УДК 661.183.6:661.726;547.313

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ КОМПОЗИТА РОДИЙ*ХИТОЗАН НА СВОЙСТВА ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В НИЗШИЕ ОЛЕФИНЫ

© 2021 г. Т. И. Батова^{1,*}, Т. К. Обухова¹, Н. В. Колесниченко¹, В. А. Александрова¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия *E-mail: batova.ti@ips.ac.ru

> Поступила в редакцию 31 мая 2021 г. После доработки 23 июня 2021 г. Принята к публикации 1 октября 2021 г.

Изучено влияние радиационно-химической обработки композита Rh*хитозан на морфологию, текстурные и каталитические свойства каталитических систем на основе цеолита HZSM-5, модифицированных родием и хитозаном. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что радиационно-химическое восстановление приводит к уменьшению размера наночастиц родия в композите Rh*хитозан и их тонкодисперсному распределению по поверхности цеолитного катализатора, что способствует повышению активности и стабильности работы катализатора в конверсии диметилового эфира в низшие олефины.

Ключевые слова: композитные цеолитные катализаторы, хитозан, наночастицы родия, радиационно-химическое восстановление, диметиловый эфир, низшие олефины

DOI: 10.31857/S0028242121060101

Нефтяное сырье (цены на которое неустойчивы, а ресурсы значительно снижены [1]) постепенно заменяют природным газом – самым дешевым крупномасштабным современным углеводородным ресурсом, запасы которого огромны [2]. Изобилие на мировом рынке метана (основного компонента природного газа) вызывает растущий интерес к разработке процессов его превращения в ценные химические продукты [3–6]. Предлагаются многочисленные методы получения низших олефинов, включающие одностадийные и многостадийные схемы с разными способами первичной активации молекулы CH₄.

На сегодняшний день наиболее разработаны и внедрены в промышленность процессы, реализуемые через синтез-газ и метанол (МТО- и МТР-процессы). Такой способ обеспечивает глубокую конверсию синтез-газа и позволяет получать этилен и/или пропилен с выходами на уровне 70–90%, с чистотой 99.6–99.8% (продукты полимерного сорта) [7–11]. С появлением одностадийного синтеза диметилового эфира (ДМЭ) из СО и H_2 [12] начались исследования нового способа переработки природного газа в низшие олефины – через конверсию синтез-газа в ДМЭ с последующим превращением последнего в низшие олефины (ДТО-процесс) [13–17]. Такой способ имеет ряд преимуществ по сравнению с «метанольными» методами [18, 19] благодаря более благоприятной термодинамике процесса, а также снижению энергетических и капитальных затрат на его осуществление, что повышает степень полезного использования природного газа (с 50–70 до ~80%).

Разработка новых катализаторов ДТО-процесса и совершенствование способов их получения является важнейшим направлением развития этого химического комплекса, так как эффективность работы катализаторов напрямую связана с селективностью по целевым продуктам. Наиболее распространенной основой катализаторов синтеза низших олефинов из ДМЭ является цеолит ZSM-5 (типа MFI), который при модифицировании различными активными элементами показывает высокую селективность по этилену и пропилену [20–27].

Модифицирование цеолитов солями активных металлов часто приводит к возникновению неоднородностей химического и фазового составов катализатора, особенно это заметно при модифицировании цеолитов благородными металлами [28]. Для получения тонкодисперсного распределения активных компонентов используют полимеры как подложку и стабилизатор с последующей термической обработкой катализатора [29-31], что приводит к повышению его каталитической активности. При этом наноразмерность активного компонента играет важную роль в создании эффективного гетерогенного катализатора [32]. Из литературы известно, что радиационное восстановление солей металлов в водных растворах, которыми далее пропитывается матрица-носитель, позволяет получать наноразмерные частицы благородного металла [33]. Эта область исследований лежит на стыке радиационной химии и гетерогенного катализа и может оказаться чрезвычайно перспективной для практического использования энергии ионизирующих излучений в химии с точки зрения регулирования селективности реакций. При этом радиационно-химическая обработка (PXO) дает возможность плавного изменения интенсивности излучения, его дозы и времени экспозиции и, как следствие, эффективного управления процессами восстановления в реакционных системах. Продукты, участвующие в процессах восстановления ионов металлов и формировании наночастиц, образуются при радиолизе воды [34]. Основной восстанавливающей частицей при радиолизе воды является гидратированный электрон, который обладает высоким потенциалом (-2.87 В). РХО отличается более высокой степенью чистоты образуемых наночастиц, так как отсутствуют примеси, получающиеся при использовании химических восстановителей, в качестве инициатора химических реакций используется излучение, как источник энергии [35, 36].

