

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА Rh*ХИТОЗАН/НЦВМ В КОНВЕРСИИ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В НИЗШИЕ ОЛЕФИНЫ

© 2019 г. Т. И. Батова¹*, Т. К. Обухова¹, Н. В. Колесниченко¹, С. А. Николаев²

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, 119234 Россия

*E-mail: batova.ti@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 12.02.2019 г.

После доработки 18.04.2019 г.

Принята к публикации 13.05.2019 г.

Изучено влияние ультразвуковой обработки (УЗО) на каталитические и текстурные свойства композитных каталитических систем на основе цеолита НЦВМ, модифицированных родием и хитозаном. Введение композита родий*хитозан, а также УЗО оказывают существенное влияние на каталитические свойства цеолитного катализатора в конверсии диметилового эфира (ДМЭ) в низшие олефины, значительно повышая его активность, что связано с более тонкодисперсным распределением родия на поверхности катализатора. Впервые методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было показано, что УЗО приводит к уменьшению размера частиц родия и его тонкодисперсному распределению по поверхности цеолитного катализатора.

Ключевые слова: композитные цеолитные катализаторы, хитозан, родий, дисперсное распределение активного компонента, УЗО, диметиловый эфир, низшие олефины.

DOI: 10.1134/S0028242119050034

Сегодня наиболее перспективной является схема получения низших олефинов из синтез-газа через оксигенаты (процессы МТО и DTO). При этом конверсия диметилового эфира (ДМЭ) в низшие олефины (процесс DTO) привлекает все большее внимание исследователей, так как данному процессу соответствуют более благоприятные термодинамические характеристики. Эффективными катализаторами конверсии ДМЭ в низшие олефины являются цеолитные катализаторы, модифицированные различными металлами [1, 2]. Состав и структура модифицирующего активного компонента катализатора сильно зависят от способа приготовления образцов, в частности, от условий их предобработки и природы предшественника активного компонента. Так, модифицирование цеолитов солями активных металлов приводит, как правило, к возникновению неоднородностей химического и фазового составов, что отражается на свойствах катализаторов на их основе. Особенно это заметно при модифицировании цеолитов благородными металлами [3]. Получение тонкодисперсного распределения активного компонента на поверхности катализатора приводит к повышению его каталитической активности. В последнее время для этой цели

наиболее популярными являются методы УЗО и сверхвысокочастотной СВЧ-активации [4–10]. Ранее было показано, что увеличение степени дисперсности активного компонента (Mg) методом УЗО при пропитке носителя солью активного элемента привело к повышению эффективности катализатора в конверсии ДМЭ в низшие олефины [11, 12].

Кроме того, для получения тонкодисперсного распределения активных компонентов используют полимеры как подложку и стабилизатор, и последующая термическая обработка катализатора приводит к тонкодисперсному распределению активных каталитических центров [13–15]. Наиболее перспективными для этих целей являются биополимеры, такие как целлюлоза и ее структурные аналоги – хитин и хитозан, которые в отличие от целлюлозы не требуют предварительного модифицирования при использовании в качестве носителей в катализе. Хитозан благодаря деацетилированию – более реакционноспособный комплексообразователь. Известно, что этот полимер обладает уникальной адсорбционной способностью по отношению ко многим ионам и даже атомам металлов. Хитозан эффективно используется для стабилизации и тонко-

дисперсного распределения активных наноразмерных частиц по поверхности различных носителей [16]. Таким образом, создание научных подходов получения эффективных катализаторов с высокой дисперсностью активного компонента превращения ДМЭ в ценные продукты нефтехимии очень актуально.

В данной работе приведены результаты по изучению особенностей формирования и распределения активных центров Rh/НЦВМ при различных способах их приготовления с использованием хитозана в качестве среды для диспергирования родия, в том числе изучено влияние УЗО во время приготовления на каталитические свойства катализатора конверсии ДМЭ в низшие олефины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного реагента использовали ДМЭ с чистотой 99.8% (производство ОАО НАК и др. “Азот”, г. Новомосковск). В реакции получения низших олефинов из ДМЭ исследованы образцы катализатора на основе цеолита высокомодульного (ЦВМ), который представляет собой отечественный аналог цеолита ZSM-5, в аммонийной форме с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 32.6$ (производство ОАО “Ангарский завод катализаторов и органического синтеза”). Водородную форму цеолита (НЦВМ) получали прокаливанием порошка при 500°C в течение 4 ч на воздухе.

