

ПРЕВРАЩЕНИЕ ЭТАНОЛА НА БИНАРНЫХ TI-W-O КАТАЛИЗАТОРАХ

Агаева К.Х.¹, Багиев В.Л.² Email: Aghayeva17113@scientifictext.ru

¹Агаева Камала Хебар гызы – докторант;

²Багиев Вагиф Лачин оглы – доктор химических наук, профессор,
химико-технологический факультет,

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
г. Баку, Азербайджанская Республика

Аннотация: данная работа посвящена исследованию активности бинарных титан-вольфрам оксидных систем в реакции превращения этанола. Найдено, что при низких температурах в основном образуются диэтиловый эфир и уксусный альдегид, в то время как при высоких температурах этанол превращается в этилен. Установлено, что катализаторы, богатые титаном, активны в реакции образования этилена, в то время как образцы, богатые вольфрамом, активны в реакции образования диэтилового эфира. Показано, что наибольшей активностью в реакции образования уксусного альдегида и диэтилового эфира обладает катализатор состава Ti:W=3:7.

Ключевые слова: этанол, бинарные катализаторы, оксид вольфрама, оксид титана, этилен.

CONVERSION OF ETHANOL OVER BINARY TI-W-O CATALYSTS

Aghayeva K.K.¹, Baghiyev V.L.²

¹Aghayeva Kamala Kheybar - Phd Student,
CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT,

²Baghiyev Vagif Lachin - Doctor of chemical science, Professor,
CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT,

AZERBAIJAN STATE OIL AND INDUSTRY UNIVERSITY, BAKU, REPUBLIC OF AZERBAIJAN

Abstract: this paper is devoted to the study of the activity of binary titanium-tungsten oxide systems in the reaction of ethanol conversion. It is found that at low temperatures, mainly reaction product are diethyl ether and acetic aldehyde, while at high temperatures ethanol is converted to ethylene. It has been found that catalysts rich with titanium are active in the ethylene formation reaction, while samples rich with tungsten are active in the diethyl ether formation reaction. It is found that the catalyst of composition Ti: W = 3: 7 has the highest activity in the reaction of formation of acetic aldehyde and diethyl ether.

Keywords: ethanol, binary catalysts, tungsten oxide, titanium oxide, ethylene.

УДК 544.47

Известно, что этанол является широко используемым в промышленности возобновляемым сырьем. В настоящее время этанол с целью повышения октанового числа в основном применяется как добавка к моторным топливам. Другим направлением применения этанола является получения различных химических соединений [1 - 3]. Ранее нами было показано, что различными реакциями превращения этанола можно получать такие соединения, как уксусная кислота, водород, ацетон и др. Продолжением этих исследований является настоящая работа, которая посвящена изучению влияния состава титан-вольфрам оксидных катализаторов на их активности в реакции превращения этанола в такие соединения, как диэтиловый эфир, уксусный альдегид и этилен.

Методика эксперимента

Смешанные титан вольфрам оксидные катализаторы различного состава готовили методом соосаждения из водных растворов хлористого и аммония вольфраматового. Полученную смесь последовательно выпаривали и высушивали при 100-120°C, разлагали при 250°C до полного выделения паров хлора и оксидов азота, а затем прокаливали при температуре 600°C в течение 10 часов. Таким образом, были синтезированы 9 катализаторов с атомным отношением элементов от Ti:W=1:9 до Ti:W=9:1. Активность синтезированных катализаторов изучали на проточной установке с трубчатым реактором в интервале температур 100-500°C. В реактор загружали 5 мл исследуемого катализатора с зернением 1.0-2.0 мм и изучали его активность в реакции превращения этанола. Превращение этанола проводили в токе воздуха и водяного пара. Двуокись углерода определяли на хроматографе с детектором по теплопроводности и колонкой длиной 3 метра заполненной вазелиновым маслом, нанесенным на инзенский кирпич. Этанол и продукты его превращения определяли на хроматографе с пламенно ионизационным детектором на колонке длиной 3м, заполненной специально обработанным сорбентом полисорб-1.

