

УДК 661.741.124

Влияние диоксида церия в составе композиций NiCl₂-CuCl₂, нанесенных на активированный уголь, на их каталитические свойства в процессе парофазного карбонилирования метанола

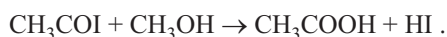
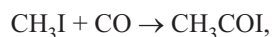
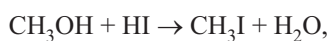
А. Ю. Капран, В. С. Борисевич, Л. М. Алексеенко, В. И. Чедрик, С. Н. Орлик

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: ayukapran@ukr.net

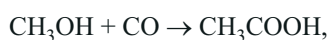
Показано, что модифицирование диоксидом церия каталитической композиции NiCl₂-CuCl₂ на активированном угле приводит к повышению селективности образования (87 %) и выхода метилацетата (38 %) в процессе парофазного карбонилирования метанола. Промотирующий эффект обусловлен повышением дисперсности нанесенных частиц хлоридов меди и никеля, а также возможным образованием смешанных (Cu-Ce)-содержащих фаз — более селективных в отношении продуцирования метилацетата.

Ключевые слова: метанол, парофазное карбонилирование, метилацетат, хлориды меди и никеля, активированный уголь, диоксид церия.

Карбонилирование метанола (КМ) является важным процессом промышленного производства уксусной кислоты. Современная технология синтеза уксусной кислоты основана на гомогенных процессах с применением Rh(Ir)-катализаторов, а также галоидных промоторов (иодистый водород). Последний реагирует с метанолом, образуя метилиодид — промежуточное соединение, которое участвует в каталитическом цикле КМ с образованием уксусной кислоты и регенерацией иодистого водорода [1]:



Кроме уксусной кислоты в качестве продукта карбонилирования метанола представляет интерес также метилацетат, образующийся в результате последующей реакции этерификации ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$):



$$\Delta H_{473\text{ K}} = -38,3 \text{ кДж/моль},$$



$$\Delta H_{473\text{ K}} = -134,4 \text{ кДж/моль}.$$

Несмотря на высокие показатели конверсии метанола и выхода целевого продукта, очевидны такие недостатки гомогенных систем, как сложность разделения катализатора и продуктов реакции, высокая стоимость катализаторов на основе металлов платиновой группы, а главная проблема — коррозия оборудования. Среди преимуществ гетерогенно-каталитических процессов с использованием твердофазных композиций — легкость сепарации и возможность многократного использования катализаторов.

Внимание исследователей парофазного процесса КМ сосредоточено на поиске катализаторов, не содержащих металлы платиновой группы, которые обеспечивают выход целевого продукта при отсутствии галоидалькильных промоторов в газовой фазе [2]. Среди катализаторов на основе металлов VIII группы (Ni, Fe, Co) наиболее эффективны никелевые, нанесенные на активированный уголь (Ni/AC) с высокой удельной поверхностью, однако процесс осуществляют в присутствии метилиодида в газовой смеси [3, 4]. В литературе отмечается, что именно активированный уголь обеспечивает эффективность никеля относительно карбонилирования

метанола, поскольку на АС монооксид углерода адсорбируется ассоциативно (в отличие от SiO_2 , Al_2O_3), что является важным условием протекания целевой реакции. Оптимальное содержание никеля — около 5 % мас., увеличение содержания приводит к снижению дисперсности частиц активного компонента [5—7].

В работе [8] показано, что композиции на основе хлоридов никеля и меди, нанесенные на активированный уголь, проявляют активность в процессе КМ с получением метилацетата при атмосферном давлении и в отсутствие газового промотора (CH_3I).

Основной проблемой парофазного карбонилирования метанола является дезактивация Ni-содержащих катализаторов вследствие агломерации частиц активного компонента, зауглероживания, прочного связывания реагентов с поверхностью [5, 9]. Эффективными модифицирующими добавками каталитических композиций карбонилирования низших спиртов, нивелирующими влияние указанных факторов, являются соединения редкоземельных элементов, в частности церия, лантана [10, 11]. В работе [11] показано, что добавка CeO_2 способствует диспергированию кристаллитов никеля в составе Ni/АС, предотвращает их спекание, повышая активность и стабильность работы катализатора в процессе парофазного карбонилирования этанола с получением пропионовой кислоты.