Для приготовления композита Rh*хитозан использовали гидрохлорид хитозана (производство “Биопрогресс”, г. Москва) с молекулярной массой 10^4 Да.

Модифицирование цеолита НЦВМ родием и хитозаном проводили разными методами:

Образец 1. Rh/НЦВМ – к НЦВМ добавляли водный раствор RhCl_3 и оставляли на сутки, затем образец высушивали и прокаливали при 500°C в течение 4 ч на воздухе.

Образец 2. Rh(X)/НЦВМ – к НЦВМ добавляли предварительно подготовленный композит из растворенного в воде хитозана и водного раствора RhCl_3 и оставляли на сутки, затем образец высушивали и прокаливали при 500°C в течение 4 ч на воздухе.

Образец 3. Rh(X-УЗО)/НЦВМ – готовили аналогично образцу 2 с той лишь разницей, что композит из растворенного в воде хитозана и водного раствора RhCl_3 был подвергнут УЗО в течение 1 ч до нанесения на цеолит.

Образец 4. Rh(УЗО)/НЦВМ – готовили аналогично образцу 1 с той лишь разницей, что водный раствор RhCl_3 и НЦВМ был подвергнут УЗО в течение 1 ч до нанесения на цеолит.

Расчетное содержание Rh в составе готового катализатора Rh/НЦВМ – 0.1 мас. %, хитозана водорастворимого (в/р) 2–7 мас. %. В каталитическом эксперименте использовали фракцию ка-

тализатора 0.4–0.63 мм, которую получали путем механического измельчения таблеток, спрессованных из полученного порошка Rh/НЦВМ.

УЗО композита Rh*хитозан и водного раствора RhCl_3 и НЦВМ проводили в ультразвуковой ванне Elmasonic P30H с частотой 80 кГц и мощностью 130 Вт (УЗО). Все образцы содержали ~0.1 мас. % Rh.

Каталитические эксперименты конверсии ДМЭ в низшие олефины проводили на лабораторной установке с использованием микрореактора проточного типа. В качестве разбавителя ДМЭ брали азот. Концентрация ДМЭ в исходной газовой смеси составляла 10 об. %. В проточный реактор загружали 0.5 г катализатора (фракция 0.4–0.6 мм). Далее проводили активацию катализатора в токе N_2 при 400°C в течение 1 ч. Устанавливали необходимые весовую скорость подачи реагентов (2.7 ч^{-1}), температуру (320°C) и давление (~1 атм). Для установления заданной скорости подачи сырья расход газа контролировали регуляторами расхода газа РРГ-10. Газовый поток с помощью крандозатора подавали на анализ в хроматограф “Кристаллюкс-4000М” с пламенноионизационным детектором. Размеры капиллярной колонки 27.5 м × 0.32 мм × 10 мкм, в качестве адсорбента использовали неполярную фазу CP-PoraPLOT Q-НТ, которая оказалась достаточно эффективной для выделения основных групп продуктов реакции (ДМЭ, CH_3OH , углеводороды $\text{C}_1\text{--C}_6$). Анализ проводили в режиме термопрограммирования (80–200°C, скорость нагрева 10°C/мин), газ-носитель – азот (скорость – 30 мл/мин). Полученные хроматограммы обрабатывали с помощью программы NetChromWin. Показатели процесса определяли на основе материального баланса.

Конверсию ДМЭ (X) рассчитывали по формуле (1):

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100, \% \quad (1)$$

где m_0 и m – масса ДМЭ на входе и выходе из реактора, соответственно, г.

Селективность образования олефинов (S) рассчитывали по формуле (2):

$$S = \frac{m_{\text{олеф}}}{m_{\text{УВ}}} \times 100, \text{ мас. } \% \quad (2)$$

где $m_{\text{олеф}}$, $m_{\text{УВ}}$ – масса олефинов и масса всех образовавшихся углеводородов, г.

