с чем новые технологии его производства чрезвычайно актуальны.

В качестве перспективного способа крупнотоннажного получения пропилена особое внимание привлекает процесс дегидри-

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МАГНИЯ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ И МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

рования пропана. Основным недостатком прямого дегидрирования пропана является наличие жестких термодинамических ограничений. Термодинамически выгодной альтернативой данному методу получения пропилена является окислительное дегидрирование пропана. Однако и этот подход не лишен недостатков. Основная проблема заключается в том, что образующийся пропилен легко подвергается дальнейшему окислению с образованием оксида и диоксида углерода, что значительно снижает селективность реакции.

Наиболее эффективно процесс может быть реализован в каталитическом мембранном реакторе, который будет выполнять функцию регулятора концентрации кислорода, подводимого к неподвижной подложке катализатора, либо позволяет в определенном соотношении подводить пропан и кислород к активному слою на мембране. Данный подход позволяет повысить селективность и, соответственно, выход продукта за счет минимизирования вклада побочных процессов глубокого окисления пропилена.

Нанесение каталитического слоя на мембрану позволит совместить возможности катализатора и распределительную функцию мембраны. Что в будущем приведет к эффективному способу получения пропилена.

План коммерциализации. Разработка системы – нанокристаллического оксидного катализатора нанесенного на мембрану с использованием аэрогелевого способа и испытание активности опытных образцов.

В перспективе потребителями результатов разработки могут являться инвесторы, продвигающие новые технологии в производство, а также предприятия химической промышленности, использующие пропилен в качестве сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balderas-Tapia L., Hernandez-Perez I., Schacht P., Cordova I.R., Aguilar-Rios G.G. Influence of reducibility of vanadium–magnesium mixed oxides on the oxidative dehydrogenation of propane // *Catalysis Today*. 2005. N107-108. P. 371-376.
2. Alfonso M.J., Menendez M., Santamaria J. Vanadium-based catalytic membrane reactors for the oxidative Dehydrogenation of propane // *Catalysis Today*. 2000. N56 P 247–252.
3. Е.В. Ильина, И.В. Мишаков, А.А. Ведягин. «Получение нанокристаллических $\text{VMg}(\text{OH})_x$ и VO_x/MgO из металлоорганических соединений» // *Неорганические материалы*, 2009, том 45, № 11, с. 1353-1357.
4. Ilya V. Mishakov, Ekaterina V. Ilyina, Alexander F. Bedilo, Aleksey A. Vedyagin «Nanocrystalline aerogel VO_x/MgO as a catalyst for oxidative dehydrogenation of propane» // *React Kinet Catal Lett* 97, 2009, p. 355-361.