_____ ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА _____ И КАТАЛИЗ

УДК 544.4

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО СИЛИКАГЕЛЯ, ДОПИРОВАННОГО ДИСПРОЗИЕМ И МОДИФИЦИРОВАННОГО Ni, Cu, Ag, В РЕАКЦИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ КСИЛОЛОВ

© 2021 г. Е. О. Филиппова^{а,*}, Р. В. Шафигулин^а, А. В. Буланова^а

^а Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

**e-mail: fileona@mail.ru* Поступила в редакцию 30.04.2020 г. После доработки 30.04.2020 г. Принята к публикации 12.05.2020 г.

Исследованы каталитические свойства синтезированных материалов на основе мезопористых силикагелей, допированных диспрозием и модифицированных никелем, медью и серебром. Оценены кинетические характеристики этих катализаторов в реакциях гидрирования o-, n- и m-ксилолов. Физико-химические характеристики образцов изучены методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентного и рентгенодифракционного анализа, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Изучены каталитическая активность и селективность полученных катализаторов в реакциях гидрирования m-, n- и o-ксилолов в температурном интервале 130–170°С при давлении 3 атм. Установлено, что катализатор, содержащий серебро, проявляет повышенную селективность к n-ксилолу. Наибольшие значения констант скорости и конверсий ксилолов получены на катализаторе, модифицированном никелем.

Ключевые слова: темплатный синтез, мезопористые силикагели, допирование редкоземельными элементами, селективное гидрирование ксилолов

DOI: 10.31857/S0044453721040051

В настоящее время каталитические процессы являются неотъемлемой частью химической промышленности и науки; катализаторы позволяют провести химический процесс в более мягких условиях, удешевить процесс производства, повысить эффективность использования сырья и многих промышленных процессов. Среди носителей для катализаторов особое место занимают силикагели, интерес к которым обусловлен такими их свойствами как химическая инертность, развитая удельная поверхность, высокая химическая и механическая стабильность, низкая токсичность и биоспецифичность; все это делает их перспективными для использования в качестве носителей для катализаторов.

Один из способов улучшения кинетических характеристик катализатора — допирование носителей редкоземельными элементами методом соосаждения на этапе темплатного синтеза [1—8]. Использование редкоземельного элемента в качестве допанта при синтезе мезоструктурированного силикагеля обусловлено проведенным анализом литературы за последние годы из которого следует, что допирование носителей редкоземельными металлами на стадии их синтеза является более эффективной мерой улучшения свойств катализатора по сравнению с просто модифицированием их поверхности в случае получения полиметаллических катализаторов [9, 10]. В последнее время широко изучаются кинетические характеристики катализаторов на основе мезопористых силикагелей, допированных редкоземельными элементами и модифицированных различными металлами в процессах окисления органических [11] и неорганических [12] веществ, гидрирования [13], дегидрирования [14] и некоторых других [15—17]. В представленной работе в качестве редкоземельного элемента при синтезе мезоструктурированного силикагеля использовали диспрозий.

Ксилолы — важнейшие промежуточные продукты химической промышленности с широким диапазоном применений. Важным промышленным процессом также является разделение ксилолов и выделение из их смеси индивидуальных изомеров, в частности, выделение *n*-ксилола от более объемных *м*- и *o*-ксилолов, что имеет большое значение в нефтехимической промышленности для производства высококачественных продуктов, таких как терефталевая кислота, полиэфирная смола и лавсан [18]. Поэтому разработка новых типов катализаторов, обладающих различной селективностью к *м*-, *о*- и *n*-ксилолам — актуальная задача как фундаментальной, так и прикладной химической науки. Гидрирование ксилолов — также один из основных процессов нефтепереработки и нефтехимии. Цель данной работы — исследование кинетических характеристик синтезированных мезоструктурированных силикагелей, допированных диспрозием и модифицированных никелем, медью и серебром, и сравнение их каталитических свойств в реакциях гидрирования *м*-, *о*- и *n*-ксилолов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты

При синтезе катализаторов использовали следующие коммерческие реагенты: тетраэтоксисилан (ТЭОС) (abcr GmbH, Germany), диспрозия хлорид (abcr GmbH, Germany), никеля хлорид (abcr GmbH, Germany), меди сульфат (abcr GmbH, Germany), серебра нитрат (abcr GmbH, Germany), аммония гидроксид (abcr GmbH, Germany), этанол (abcr GmbH, Germany), цетилтриметаммоний бромид (ЦТАБ) (abcr GmbH. Germany), о-ксилол (abcr GmbH, Germany), м-ксилол (abcr GmbH, Germany), *n*-ксилол (abcr GmbH, Germany).