Исследование текстурных характеристик (удельной площади поверхности, суммарного объема пор и распределения пор по размерам) образцов осуществляли методом низкотемпературной адсорбции–десорбции молекулярного азота на установке ASAP-2010 фирмы Micromeritics. Предварительно все образцы были вакуумирова-

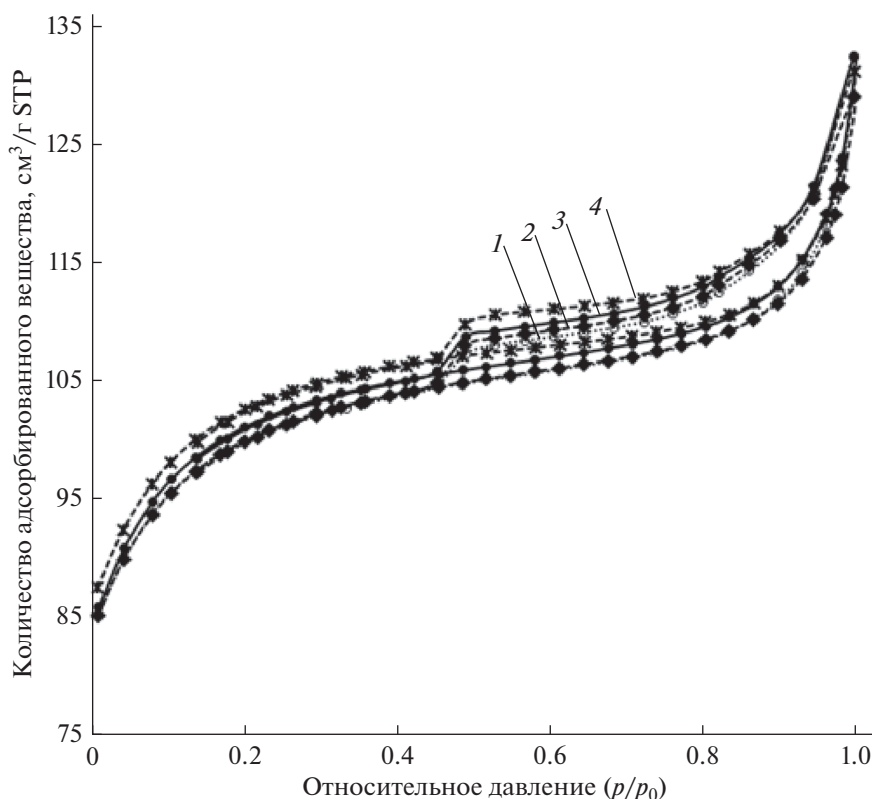


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота катализаторов Rh/НЦВМ (1), Rh(X)/НЦВМ (2), Rh(X-УЗО)/НЦВМ (3) и Rh(УЗО)/НЦВМ (4).

ны при температуре 350°C до 4×10^{-1} Па. Адсорбцию N_2 проводили при температуре 77 K .

Морфологию нанокompозитов и готовых цеолитных катализаторов изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа LEO912 AB OMEGA (“CarlZeiss”, Германия) с ускоряющим напряжением 100 kV , разрешением 0.2 nm и областью освещения $1\text{--}75\text{ мкм}$. Для исследования методом ПЭМ раствор нанокompозита или порошок цеолитного катализатора помещали на стандартную медную сетку для ПЭМ, покрытую пленкой аморфного углерода. Далее сетку сушили на воздухе, вставляли сетку в микроскоп и проводили исследования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе использовали хитозан в водорастворимой форме для приготовления композита Rh*хитозан, который затем наносили на цеолит НЦВМ. Первоначально было исследовано влияние хитозана как подложки для родия на текстурные и каталитические свойства катализатора в конверсии ДМЭ в олефины.

На рис. 1 приведены изотермы низкотемпературной адсорбции азота, а в табл. 1 — параметры пористой структуры образцов Rh/НЦВМ, Rh(X)/НЦВМ, Rh(X-УЗО)/НЦВМ и Rh(УЗО)/

НЦВМ. Из рис. 1 видно, что все катализаторы характеризуются классической изотермой цеолитов, имеющих микронный и субмикронный размер кристаллов с малым количеством мезопор. Наблюдается выраженный горизонтальный участок гистерезиса адсорбции в области $0.5\text{--}0.9\text{ } p/p_0$, указывающий на наличие мезопор.

Анализ параметров пористой структуры образцов (табл. 1) показывает, что использование полимерной матрицы при модифицировании цеолитного катализатора родиевой солью с последующей прокалкой при 500°C практически не влияет на площадь внешней поверхности и объем мезопор. Как было показано ранее методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения (ИКСДО) [17] прокаливание цеолита с хитозаном приводит к разложению последнего до углекислого газа и воды, и на поверхности водорастворимого цеолита обнаружены небольшие количества карбонат-анионов. УЗО композита Rh*хитозан с последующим нанесением на НЦВМ не влияет на объем мезо- и микропор. Использование хитозана приводит к снижению общей кислотности цеолитного катализатора в основном за счет уменьшения количества сильных БКЦ.