Цель настоящей работы состоит в выяснении характера влияния добавки диоксида церия в составе композиций хлоридов никеля и меди, нанесенных на активированный уголь, — CuCl_2 - NiCl_2 - CeO_2 /АС на их каталитические свойства в процессе парофазного карбонилирования метанола.

Экспериментальная часть

В качестве носителя каталитических композиций использовали активированный уголь марки БАУ-А ($S_{\text{БЭТ}} = 688 \text{ м}^2/\text{г}$), обозначенный АС.

Образцы Cu-Ni-катализаторов, содержащие 15 % CuCl_2 и 5 % NiCl_2 в пересчете на металл, приготовлены пропиткой носителя спиртовым ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) раствором соответствующих хлоридов ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) расчетной концентрации с последующей сушкой при 120 °С (6 ч).

Приготовление катализатора NiCl_2 - CuCl_2 - CeO_2 /АС осуществляли последовательным нанесением компонентов. Носитель предварительно пропитывали раствором нитрата аммония-церия(IV) $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, сушили (120 °С) и прокаливали на воздухе (250 °С), после чего пропитывали спиртовым раствором (этанол) хлоридов меди и никеля с последующей сушкой при 120 °С (6 ч). Количество CeO_2 в составе каталитических композиций составляло 0,3 и 3 % мас.

Полученные образцы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра ДРОН-3М (Мо-анод, $\lambda = 0,713 \text{ \AA}$), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ-125 «SELMИ», Украина) при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Процесс карбонилирования метанола исследовали в реакторе проточного типа с использованием газовой смеси (% об.) 4 % CH_3OH — 50 % CO — Ar ($30 \text{ см}^3/\text{мин}$, 600 ч^{-1}) при атмосферном давлении. Образцы катализаторов предварительно нагревали в потоке аргона до температуры 350 °С и выдерживали в течение 2 ч. Анализ реагентов и продуктов осуществляли газохроматографически с детектором по теплопроводности (CH_3OH — на колонке длиной 2 м, заполненной Полисорбом-1; CO , CO_2 , H_2 , CH_4 — на колонке длиной 3 м, заполненной углем марки СКН-80) и пламенно-ионизационным детектором (MeOAc , HOAc , Me_2CO , MeOH — на стеклянной колонке длиной 1 м, заполненной Sерагон BD).

Показатели целевого процесса — степень превращения метанола (MeOH) (X , %), селективность (S , %) и выход (Y , %) по метилацетату (MeOAc) рассчитывали по формулам

$$X = \frac{C_{\text{MeOH}}^0 - C_{\text{MeOH}}^t}{C_{\text{MeOH}}^0} \cdot 100,$$

$$S_{\text{MeOAc}} = \frac{C_{\text{MeOAc}}^t \cdot 2}{C_{\text{MeOH}}^0 - C_{\text{MeOH}}^t} \cdot 100,$$

$$Y_{\text{MeOAc}} = (XS_{\text{MeOAc}})/100.$$

Кроме того, рассчитывали селективность образования водорода и метана как побочных продуктов вследствие разложения метанола и последующей реакции метанирования:

$$S_{\text{H}_2} = C_{\text{H}_2}^t \cdot 100 / 2(C_{\text{MeOH}}^0 - C_{\text{MeOH}}^t),$$

$$S_{\text{CH}_4} = C_{\text{CH}_4}^t \cdot 100 / (C_{\text{MeOH}}^0 - C_{\text{MeOH}}^t),$$

где C_{MeOH}^0 — начальная концентрация метанола; C_{MeOH}^t , C_{MeOAc}^t , $C_{\text{H}_2}^t$, $C_{\text{CH}_4}^t$ — концентрация метанола, метилацетата, водорода и метана соответственно на выходе из реактора.