Приготовление катализаторов и исследование их физико-химических характеристик

Методом темплатного синтеза получали образцы мезопористых силикагелей (MPS), допированные диспрозием и модифицированные наночастицами никеля (Dy-Ni/MPS), меди (Dy-Cu/MPS) и серебра (Dy-Ag/MPS). Методика темплатного синтеза мезопористого кремнезема, допированного диспрозием (Dy/MPS) при оптимальном давлении и концентрациях реагентов, описана в [10]. Наличие диспрозия в структуре мезопористого силикагеля подтверждено методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Модифицирование допированного диспрозием мезоструктурированного силикагеля Dy/MPS никелем, медью и серебром проводили по следующей методике: навеску образца Dy/MPS помещали в водно-спиртовой раствор соответствующей соли и перемешивали в течение 2 ч. Раствор испаряли, и образцы MPS с никелем и медью подвергали температурной обработке в муфельной печи в токе водорода в течение 5 ч для восстановления металлов. Серебро восстанавливали путем термического разложения нитрата серебра в муфельной печи при 500°С. Наличие и идентификацию никеля, меди и серебра в образцах катализаторов осуществляли методом рентгенофлуоресцентного анализа (рис. 1а,б). Количественное содержание никеля, меди и серебра в образцах мезопористого кремнезема определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой; массовое содержание никеля, меди и серебра составляло ~7%, диспрозия — 1.3%. Результаты исследования образца Dy-Ni/MPS физико-химическими методами приведены в [10].

Рентгеноструктурный анализ синтезированных структур мезопористых силикагелей и идентификацию фазы никеля и серебра проводили с использованием дифрактометра Rigaku Miniflex 600 (Япония), оборудованного детектором с графитовым монохроматором и медным антикатодом, Си K_{α} -излучением ($\lambda = 1.54187$ Å) (рис. 1в). Характеристический пик в малоугловой области свидетельствует о наличии в структуре упорядоченной системы мезопор, соответствующей фазе типа МСМ-41. Присутствие серебра в форме металлической фазы с гранецентрированной металлической решеткой подтверждается наличием на дифрактограмме образца Dy-Ag/MPS характерного рефлекса ($2\theta = 39^\circ$).

Размеры и форму частиц полученных мезопористых материалов исследовали с помощью метода электронной микроскопии с применением сканирующего электронного микроскопа Carl-Zeiss EVO 50 с энергодисперсионной приставкой X-Max 80 (рис. 2).

Результаты исследования показали, что частицы имеют сферическую форму, и их средний размер для образцов Dy-Ni/MPS, Dy-Cu/MPS и Dy-Ag/MPS составляет 100, 230 и 100 нм соответственно.

Текстурные характеристики образцов определялись методом адсорбции-десорбции азота на приборе Quantochrome Autosorb-1. Удельная площадь поверхности рассчитывалась методом БЭТ. Катализаторы Dy-Cu/MPS и Dy-Ag/MPS характеризуются следующими величинами площадей поверхности 33 и 208 м2г-1 соответственно.

Гидрирование ксилолов проводили в статическом режиме, в интервале температур 130-170°С при давлении водорода 3 атм, на оригинальной установке, позволяющей в режиме on-line ocyществлять анализ реакционной смеси [18]. Кинетические характеристики рассчитывали по данным, полученным с использованием метода газовой хроматографии. Масса катализатора В реакторе составляла 0.3 г. Реагенты вводили в реактор в токе водорода. Для получения чистого водорода использовали генератор 6.400 фирмы "Хроматэк". Расчет констант скорости проводили по уравнению реакции первого порядка, так как водород брали в избытке.

Из полученных экспериментальных данных определяли

константу скорости реакции:



Рис. 1. РФА-спектр для образцов Dy-Ag/MPS (а) и Dy-Cu/MPS (б); в – дифрактограмма для Dy-Ag/MPS.



Рис. 2. СЭМ фотографии для образцов Dy-Ni/MPS (а), Dy-Cu/MPS (б) и Dy-Ag/MPS (в). ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 4

2021



Рис. 3. Зависимости конверсии *о*-ксилола на катализаторах Cu/MPS (1) и Dy-Cu/MPS (2) от времени протекания реакции гидрирования (150°С, давление водорода 3 атм).