В данной работе приведены результаты по изучению влияния радиационно-химического восстановления на особенности формирования, дисперсность и размер наночастиц родия в композите Rh*хитозан и на поверхности цеолитной матрицы.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

Полученные каталитические системы исследованы в конверсии ДМЭ в низшие олефины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Родийсодержащие цеолитные катализаторы готовили на основе цеолита типа ZSM-5 с мольным отношением $SiO_2/Al_2O_3 = 32.6$ в аммонийной форме (производство ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»). Водородную форму (HZSM-5) получали прокаливанием порошка цеолита NH₄ZSM-5 при 500°C в течение 4 ч на воздухе.

Родий наносили на цеолит из предварительно подготовленного композита – суспензии из растворенного в воде хитозана и водного раствора RhCl₃·4H₂O. Для приготовления композита Rh*хитозан использовали гидрохлорид хитозана (производство «Биопрогресс», г. Москва) с атомной массой 10^4 Да.

Модифицирование цеолита HZSM-5 композитом Rh*хитозан проводили разными методами, получая образцы 1–5.

Образец 1 (Rh(X)/HZSM-5). К навеске HZSM-5 массой 10 г добавляли предварительно подготовленную суспензию из растворенного в воде хитозана и 0.3 М водного раствора $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ и оставляли на сутки; затем образец высушивали и прокаливали при 500°C в течение 4 ч на воздухе.

Образец 2 (Rh(X-PXO¹⁵)/HZSM-5). Предварительно подготовленную суспензию из растворенного в воде хитозана и 0.3 М водного раствора RhCl₃·4H₂O подвергали радиационно-химической обработке с дозой облучения 15 кГр; далее суспензию добавляли к HZSM-5, оставляли на сутки, затем образец высушивали и прокаливали при 500°C в течение 4 ч на воздухе.

Образец 3 (Rh(X-PXO²⁰)/HZSM-5) готовили аналогично образцу 2 с использованием 0.3 М водного раствора $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ с той лишь разницей, что доза облучения была 20 кГр. Аналогично ему готовили Образец 3.1 (Rh*(X-PXO²⁰)/HZSM-5), используя для приготовления суспензии 0.5 М раствор $RhCl_3 \cdot 4H_2O$.

Образец 4 (Rh(X-PXO²⁵)/HZSM-5) готовили аналогично образцу 2 с той лишь разницей, что доза облучения была 25 кГр.

Образец 5 (Rh(X-PXO³⁰)/HZSM-5) готовили аналогично образцу 2 с той лишь разницей, что доза облучения была 30 кГр.

Для определения влияния размера частиц родия была приготовлена суспензия с содержанием 0.5 M RhCl₃·4H₂O. Расчетное содержание Rh в составе готовых родийсодержащих цеолитных катализаторов – 0.1 мас. %.

Для облучения образцов композитов Rh*хитозан использовали ускоритель электронов типа УЭЛВ-10-10-Т-1 (ИФХЭ РАН) при мощности лозы облучения 3 кГр/с. Ралиационно-химическое восстановление ионов родия в наночастицы родия (HЧ Rh) проводили в матрице гидрохлорида хитозана. Роль восстановителя в этой системе выполняют сольватированные электроны, которые образуются при действии потока ускоренных электронов на молекулу воды. К 6.0 мл раствора гидрохлорида хитозана (концентрация 0.5 мас. %) в воде добавляли 0.1 мл изопропилового спирта, затем прибавляли 360 мкл 0.3 или 0.5 М раствора RhCl₃·4H₂O. Раствор помещали в специальные стеклянные ампулы. Для удаления кислорода в течение ~40 мин проводилось барботирование растворов гелием с последующей тщательной герметизацией ампул.

