

УДК 544.478.1;546.655

## Влияние метода приготовления нанесенного церийоксидного катализатора на его активность в конверсии этанола до этилена

К. Досумов<sup>1</sup>, Г. Е. Ергазиева<sup>2</sup>, Д. Х. Чурина<sup>1</sup>, С. Ж. Тайрабекова<sup>1</sup>, Е. М. Тулибаев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Центр физико-химических методов исследования и анализа Казахского национального университета им. аль-Фараби ул. Толе би, 96А, Алматы 050012, Республика Казахстан

<sup>2</sup> Институт проблем горения ул. Богенбай батыра, 172, Алматы 050012, Республика Казахстан. E-mail: ergazieva\_g@mail.ru

*Показано, что приготовление катализатора  $\text{CeO}_2/\text{CaA}$  методом горения раствора (solution combustion) приводит к повышению его активности в конверсии этанола с ростом содержания этилена в продуктах реакции от 67 до 89 % об. Увеличение активности катализатора может быть связано с возрастанием количества активных центров на его поверхности, что обусловлено уменьшением силы взаимодействия активный компонент — носитель в соответствии с данными ТПВ- $\text{H}_2$ .*

**Ключевые слова:** этанол, дегидратация, этилен, церийоксидный катализатор, CaA, метод приготовления, метод горения раствора.

Этилен является важным сырьем для производства полимеров, стирола, окиси этилена и других ценных продуктов. Основным промышленным способом получения этилена является пиролиз прямогонного бензина и сжиженного нефтяного газа. Однако этот процесс является сильно эндотермическим и его проводят при высоких температурах (780—1200 К). Кроме того, как теплоноситель используют водяной пар в соотношении к углеводородному сырью 1 : 1. При получении этилена по такой технологии в атмосферу выделяется большое количество углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ) [1]. Более рационально экономически с учетом экологических аспектов использовать  $\text{C}_1$ — $\text{C}_4$ -спирты как исходное сырье для получения олефинов. В качестве катализаторов дегидратации этилового спирта применяются оксиды алюминия и цеолиты, в том числе модифицированные [2—4].

Этилен с селективностью 85 % получен на цеолите ZSM-5 при соотношении  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$  [5]. Модифицирование цеолита ZSM-5 оксидом лантана приводит к повышению селективности по этилену до 99 % [6]. С учетом высокой стоимости цеолита ZSM-5 в настоящей работе носителем катализатора служили более дешевые молекулярные сита CaA. По размеру пор CaA близок к цеолиту ZSM-5 (размер пор CaA составляет 5 Å, у ZSM-5 — 5,4—5,6 Å).

Целью настоящей работы является изучение активности катализаторов на основе CaA, модифицированных оксидами церия и приготовленных разными методами, в реакции дегидратации этанола в этилен.

Церийсодержащие катализаторы, нанесенные на CaA, приготовлены методами пропитки носителя по влагеомкости и горения раствора (solution combustion). Содержание оксида церия на носителе варьировали в пределах 0,1—3 % мас. Катализатор 0,5 % мас.  $\text{CeO}_2/\text{CaA}$ , проявивший наибольшую активность в конверсии этанола до этилена, был приготовлен также методом горения раствора. Метод горения раствора является одним из вариантов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [7]. Тестирование активности катализаторов в дегидратации этанола, которую характеризовали конверсией спирта, проводили на проточной установке. Продукты реакции идентифицировали на приборе «Хромос ГХ-1000» с использованием метода абсолютной калибровки и детекторов по теплопроводности. Разделение компонентов проводили на двух колонках (длина 2 м, внутренний диаметр 3 мм), заполненных цеолитом NaX и порпаком Т, газ-носитель гелий и аргон.