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_t},\tag{1}$$

где c_0 и c_t — концентрации реагентов в начальный и момент времени *t* от начала реакции соответственно;

 – конверсию (*K*, %) исходных реагентов рассчитывали по формуле:

$$K = \left(1 - \frac{c_t}{c_0}\right) \times 100.$$
 (2)

Для расчета селективности (*S*) гидрирования *n*-, *о*- *и м*-ксилолов использовали значения констант скорости компонентов смеси [19]:

$$S = \frac{k_{\text{цел.р}}}{\sum k_i} \times 100\%,$$
(3)

где $k_{\text{цел.р}}$ – константа скорости целевой реакции, $\sum k_i$ – сумма констант скоростей всех реакций.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее проведены исследования [10] каталитических свойств мезоструктурированных силикагелей, модифицированных никелем, без допирования и с допированием диспрозием, в реакциях гидрирования ароматических углеводородов, в том числе и ксилолов. Показано, что удельная поверхность образцов (S_{ул}), содержащих наночастицы никеля, изменяется незначительно при допировании диспрозием (для Ni/MPS значение $S_{y_{T}} =$ = 235 м²/г, для Dy-Ni/MPS – 215 м²/г). Установлено, что наличие диспрозия в сетке структурированного силикагеля увеличивает каталитическую активность катализатора. Проведены исследования кинетики гидрирования ксилолов на мезопористом силикагеле, модифицированном медью, не содержащим и содержащим диспрозий, в которых катализатор, содержащий диспрозий, показал большую эффективность в реакциях гидрирования ксилолов. На рис. 3 приведена конверсия о-ксилола на катализаторах. содержаших и не содержаших диспрозий. Аналогичные зависимости были получены для м-и п-ксилолов.

В настоящей работе проведено гидрирование ксилолов на мезопористых силикагелях, также допированных диспрозием, но модифицированных несколькими металлами в целях изучения влияния природы переходного металла на кинетические характеристики катализатора — эффективность и селективность.

Константы скорости реакций гидрирования ксилолов на всех исследуемых образцах катализаторов закономерно возрастают с увеличением температуры (табл. 1).

Наибольшей каталитической активностью в реакциях гидрирования m-, n-, и o-ксилолов обладает образец, модифицированный никелем (рис. 4). Например, для n-ксилола через 30 мин после начала реакции при 150°С значение конверсии на катализаторе Dy-Ni/MPS выше 95%, в то время как для образца Dy-Ag/MPS конверсия не превышает 70%, для Dy-Cu/MPS – не выше 60%.

Ксилол	<i>T</i> , °C	Dy-Ni/MPS	Dy-Cu/MPS	Dy-Ag/MPS
М-	130	0.0703	0.0107	0.0107
	150	0.1391	0.0138	0.0242
	170	0.2083	0.0145	0.0538
0-	130	0.0560	0.0077	0.0239
	150	0.1155	0.0080	0.0289
	170	0.1676	0.0084	0.0361
n-	130	0.1142	0.0191	0.0386
	150	0.1657	0.0214	0.0450
	170	0.2977	0.0236	0.0504

Таблица 1. Константы скоростей (k, мин⁻¹) реакции гидрирования ксилолов на катализаторах Dy-Ni/MPS, Dy-Cu/MPS и Dy-Ag/MPS



Puc. 4. Зависимости конверсии ксилолов от времени протекания реакции на катализаторах Dy-Ni/MPS (1), Dy-Cu/MPS (2) и Dy-Ag/MPS (3); температура 150°C, давление 3 атм.



Рис. 5. Зависимости конверсии m-(1), n-(2) и o-ксилолов (3) от времени протекания реакции на катализаторах Dy-Cu/MPS (a) и Dy-Ag/MPS (6); температура 170°C, давление 3 атм.

При 170°С на катализаторе Dy-Cu/MPS через 45 мин от начала реакции конверсия n-ксилола значительно выше, чем m- и o-ксилолов, но полной конверсии за это время не происходит. На катализаторе Dy-Ag/MPS конверсия m- и n-ксилолов через 30 мин протекания реакции практически одинакова и несколько выше, чем для o-ксилола (рис. 5).

Установлено, что исследуемые катализаторы проявляют высокую селективность для n-ксилола при всех рабочих температурах, но наиболее ярко это проявляется при 130°С (рис. 6). На катализа-

торе Dy-Cu/MPS также наблюдается высокая селективность для *n*-ксилола и при температуре 170°С.

Установлено также, что катализатор Dy-Ag/MPS характеризуется низкой селективностью к *м*-ксилолу при 130°С, что позволяет выделить *м*-ксилол из смеси ксилолов при гидрировании их на этом катализаторе (рис. 6).

Исследования показали, что при гидрировании *м*-, *о*- и *n*-ксилолов на катализаторе Dy-Ag/MPS температура реакции значительно влияет на его селективность по отношению ко всем



Рис. 6. Зависимость селективности гидрирования ксилолов на катализаторах Dy-Ni/MPS, Dy-Cu/MPS и Dy-Ag/MPS при различных температурах проведения реакции.