Результаты и их обсуждение.

Продуктами превращения этанола на титан-вольфрам оксидных катализаторах как показали проведенные исследования являются этилен, уксусный альдегид и диэтиловый эфир. Выход и

распределение продуктов превращения этанола сильно зависит как от температуры реакции, так и от атомного соотношения титана к вольфраму в составе катализатора. В качестве примера показано влияние температуры реакции на выходы продуктов превращения этанола на катализаторе Ti:W=1:9 (рис. 1). Из рисунка 1 видно, что реакция превращения этанола на изученном катализаторе начинается при температуре 150°C с образованием 4.5% уксусного альдегида и 8.5% диэтилового эфира. Конверсия этанола при этой температуре равна 13%. Дальнейшее повышение температуры реакции приводит к образованию также и этилена. Из рисунка 1 видно, что выходы уксусного альдегида и диэтилового эфира симбатно изменяются с ростом температуры реакции. Так выходы уксусного альдегида и диэтилового эфира проходят через максимум с ростом температуры реакции. Наибольшие выходы уксусного альдегида и диэтилового эфира наблюдаются при температуре 250°C и соответственно равны 22.4 и 33.9%. Выход же этилена с увеличением температуры реакции возрастает, достигая своего максимального значения при 400°C (~70%), после чего практически не меняется. Как видно из рисунка 1, на катализаторе Ti:W=1:9 конверсия этанола достигает порядка 78%. Таким образом, на основании влияния температуры реакции на превращение этанола можно сказать, что при низких температурах протекает реакция гидрирования этанола, в то время как при высоких температурах реакции основным направлением превращения этанола является его дегидратация с образованием этилена.

Как было сказано выше, на активность титан-вольфрам оксидных катализаторов в реакции превращения этанола сильно влияет также атомное соотношение титана к вольфраму. Влияние состава титан-вольфрам оксидной системы на его активность в реакции превращения этанола при температуре 250°C приведено на рисунке 2.

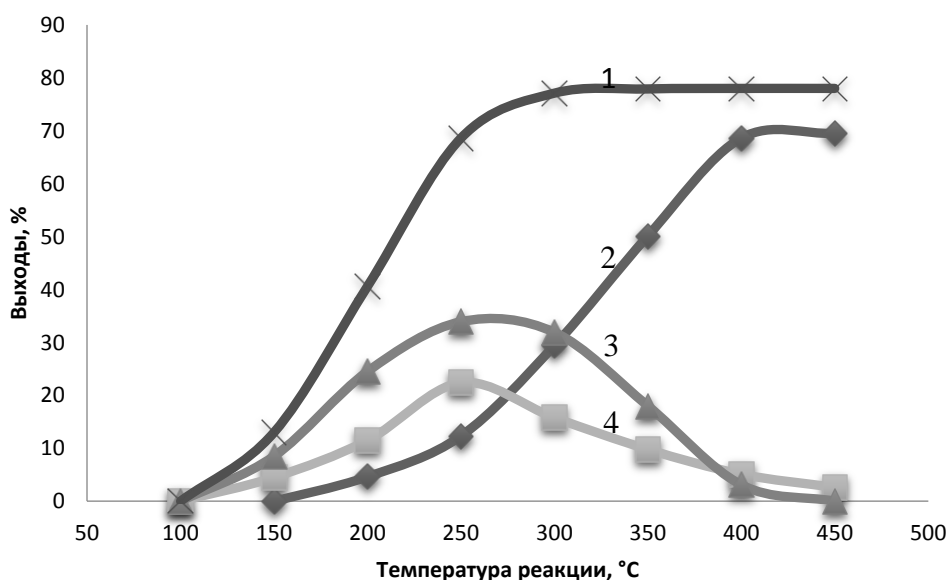


Рис. 1. Зависимость выходов продуктов превращения этанола на катализаторе Ti:W=1:9 от температуры.
1 – Конверсия этанола, 2 – Этилен, 3 – Диэтиловый эфир, 4 – Уксусный альдегид