Результаты и обсуждение

Результаты рентгенофазового анализа образцов состава 5 % NiCl_2 -15 % CuCl_2 /АС и 5 % NiCl_2 -15 % CuCl_2 -0,3 % CeO_2 /АС представлены на рис. 1 и в табл. 1. На рентгенограммах исходных

Таблица 1

Структурно-размерные характеристики образцов 5 % NiCl₂-15 % CuCl₂-(0,3 % CeO₂)/AC по данным РФА

Образец	Проиндексированные фазы	D(ОКР), нм
5 % NiCl ₂ -15 % CuCl ₂ /AC до катализа	NiCl ₂ ·H ₂ O ромбоэдрическая	10
	CuCl ₂ моноклинная	12
5 % NiCl ₂ -15 % CuCl ₂ -0,3 % CeO ₂ /AC до катализа	NiCl ₂ ·H ₂ O ромбоэдрическая	6
	CuCl ₂ моноклинная	8
5 % NiCl ₂ -15 % CuCl ₂ -0,3 % CeO ₂ /AC после обработки РС при 165 °С	NiCl ₂ ромбоэдрическая	10
	CuCl кубическая	15
5 % NiCl ₂ -15 % CuCl ₂ -0,3 % CeO ₂ /AC после обработки РС при 300 °С	NiCl ₂ ромбоэдрическая	12
	CuCl кубическая	12
	Cu кубическая	13

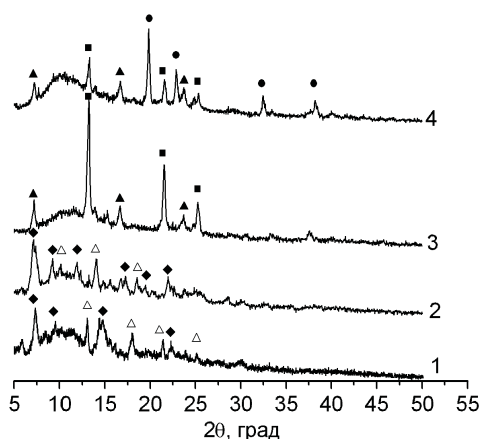


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов 5 % NiCl₂-15 % CuCl₂/AC (1) и 5 % NiCl₂-15 % CuCl₂-0,3 % CeO₂/AC (2) до катализа и 5 % NiCl₂-15 % CuCl₂-0,3 % CeO₂/AC после обработки реакционной смесью (РС) при 165 °С (3) и 300 °С (4). РС: 4 % об. CH₃OH — 50 % об. СО — Ar; ◆ — NiCl₂·H₂O; ▲ — NiCl₂; △ — CuCl₂; ■ — CuCl; ● — Cu.

образцов (рис. 1, кривые 1, 2) присутствуют рефлексы NiCl₂·H₂O [01-072-2027], CuCl₂ [01-074-0974]. Средние размеры соответствующих кристаллитов (ОКР), рассчитанные по формуле Шеррера, составляют 10 нм (NiCl₂·H₂O), 12 нм (CuCl₂) для бинарной и 6 нм (NiCl₂·H₂O), 8 нм (CuCl₂) для трехкомпонентной композиций, что свидетельствует о диспергировании частиц хлоридов меди и никеля в результате введения модифицирующей добавки диоксида церия (0,3 % мас.) в состав катализатора. Это подтверждается значениями среднего размера частиц активной фазы, полученными из микрофотографий ПЭМ с помощью программы KAPPA ImageBase

(распределение частиц по размерам), согласно которым на поверхности свежеприготовленных катализаторов 5 % NiCl₂-15 % CuCl₂/AC и 5 % NiCl₂-15 % CuCl₂-0,3 % CeO₂/AC преобладают кристаллические частицы со средним размером 20 и 5 нм соответственно.

После выдерживания образца 5 % NiCl₂-15 % CuCl₂-0,3 % CeO₂/AC в реакционной смеси при 165 °С на дифрактограмме (рис. 1, кривая 3) присутствуют рефлексы, соответствующие хлоридам меди(I) кубической модификации (2θ = 13,24°, 21,44°, 30,54°, 33,30°, 37,60°) [00-007-2383] и никеля ромбоэдрической модификации (2θ = 7,11°, 13,83°, 16,49° и 23,63°) [00-022-0765]. После обработки образца реакционной смесью при температуре 300 °С на дифрактограмме (рис. 1, кривая 4) помимо рефлексов NiCl₂ и CuCl наблюдаются рефлексы кристаллической меди (2θ = 19,75°, 22,92°, 32,41°, 38,20°, 39,92°) [00-004-0836], что свидетельствует об изменении фазового состава катализатора в результате восстановления меди(II) до меди(I) и металлического состояния (CuCl₂→CuCl→Cu). После аналогичной обработки при 400 °С (дифрактограмма не приведена) наблюдаются лишь рефлексы, характерные для кристаллической меди. Средние размеры соответствующих кристаллитов после обработки реакционной смесью составляют 10 и 12 нм (NiCl₂), 15 и 12 нм (CuCl), 13 нм (Cu).