Таблица 1. Характеристики пористой структуры цеолитных катализаторов, модифицированных родием и хитозаном, с проведением и без проведения УЗО композита Rh*хитозан

№	Катализатор	BET , m^2/g	$V_{общ}$, cm^3/g	$V_{микро}$, cm^3/g	$V_{мезо}$, cm^3/g
1	Rh/НЦВМ	353	0.182	0.115	0.067
2	Rh(X)/НЦВМ	353	0.180	0.114	0.066
3	Rh(X-УЗО)/НЦВМ	357	0.184	0.116	0.068
4	Rh(УЗО)/НЦВМ	362	0.183	0.119	0.064

Типичные микрофотографии композита Rh*хитозан и композита Rh*хитозан после его обработки ультразвуком приведены на рис. 2.

На фотографиях отчетливо видны темные агломераты молекул хитозана, которые контрастируют с серым однородным фоном углеродной пленки держателя ПЭМ. Текстура образца Rh*хитозан представлена сшитыми между собой макроагломератами молекул хитозана (рис. 2а). Размер макроагломератов составляет 3500 ± 500 нм. Ультразвуковое воздействие приводит к разрыву связей между макроагломератами и диспергированию последних до 1200 ± 250 нм (рис. 2б). При максимальном увеличении видно, что оба образца содержат не только макро- но и микроагломераты хитозана (рис. 2в и 2г). Размер микроагломератов до и после УЗО приблизительно одинаков и составляет 200 ± 50 нм.

На электронограмме композита Rh*хитозан после УЗО (вставка к рис. 2г) присутствует рефлекс, соответствующий межплоскостному расстоянию 1.902 \AA в грани Rh(200) нанокристаллитов родия *Fm3m* [PDF No. 5-0685]. Отсутствие четких рефлексов при дифракции электронов от выделенной поверхности образцов готовых катализаторов с кристаллитами Rh (рис. 3а и 3б), по-видимому, объясняется малым размером последних. К сожалению, построить гистограмму распределения частиц родия по размерам не представляется возможным в силу низкого содержания родия в катализаторе (0.1 мас. %).

Пропитка цеолита композитом Rh*хитозан приводит к формированию в катализаторе агломератов существенно меньшего размера, по сравнению с раствором. Скорее всего, уменьшение размера однотипных агломератов связано с химическим взаимодействием молекул хитозана и кислотными центрами цеолита, которое на стадии прокаливания приводит к деструкции C–C-связей молекул хитозана и дефрагментации исходных агрегатов. Выявленная для образца Rh(X)/НЦВМ тенденция воспроизводится и для образца Rh(X-УЗО)/НЦВМ (рис. 3).

Наблюдаемые на микрофотографиях наночастицы родия имеют сферическую форму размером $(4.5-9.5 \pm 0.4 \text{ нм})$ для катализатора Rh(X)/НЦВМ (рис. 3а) и $(1.8-3.3) \pm 0.4 \text{ нм}$ для катализатора Rh(X-УЗО)/НЦВМ (рис. 3б). Электронограммы на рис. 3а и 3б соответствуют дифракционной картине композита Rh*хитозан после УЗО (вставка к рис. 2г), что подтверждает, что в готовом цеолитсодержащем катализаторе содержатся те же дифракции от тонкодисперсных кристаллитов металлического Rh, что и в композите Rh*хитозан. Ширина дифракционных колец от выделенной области образца различается (вставки на рис. 3а и 3б), для образца Rh(X-УЗО)/НЦВМ (вставка рис. 3б) дифракционное кольцо более размытое, что может говорить о более тонкодисперсном распределении металлического Rh после УЗО. Таким образом, УЗО, приводит к уменьшению размера частиц родия и его тонкодисперсному распределению по поверхности катализатора.

Результаты исследования влияния использования хитозана в качестве полимерной матрицы и УЗО на каталитические свойства катализатора Rh/НЦВМ в конверсии ДМЭ в низшие олефины представлены в табл. 2. Использование хитозана при модификации цеолита родием, как и применение ультразвука при его нанесении, приводит к повышению конверсии ДМЭ, что скорее всего связано с более тонкодисперсным распределением родия на поверхности катализатора. Также незначительно увеличивается соотношение этилен/пропилен. Суммарная селективность по низшим олефинам остается примерно на одном уровне (~76 мас. %). УЗО не влияет на распределение продуктов реакции и селективность по низшим олефинам.