Как видно из рисунка 2, выход диэтилового эфира с увеличением количества титана в составе бинарного титан-вольфрам оксидного катализатора сначала возрастает и на образце Ti:W=3:7 достигает своего наибольшего значения, равного 49.8%. С дальнейшим увеличением содержания титана в составе катализатора выход диэтилового эфира снижается, а на образце Ti:W=7:3 его выход равен нулю и на катализаторах с более высоким содержанием титана реакция образования диэтилового эфира не протекает. Выход же этилена с ростом содержания титана в составе бинарного катализатора возрастает. Из рисунка 2 также видно, что выход уксусного альдегида для образцов с преобладанием вольфрама мало зависит от атомного отношения титана к вольфраму, в то время как на образцах с преобладанием титана максимальный его выход наблюдается на образце Ti:W=8:2. Таким образом, на катализаторах, богатых титаном, протекает реакция образования этилена, в то время как на образцах, богатых вольфрамом, протекает реакция образования диэтилового эфира. Из данных, приведенных на рис. 2, также можно сказать что при 200°C максимальная конверсия этанола на изученных образцах достигает 70%.

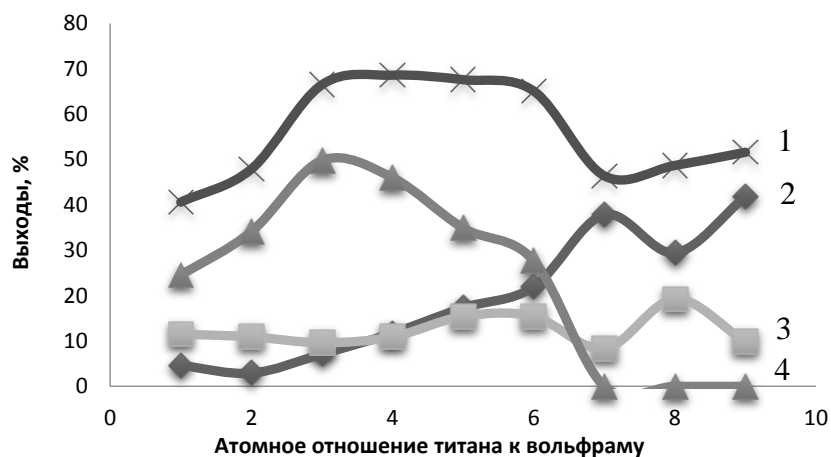


Рис. 2. Зависимость выходов продуктов реакции превращения этанола на Ti-W-O каталитической системе. $T = 200^{\circ}\text{C}$.

1 – Конверсия этанола, 2 – Этилен, 3 - Уксусный альдегид, 4 – Диэтиловый эфир

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сказать, что на титан-вольфрам оксидных катализаторах при низких температурах преобладает реакция дегидрирования этанола с образованием диэтилового эфира и уксусного альдегида, в то время как при высоких температурах превалирует реакция дегидратации с образованием этилена. Также надо отметить, что катализаторы, богатые титаном, активны в реакции образования этилена в то время как образцы, богатые вольфрамом, активны в реакции образования диэтилового эфира.

Список литературы / References

1. Dapeng Liu, Yan Liu, Eileen Yi Ling Goh, Jia Ying Chu Christina, Gwie Chuandayani Gunawan, Jie Chang, Armando Borgna. Catalytic conversion of ethanol over ZSM-11 based catalysts, Applied Catalysis A: General. Volume 523, 2016. Pages 118–129.
2. Hala R. Mahmoud. Highly dispersed Cr₂O₃–ZrO₂ binary oxide nanomaterials as novel catalysts for ethanol conversion. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Volume 392, 2014. P. 216–222.
3. Filek U., Kirpsza A., Micek-Ilnick A., Lalika E., Bielański A. Ethanol conversion over cesium-doped mono- and bi-cationic aluminum and gallium H₃PW₁₂O₄₀ salts, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Volume 407, 2015. Pages 152–162.