Полученные катализаторы охарактеризованы методами БЭТ и температурно-программированного

Таблица 1

**Состав газообразных продуктов конверсии этанола на катализаторах CeO<sub>2</sub>/CaA**

Состав катализатора, % мас.	Конверсия этанола, %	Концентрация продуктов, % об.				
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
CaA	68	9	7	42	6	3
0,1CeO <sub>2</sub> /CaA	79	6	5,3	51	5,8	2,3
0,5CeO <sub>2</sub> /CaA	83	5	2	67	6	1
1CeO <sub>2</sub> /CaA	76	12	13	37	14	0,2
3CeO <sub>2</sub> /CaA	71	15	11	40	9,5	2,5

Таблица 2

**Текстурные характеристики катализаторов**

Состав катализаторов, % мас.	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>уд</sub> , м <sup>3</sup> /г	Средний размер пор, нм
0,5CeO <sub>2</sub> /CaA	362	0,16	1,7
1CeO <sub>2</sub> /CaA	335	0,14	1,7
3CeO <sub>2</sub> /CaA	356	0,15	1,7
0,5CeO <sub>2</sub> /CaA*	384	0,17	1,7

\* Приготовлен методом горения раствора.

восстановления водородом (ТПВ-H<sub>2</sub>). Температурно-программированное восстановление проводили на установке УСГА-101, включающей систему подготовки газов, реактор с трубчатой печью и детектор по теплопроводности. Восстановление осуществляли водородом, пропуская смесь газов (5 % H<sub>2</sub> и 95 % Ar) через реактор со скоростью 30 мл/мин. Скорость линейного нагрева составляла 10 °С/мин. Изменение концентрации водорода в потоке контролировали при помощи детектора по теплопроводности.

Образцы катализаторов с разным содержанием оксида церия исследованы в реакции дегидратации этанола в интервале температур 473—673 К и объемной скорости 30—60 ч<sup>-1</sup>. В табл. 1 представлены результаты при оптимальных параметрах (W = 60 ч<sup>-1</sup> и T = 623 К). Видно, что при нанесении на CaA оксида церия в количестве 0,1 % мас. в газообразных продуктах реакции концентрация этилена повышается от 42 до 51 % об. В жидких продуктах реакции, которые образуются в результате про-

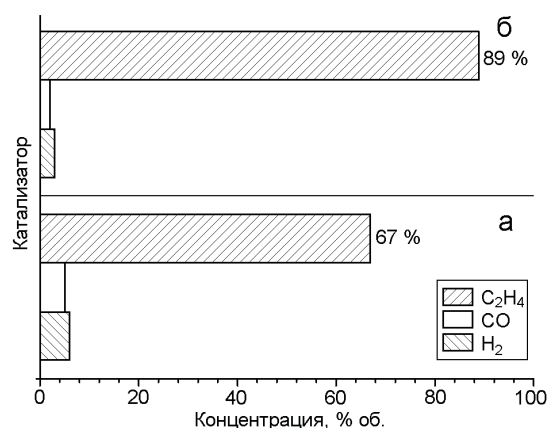


Рис. 1. Гистограммы содержания газообразных продуктов конверсии этанола на катализаторе 0,5 % CeO<sub>2</sub>/CaA, приготовленном методами пропитки (а) и горения раствора (б).

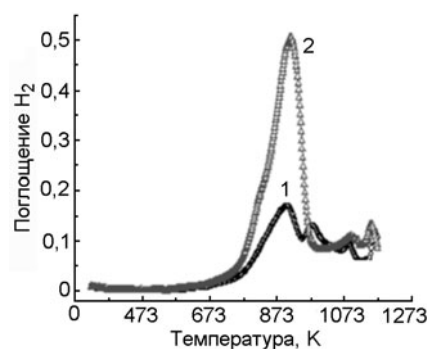


Рис. 2. Спектры ТПВ-H<sub>2</sub> катализатора 0,5 % мас. CeO<sub>2</sub>/CaA, синтезированного методами пропитки (1) и горения раствора (2).

текания побочной реакции дегидрирования этанола [8], присутствуют в небольших количествах ксилол, этилбензол, бензол и ацетальдегид. Наибольшее количество этилена (67 % об.) образуется на катализаторе 0,5 % мас. CeO<sub>2</sub>/CaA. Дальнейшее повышение содержания оксида церия от 0,5 до 3 % мас. приводит к снижению активности катализатора в дегидратации этанола до этилена. Возможно, увеличение содержания оксида церия приводит к блокировке активных центров носителя — CaA [9].