На рис. 4 показано влияние метода нанесения родия на стабильность работы исследуемых катализаторов. По сравнению с Rh/НЦВМ (1), конверсия ДМЭ на Rh(УЗО)/НЦВМ (4) увеличивается на 20% в первый час работы катализатора, но снижается в течение 4 ч, скорость дезактивации высокая (~8% в час). Использование хитозана при модификации катализатора (2), как и УЗО композита Rh*хитозан (3), позволяет увеличить конверсию ДМЭ по сравнению с катализатором Rh/НЦВМ (1) примерно на 15%, при этом не влияя на его стабильность, скорость дезактивации образцов Rh/НЦВМ, Rh(X)/НЦВМ и Rh(X-УЗО)/НЦВМ примерно одинаковая (~2–3% в ч).

Таким образом, использование хитозана в качестве полимерной матрицы и УЗО оказывают существенное влияние на каталитические свойства родий-содержащего цеолитного катализатора конверсии ДМЭ в низшие олефины, значительно повышая его активность. Показано, что УЗО приводит к уменьшению размера частиц родия и его тонкодисперсному распределению по поверхности катализатора. Скорее всего, в результате тонкодисперсного распределения активного компонента повышается его концентрация на поверх-

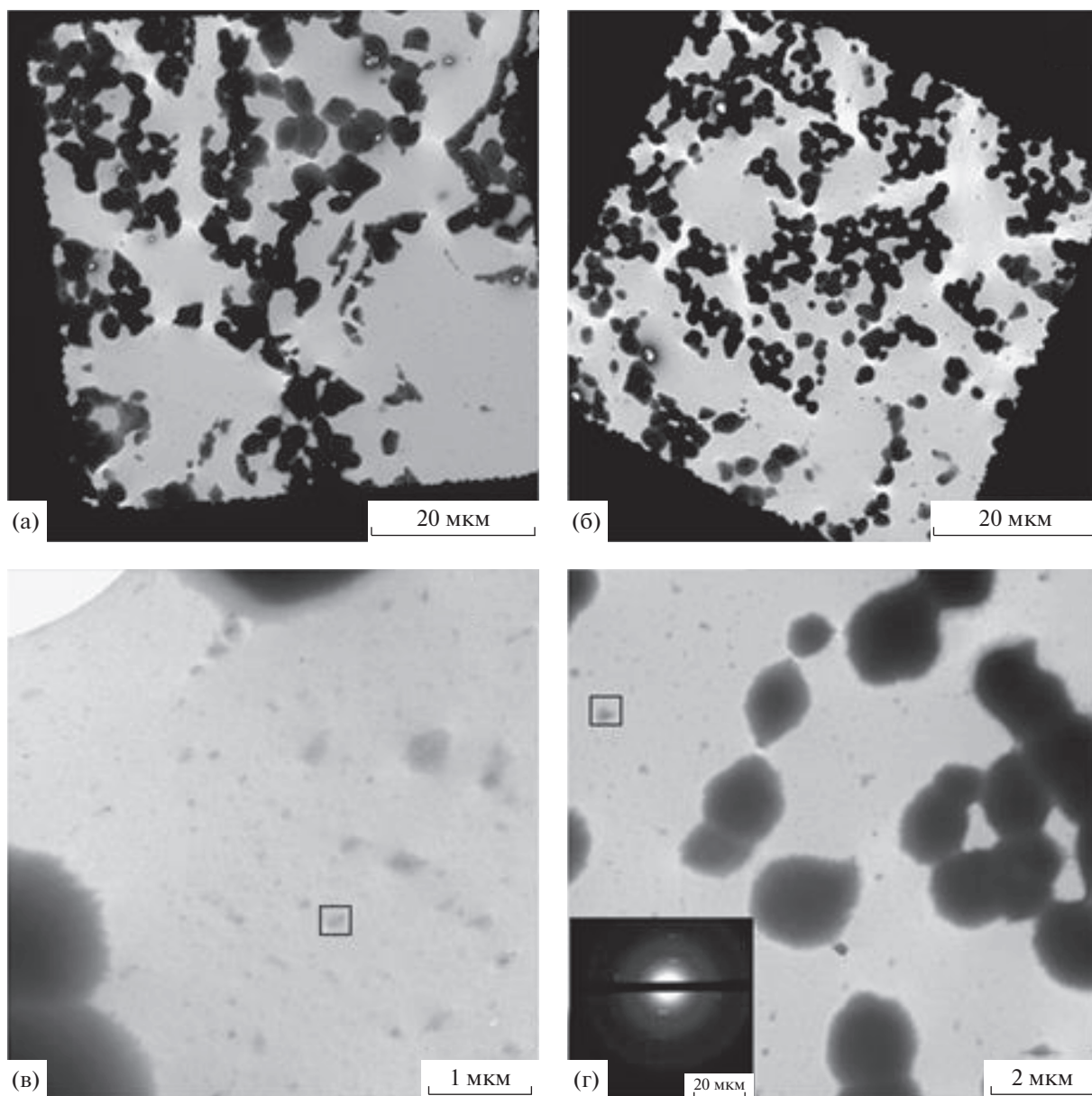


Рис. 2. Микрофотографии низкого разрешения композита Rh*хитозан (а) и (в), и композита Rh*хитозан после УЗО (б) и (г). Микроагломераты выделены квадратом.

Таблица 2. Влияние использования хитозана в качестве полимерной матрицы и УЗО на каталитические свойства Rh/НЦВМ в конверсии ДМЭ в низшие олефины

№	Катализатор	$X_{\text{ДМЭ}}, \%$	Селективность по УВ, мас. %				$\sum C_2-C_4$	C_2^-/C_3^-
			этилен	пропилен	бутены	алканы C_1-C_5		
1	Rh/НЦВМ	50.1	21.7	37.7	17.0	23.7	76.4	0.6
2	Rh(X)/НЦВМ	60.4	23.2	35.6	16.4	24.7	75.2	0.7
3	Rh(X-УЗО)/НЦВМ	60.1	21.1	36.6	17.0	24.9	75.1	0.6
4	Rh(УЗО)/НЦВМ	59.4	22.3	37.6	16.9	23.2	76.8	0.6

Условия: $T = 320^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ атм}$, $W = 2.7 \text{ ч}^{-1}$, за 3 ч.

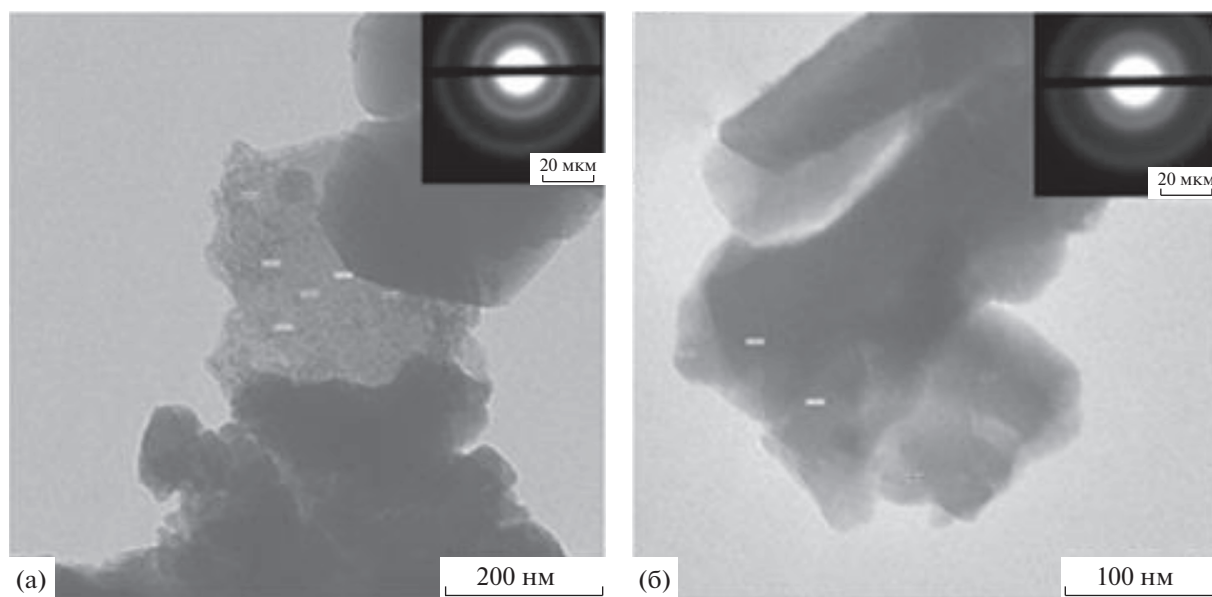


Рис. 3. Микрофотографии низкого разрешения частиц катализаторов (а) Rh(X)/НЦВМ и (б) Rh(X-УЗО)/НЦВМ, полученных пропиткой носителя композитом Rh*хитозан.