Данные о каталитической активности композиций представлены в табл. 2 и на гистограмме (рис. 2). В присутствии 5 % NiCl₂/AC конверсия метанола составляет 70 % при 350 °С, при этом селективность по метилацетату (MeOAc) не превышает 2 %. Среди продуктов регистрировали преимущественно водород. На катализаторе 15 % CuCl₂/AC карбонили-

Таблица 2

Показатели парофазного карбонилирования метанола

Каталитическая композиция	$T, ^\circ\text{C}$	Конверсия $\text{MeOH}, \%$	Селективность по $\text{MeOAc}, \%$
5 % NiCl_2/AC	250	40	—
	300	53	—
	350	70	2
15 % CuCl_2/AC	250	24	20
	300	50	22
5 % NiCl_2 -15 % CuCl_2/AC	250	34	28
	300	50	67
5 % NiCl_2 -15 % CuCl_2 -0,3 % CeO_2/AC	250	43	87
	300	50	41

Примечание. $P = 0,1 \text{ МПа}$, 4 % об. CH_3OH — 50 % об. CO — Ar ; $V_0 = 600 \text{ ч}^{-1}$.

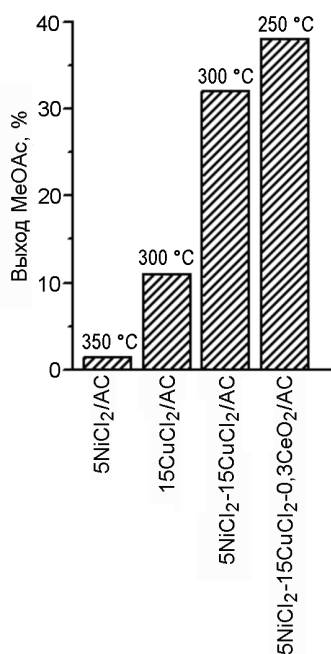


Рис. 2. Достигнутые показатели выхода метилацетата в процессе парофазного карбонилирования метанола в присутствии катализаторов NiCl_2 - CuCl_2 - CeO_2/AC .

рование метанола протекает с селективностью образования эфира $S_{\text{MeOAc}} = 22 \%$ и выходом $Y_{\text{MeOAc}} = 11 \%$ при $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Из сопоставления показателей целевой реакции в присутствии 5 % NiCl_2/AC и 15 % CuCl_2/AC при температуре $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 2) следует, что на хлориде никеля конверсия метанола (40 %) превышает соответствующее значение (24 %) для хлорида меди. В то же

время на NiCl_2 метилацетат практически не образуется, тогда как в присутствии CuCl_2 селективность по MeOAc составляет 20 %. Это позволяет предположить, что никельсодержащий компонент обеспечивает конверсию метанола в процессе КМ, в то время как хлорид меди — образование эфира, что согласуется с результатами, полученными в работе [8].