Рис. 7. Значения селективности и конверсии ксилолов при различных температурах на исследуемых катализаторах.

этим изомерам, тогда как на других исследуемых катализаторах это влияние меньше (рис. 7). Наилучшей селективностью по отношению к *n*-ксилолу характеризуется Dy-Ag/MPS: при конверсии этого изомера 65% селективность составляет ~55%. На Dy-Cu/MPS конверсия *n*-ксилола составляет ~60% при селективности катализатора, равной 50%. Конверсия *n*-ксилола на Dy-Ni/MPS приближается к 90%-ной при селективности катализатора ~45%.

Катализатор Dy-Cu/MPS характеризуется самыми низкими показателями селективности и конверсии по отношению к *о*-ксилолу – конверсия этого изомера не превышает 30% при всех температурах реакции, селективность – 20%. На катализаторе Dy-Ni/MPS конверсии *о*- и *м*-ксилолов высокие и достигают 80%, но при этом значения селективности не превышают 35%. Катализатор Dy-Ag/MPS обеспечивает достаточно высокую конверсию *м*-ксилола (~75%) при селективности ~40%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы кинетические характеристики катализаторов в реакциях гидрирования ксилолов на основе мезоструктурированных силикагелей, лопированных лиспрозием, а также влияние на эти характеристики различных переходных металлов – никеля (Dy-Ni/MPS), меди (Dy-Cu/MPS) и серебра (Dy-Ag/MPS) – в качестве модификаторов. Установлено, что из синтезированных катализаторов наибольшей активностью в реакции гидрирования *м*-, *n*- и *о*-ксилолов обладает образец, модифицированный никелем. В большей степени температура реакции влияет на селективность при гидрировании на катализаторе, модифицированном серебром; селективность для образцов мезопористых силикагелей, модифицированных медью и никелем, меняется незначительно. Показано, что катализатор Dv-Ag/MPS при 130°C обладает низкой селективностью к м-ксилолу, вследствие чего при гидрировании смеси ксилолов на этом катализаторе можно вылелять м-ксилол.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта БРИКС № 19-53-80033, государственного гранта № FSSS-2020-0016 и Аспирантского гранта РФФИ № 19-33-90207.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Al-Fatesh A.S., Sadeq A., Atia H. et al. // Renewable Energy. 2019. V. 140. P. 658.

- 2. Boutros M., Moarbess G., Onfroy T., Launay F. // Comptes Rendus Chimie. 2018. V. 21. № 5. P. 514.
- Gong D., Guo Sh., Tang H. et al. // Appl. Surface Science. 2018. V. 434. P. 351.
- Wang Z., Yu S. // Catalysis Communications. 2016. V. 84. P. 108.
- 5. *Karnjanakom S., Suriya-umporn T., Bayu A. et al.* // Energy Conversion and Management. 2017. V. 142. P. 272.
- Costa J.A.S., de Jesus R.A., Dorst D.D. et al. // J. of Luminescence. 2017. V. 192. P. 1149
- 7. *Méndez F.J., Franco-López O.E., Bokhimi X. et al.* // Appl. Cat. B: Environmental. 2017. V. 219. P. 479.
- Cheng Z., Li J., Yang P., Zuo Sh. // Chinese J. Cat. 2018. V. 856. P. 39849.
- Han Y., Wen B., Zhu M. et al. //J. Rare Earths. 2018. V. 36. № 4. P. 367.
- 10. Shafigulin R.V., Filippova E.O., Shmelev A.A., Bulanova A.V. // Catalysis Letters. 2019. V. 149. P. 916.
- 11. Ambursa M.M., Sudarsanam P., Voon L.H. et al. // Fuel Processing Technology. 2017. V. 162. P. 87.
- Hajjami M., Cheraghi M. // Catalysis Letters. 2016. V. 146. P. 1099.
- Jibril B.Y., Ahmed S. // Catalysis Comm. 2006. V. 7. P. 990.
- 14. Deshmane V.G., Abrokwah R.Y., Kuila D. // International Journal of Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 1.
- 15. Zuo Sh. // Catalysis Comm. 2017. V. 94. P. 52.
- 16. Veisi H., Vafajoo S., Bahrami K., Mozafari B. // Catalysis Letters. 2018. V. 148. P. 2734.
- 17. Chen H. // Mol. Catalysis. 2017. V. 433. P. 346.
- Шафигулин Р.В., Филимонов Н.С., Филиппова Е.О. и др. // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. № 10. С. 1332.
- 19. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ "Академкнига", 2004. С. 61.