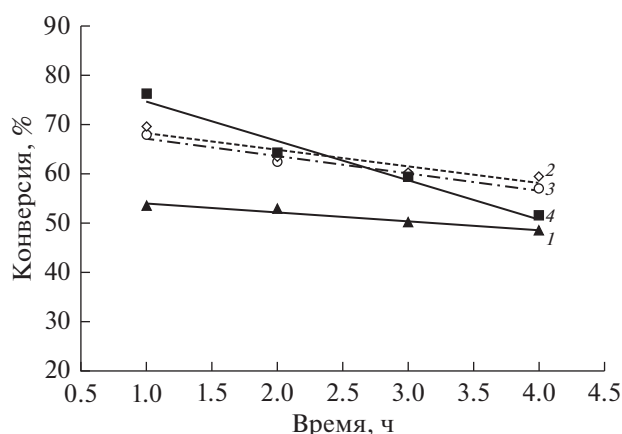


Рис. 4. Влияние использования хитозана в качестве полимерной матрицы для родия и УЗО на стабильность работы катализаторов в конверсии ДМЭ в низшие олефины. 1 – Rh/НЦВМ, 2 – Rh(X)/НЦВМ, 3 – Rh(X-УЗО)/НЦВМ, 4 – Rh(УЗО)/НЦВМ.

ности катализатора, что приводит к повышению активности.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stoker M. // Microporous and Mesoporous Materials. 1999. № 29. P. 3.
2. Bakare I.A., Muraza O., Sanhooba M.A., Miyakeb K., Hirota Y., Yamania Z.H., Nishiyama N. // Fuel. 2018. T. 211. P. 18.
3. Prozorova G.F., Pozdnyakov A.S., Kuznetsova N.P., Korzhova S.A., Emel'yanov A.I., Ermakova T.G., Fadeeva T.V. // Int. J. Nanomedicine. 2014. T. 9. P. 1883.
4. Кустов Л.М. СВЧ-активация в катализе / Материалы II Российского конгресса по катализу "РОСКАТАЛИЗ – 2014". 2014. Самара. Т. 1. С. 24.
5. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 2. С. 147.
6. Nimesh P., Vabbina P.K., Nezih P. // Chem. Mater. 1996. T. 8. № 8. P. 2172.
7. Zhilin W., Borretto E., Medlock J. // Ultrasonics Sonochemistry. 2016. V. 29. P. 104.
8. Wu Z., Borretto E., Medlock J., Bonrath W., Cravotto G. // ChemCatChem. 2014. V. 6. № 10. P. 2762.
9. Xu H., Zeiger B.W., Suslick K.S. // Chem. Soc. Reviews. 2013. V. 42. № 7. P. 2555.
10. Колесникова Е.Е., Обухова Т.К., Колесниченко Н.В., Бондаренко Г.Н., Арапова О.В., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 5. С. 573 [Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. № 10. P. 863].
11. Tadjarodi A., Dehghani M., Imani M. // Applied Organometallic Chemistry. 2018. V. 32. № 12. P. 4594.
12. Новоторцев В.М., Козлов В.В., Королев Ю.М., Карпачева Г.П., Кожитов Л.В. // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53. № 7. С. 1087.
13. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988. 303 с.
14. Прозорова Г.Ф., Поздняков А.С., Емельянов А.И., Коржова С.А., Ермакова Т.Г., Трофимов Б.А. // Доклады Академии Наук. 2013. Т. 449. № 2. С. 172.
15. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
16. Озерин А.Н., Зеленецкий А.Н., Акопова Т.А., Павлова-Вережкина О.Б., Озерина Л.А., Сурин Н.М., Кечекьян А.С. // Высокомолекулярные соединения. 2006. Т. 48. № 6. С. 983.
17. Колесниченко Н.В., Колесникова Е.Е., Обухова Т.К., Бондаренко Г.Н. // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 6. С. 665 [Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. № 12. P. 1015].