В присутствии бинарного катализатора 5 % NiCl_2 -15 % CuCl_2/AC селективность и выход целевого продукта существенно выше и составляют $S_{\text{MeOAc}} = 67 \%$, $Y_{\text{MeOAc}} = 32 \%$ ($300 \text{ }^\circ\text{C}$). Кроме метилацетата образуется водород ($S_{\text{H}_2} = 10 \%$) и метан (в следовых количествах). При температурах выше $350 \text{ }^\circ\text{C}$ селективность образования MeOAc в присутствии 5 % NiCl_2 -15 % CuCl_2/AC снижается, основными продуктами становятся водород ($S_{\text{H}_2} = 60 \%$) и метан ($S_{\text{CH}_4} = 10 \%$), вероятно, вследствие протекания реакции разложения метанола $\text{CH}_3\text{OH} = \text{CO} + 2\text{H}_2$ и последующей реакции метанирования $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Повышение показателей реакции КМ на бинарном катализаторе 5 % NiCl_2 -15 % CuCl_2/AC по сравнению с 15 % CuCl_2/AC может быть обусловлено следующими факторами. Разложение метанола, преимущественно протекающее на 5 % NiCl_2/AC , согласно [12] включает образование метокси-интермедиатов. Эти промежуточные соединения образуются также и в процессе карбонилирования метанола наряду с карбонильными комплексами на льюисовских кислотных центрах [2]. Поскольку в отличие от 5 % NiCl_2/AC на образце 15 % CuCl_2/AC реакция КМ протекает с заметным выходом метилацетата ($Y_{\text{MeOAc}} = 32 \%$), логично допустить, что функцию

льюисовских кислотных центров, с которыми координируются молекулы CO, проявляют, прежде всего, катионы меди. В то же время более высокая конверсия метанола достигается в присутствии именно 5 % NiCl₂/AC несмотря на то, что в этом случае имеет место преимущественное разложение CH₃OH. Таким образом, наличие катионов никеля в составе бинарного катализатора 5 % NiCl₂-15 % CuCl₂/AC обеспечивает дополнительные по сравнению с 15 % CuCl₂/AC центры образования метоксисоединений, что в итоге способствует повышению выхода эфира.

Введение в состав катализатора диоксида церия в количестве 3 % мас. (соизмеримом с количеством основных компонентов — хлоридов никеля и меди) приводит к превращению метанола в других реакциях: в присутствии 5 % NiCl₂-15 % CuCl₂-3 % CeO₂/AC в области температур 250—400 °C регистрировали преимущественно водород ($S_{H_2} = 65\%$) и метан ($S_{CH_4} = 10\%$) при отсутствии продуктов карбонилирования. Это может быть обусловлено тем, что при содержании CeO₂, равном 3 %, катализатор ускоряет разложение CH₃OH [13, 14]. В то же время в присутствии катализатора, содержащего 0,3 % мас. диоксида церия, достигается увеличение выхода продукта карбонилирования — метилацетата до 38 % за счет повышения как конверсии метанола (до 43 %), так и селективности образования эфира (до 87 %) при 250 °C по сравнению с бинарным катализатором на основе хлоридов никеля и меди. Однако при температурах выше 350 °C катализатор 5 % NiCl₂-15 % CuCl₂-0,3 % CeO₂/AC теряет активность в отношении карбонилирования метанола, среди продуктов реакции преобладает H₂ (со следовыми количествами метана). Деактивация в этом случае обусловлена (как следует из анализа дифрактограмм на рис. 1) фазовыми превращениями вследствие восстановления (CuCl₂→CuCl→Cu), т. е. формированием на поверхности катализатора преимущественно частиц металлической меди, неактивных в целевой реакции.

Увеличение конверсии метанола может быть обусловлено увеличением дисперсности частиц активных компонентов и, соответственно, количества сформированных на поверхности носителя кристаллитов NiCl₂ и CuCl₂ (согласно данным РФА и ПЭМ). Повышение селективности по метилацетату S_{MeOAc} может быть связано с образованием рентгеноаморфных смешанных Cu-Ce-содержащих фаз (твердых растворов) [15], более устойчивых по сравнению с CuCl₂ к восстановлению под воздействием реакционной среды и поэтому проявляющих более высокую селективность в целевом процессе

карбонилирования метанола. Кроме того, катионы церия могут быть дополнительными кислотными центрами Льюиса, активируя молекулы CO.

Таким образом, модифицирование катализатора NiCl₂-CuCl₂/AC диоксидом церия (0,3 % мас.) приводит к увеличению выхода метилацетата в процессе безгалоидного парофазного карбонилирования метанола при более низких температурах (250 °C). Промотирующий эффект обусловлен повышением дисперсности нанесенных частиц хлоридов меди и никеля, а также возможным образованием смешанных Cu-Ce-содержащих фаз, более устойчивых по сравнению с CuCl₂ к фазовым переходам под воздействием реакционной среды с образованием неактивной в целевой реакции металлической меди и поэтому более селективных в отношении продуцирования метилацетата.