Известно, что дегидратация этанола до этилена протекает по кислотно-основному механизму. Согласно данным литературы механизм внутримолекулярной дегидратации первичных спиртов на гетерогенных катализаторах включает одновременное отщепление от предварительно адсорбированного спирта гидроксильной группы на кислотном центре и протона на основном центре [10]. По-видимому, именно оксид церия способствует образо-

ванию основных центров Бренстеда, необходимых для отщепления протона от спирта.

На рис. 1 результаты представлены в виде гистограммы, характеризующей влияние метода приготовления катализатора 0,5 % мас.  $\text{CeO}_2/\text{CaA}$  на его активность в реакции превращения этанола. На катализаторе, приготовленном методом пропитки носителя по влагоемкости, концентрация этилена в продуктах реакции составляет 67 % об., а в присутствии катализатора, синтезированного методом горения раствора, содержание этилена достигает значения 89 % об.

Текстурные характеристики катализаторов, полученные методом БЭТ, приведены в табл. 2. Видно, что количество нанесенного оксида церия и метода приготовления катализатора незначительно влияет на его текстурные характеристики. Удельная поверхность катализатора, показавшего наибольшую активность (0,5 %  $\text{CeO}_2/\text{CaA}$ , метод горения раствора) составляет  $384 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Методом термопрограммированного восстановления водородом изучено влияние метода приготовления на формирование активных центров нанесенного церийоксидного катализатора.

На рис. 2 представлены спектры ТПВ- $\text{H}_2$  катализатора 0,5 %  $\text{CeO}_2/\text{CaA}$ , приготовленного методом пропитки носителя по влагоемкости (образец 1) и методом горения раствора (образец 2). В спектре ТПВ- $\text{H}_2$  образца 1 наблюдаются 4 пика с максимумами при  $T_{\text{max}}^1 = 903 \text{ К}$ ,  $T_{\text{max}}^2 = 973 \text{ К}$ ,  $T_{\text{max}}^3 = 1083 \text{ К}$  и  $T_{\text{max}}^4 = 1173 \text{ К}$ . Согласно данным литературы [11] восстановление оксида церия на поверхности носителя происходит в интервале температур 653—903 К, тогда как в объеме носителя оксид церия восстанавливается в более высокотемпературной области — 903—1273 К. Синтез катализатора методом горения раствора приводит к увеличению интенсивности пика при  $T_{\text{max}}^1 = 903 \text{ К}$ . Возможно, при нанесении оксида церия на CaA методом пропитки имеет место сильное взаимодействие компонентов композиции  $\text{CeO}_2\text{-CaA}$ , что приводит к уменьшению подвижности реакционноспособного кислорода. В составе катализатора, приготовленного методом горения раствора, характер взаимодействия  $\text{CeO}_2$  с CaA изменится, концентрация диоксида церия, локализованного на его внешней поверхности, как и концентрация реакционноспособного кислорода, растёт.

Таким образом, полученные результаты показали, что катализатор 0,5 %  $\text{CeO}_2/\text{CaA}$ , приготовленный методом горения раствора, характеризуется достаточно высокой активностью в дегидратации этанола до этилена. При конверсии этанола 83 % ( $T = 623 \text{ К}$ , объемная скорость  $60 \text{ ч}^{-1}$ ) концентрация этилена в продуктах реакции составляет 89 % об. По данным

ТПВ водородом благодаря приготовлению катализатора методом горения раствора достигается увеличение содержания активных центров на его поверхности за счет снижения взаимодействия активный компонент — носитель, что способствует повышению активности катализатора 0,5 %  $\text{CeO}_2/\text{CaA}$  в конверсии этанола в этилен.