Литература

1. Haynes A. // Adv. Catal. — 2010. — **53**. — P. 1—45.
2. Blasco T., Boronat M., Concepción P. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2007. — **46**. — P. 3938—3941.
3. Fujimoto K., Shikada T., Omata K., Tominaga H. // Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Dev. — 1982. — **21**. — P. 429—432.
4. Li F., Huang J., Zou J. et al. // Appl. Catal. A. — 2003. — **251**. — P. 295—304.
5. Merenov A. S., Abraham M. A. // Catal. Today. — 1998. — **40**. — P. 397—404.
6. Liu T.-C., Chiu S.-J. // Ind. and Eng. Chem. Res. — 1994. — **33**. — P. 1674—1679.
7. Omata K., Fujimoto K., Shikada T., Tominaga H. // Ind. and Eng. Chem. Prod. — 1988. — **27**. — P. 2211—2213.
8. Peng F., Xiao-Bao F. // Catal. Today. — 2004. — **93—95**. — P. 451—455.
9. Yao S., Yang C., Tan Y., Han Y. // Catal. Commun. — 2008. — **9**. — P. 2107—2111.
10. Kwak J. H., Dagle R., Tustin G. C. et al. // J. Phys. Chem. Lett. — 2014. — **5**. — P. 566—572.
11. Zhang Q., Wang H., Sun G. et al. // Catal. Commun. — 2009. — **10**. — P. 1796—1799.
12. Yong S. T., Ooi C. W., Chai S. P., Wu X. S. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2013. — **38**. — P. 9541—9552.
13. Laosiripojana N., Assabumrungrat S. // Chem. Eng. Sci. — 2006. — **61**. — P. 2540—2549.
14. Kapran A. Yu., Soloviev S. O., Orlyk S. N. // React. Kinet. Mech. and Catal. — 2010. — **101**. — P. 343—353.
15. Blanco J., Avila P., Melo F. V. // Bull. Chem. Soc. Jap. — 1983. — **56**. — P. 909—913.

Поступила в редакцию 12 июля 2016 г.

В окончательном варианте 21 июля 2016 г.

Вплив діоксиду церію у складі композицій NiCl₂-CuCl₂, нанесених на активоване вугілля, на їх каталітичні властивості в процесі парофазного карбонілювання метанолу

А. Ю. Капран, В. С. Борисевич, Л. М. Алексеенко, В. І. Чедрик, С. М. Орлик

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: ayukafran@ukr.net

Показано, що модифікування діоксидом церію каталітичної композиції NiCl₂-CuCl₂ на активованому вугіллі забезпечує підвищення селективності утворення (87 %) і виходу метилацетату (38 %) в процесі парофазного карбонілювання метанолу. Промотуючий ефект обумовлено підвищенням дисперсності нанесених частинок хлоридів міді і нікелю, а також можливим утворенням змішаних (Cu-Ce)-вмісних фаз — селективніших щодо продукування метилацетату.

Ключові слова: метанол, парофазне карбонілювання, метилацетат, хлориди міді і нікелю, активоване вугілля, діоксид церію.

Effect of Cerium Dioxide within NiCl₂-CuCl₂ Compositions Supported on Activated Carbon on Their Catalytic Properties in Vapor Phase Carbonylation of Methanol

A. Yu. Kapran, V. S. Borysevych, L. M. Alekseenko, V. I. Chedryk, S. M. Orlyk

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: ayukafran@ukr.net

It is shown that modifying with ceria of NiCl₂-CuCl₂ catalyst supported on activated carbon leads to an increase in the selectivity (87%) and the yield (38%) with respect to methyl acetate in vapor phase methanol carbonylation. The promoting effect is caused by increased dispersion of particles of deposited copper and nickel chlorides as well as possible formation of mixed (Cu-Ce)-containing phases that are more selective concerning methyl acetate producing.

Key words: methanol, vapor phase carbonylation, methyl acetate, copper and nickel chlorides, activated carbon, ceria.