### Литература

1. Kanaparthi R., Mei Hui L., Yi-Fan H., Borgna A. // Catal. Commun. — 2009. — **10**, N 5. — P. 567—571.
2. Dossunov K., Yergazieva G. E., Churina D. Kh., Tel'baeva M. M. // Russ. J. Phys. Chem. A. — 2014. — **88**, N 10. — P. 1806—1808.
3. Ermakov R. V., Plakhotnik V. A. // Petrol. Chem. — 2008. — **48**, N 1. — P. 1—5.
4. Zhang D., Wang R., Yang X. // Catal. Lett. — 2008. — **124**. — P. 384—391.
5. Takahara I., Saito M., Inaba M., Murata K. // Ibid. — 2005. — **105**, N 3/4. — P. 249—252.
6. Ouyang J., Kong F., Su G. et al. // Ibid. — 2009. — **132**. — P. 64—74.
7. Sytshev A. E., Merzhanov A. G. // Russ. Chem. Rev. — 2004. — **73**, N 2. — P. 147—159.
8. Dijkmans T., Pyl S. P., Reyniers M.-F. et al. // Green Chem. — 2013. — **15**. — P. 3064—3079.
9. Мусич Л. Г., Курина Л. Н., Восмериков А. В. // Химия в интересах устойчивого развития. — 2014. — № 22. — С. 535—539.
10. Sun J., Wang Y. // ACS Catal. — 2014. — **4**. — P. 1078—1090.
11. Watanabe S., Ma X., Song C. // J. Phys. Chem. C. — 2009. — **113**, N 32. — P. 14249—14257.

Поступила в редакцию 24 февраля 2016 г.  
В окончательном варианте 4 апреля 2016 г.

## **Вплив методу приготування нанесеного церійоксидного каталізатора на його активність у конверсії етанолу до етилену**

*К. Досумов<sup>1</sup>, Г. Е. Ергазієва<sup>2</sup>, Д. Х. Чурина<sup>1</sup>, С. Ж. Тайрабекова<sup>1</sup>, Е. М. Тулібаєв<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Центр физико-химических методов исследования и анализа Казахского национального университета им. аль-Фараби ул. Толе би, 96А, Алматы 050012, Республика Казахстан

<sup>2</sup> Институт проблем горения ул. Богенбай батыра, 172, Алматы 050012, Республика Казахстан. E-mail: ergazieva\_g@mail.ru

*Показано, що приготування каталізатора  $CeO_2/CaA$  методом горіння розчину (solution combustion) призводить до підвищення його активності в конверсії етанолу з ростом вмісту етилену в продуктах реакції від 67 до 89 % об. Збільшення активності каталізатора може бути пов'язано зі зростанням кількості активних центрів на його поверхні, що обумовлено зменшенням сили взаємодії активний компонент — носій згідно з даними ТПВ- $H_2$ .*

**Ключові слова:** етанол, дегідратація, етилен, церійоксидний каталізатор, CaA, метод приготування, метод горіння розчину.

## **Effect of the Preparation Method of Supported Cerium Oxide Catalyst on Its Activity in the Conversion of Ethanol to Ethylene**

*K. Dossumov<sup>1</sup>, G. Ye. Yergazieva<sup>2</sup>, D. H. Churina<sup>1</sup>, S. Zh. Tayrabekova<sup>1</sup>, E. M. Tulebayev<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Center of Physical and Chemical Methods of Investigation and Analysis of the al-Farabi Kazakh National University Tolebi Str., 96A, Almaty 050012, Republic of Kazakhstan

<sup>2</sup> Institute of Combustion Problems Bogenbai Batyr Str., 172, Almaty 050012, Republic of Kazakhstan. E-mail: ergazieva\_g@mail.ru

*It was shown that the preparation of the  $CeO_2/CaA$  catalyst by the solution combustion method increases its activity in the conversion of ethanol to ethylene with increasing of ethylene content in the reaction products from 67 to 89 vol.%. Increased catalytic activity may be associated with an increase in the number of active centers on its surface due to a weak interaction of active component-carrier according to the TPR- $H_2$  data.*

**Key words:** ethanol, dehydration, ethylene, cerium oxide catalyst, CaA, preparation method, solution combustion method.