Спектры в ультрафиолетовой (УФ) и видимой (Вид) областях композитов Rh*хитозан измеряли при использовании спектрофотометра Hitachi-3310 (l=1 мм, кварцевая кювета, раствор сравнения вода).

Исследование текстурных характеристик (удельной площади поверхности, суммарного объема пор и распределения пор по размерам) готовых родийсодержащих цеолитных катализаторов осуществляли методом низкотемпературной адсорбции–десорбции молекулярного азота на установке ASAP-2010 фирмы Micromeritics. Предварительно все образцы были вакуумированы при температуре 350° С до 4 × 10⁻¹ Па. Адсорбцию N₂ проводили при температуре 77 К.

Морфологию композитов Rh*хитозан и готовых родийсодержащих цеолитных катализаторов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOL JEM 2100F/UHR. Перед исследованием каплю образца композита (или готовый цеолитный катализатор) помещали на покрытую углеродом медную сетку для ПЭМ, сушили в течение 1 ч, вставляли сетку в микроскоп и проводили исследования. Размер Rh-содержащих частиц определяли, как максимальный линейный размер. Для построения гистограмм распределения частиц по размерам статистическим методом обрабатывали данные по 300 частицам. Энергодисперсионный анализ (ЭДА) выполняли на входящем в комплектацию микроскопа приборе JED-2300 ПЭМ. Паттерны дифракции электронов (ДЭ) получали обработкой микрофотографий высокого разрешения с помощью программы ImageJ-1.47. Для идентификации граней на поверхности частиц использовали базу JCPDS.

Каталитические эксперименты конверсии ДМЭ в низшие олефины проводили на лабораторной установке с использованием микрореактора проточного типа с неподвижным слоем катализатора. В качестве исходного реагента использовали ДМЭ с чистотой 99.8% (производство ОАО НАК и др. «Азот», г. Новомосковск). Разбавителем ДМЭ служил азот. Концентрация ДМЭ в исходной газовой смеси составляла 10 об. %. В проточный реактор загружали 0.5 г катализатора (фракция 0.4-0.6 мм, которую получали путем механического измельчения таблеток, спрессованных из полученного порошка родийсодержащих цеолитных катализаторов). Далее проводили активацию катализатора в токе N₂ при 400°С в течение 1 ч. Устанавливали необходимые весовую скорость подачи ДМЭ (2.7 ч⁻¹), температуру (320°С) и давление (~1 атм). Для установления заданной скорости подачи сырья расход газа контролировали регуляторами расхода газа РРГ-10. Газовый поток с помощью крана-дозатора подавали на анализ в хроматограф «Кристаллюкс-4000М» с пламенно-ионизационным детектором. Размеры капиллярной колонки 27.5 м × 0.32 мм × 10 мкм, в качестве адсорбента использовали неполярную фазу CP-PoraPLOT Q-HT, которая оказалась достаточно эффективной для выделения основных групп продуктов реакции (ДМЭ, СН₃ОН, углеводороды С1-С6). Анализ проводили в режиме термопрограммирования (80-200°С, скорость нагрева 10°С/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):



Рис. 1. Спектры оптического поглощения, полученные после облучения электронами композита Rh*хитозан с 0.3 M RhCl₃·4H₂O: (a) I – без облучения, 2 – доза 15 кГр, 3 – доза 20 кГр, 4 – доза 25 кГр, 5 – доза 30 кГр; (б) с разной концентрацией родия при одной дозе облучения 20 кГр: I – 0.3 M RhCl₃·4H₂O, 2 – 0.5 M RhCl₃·4H₂O, разбавление 1:20.

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

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

Селективность образования олефинов (*S*, мас. %) рассчитывали по формуле (2):

$$S = \frac{m_{\text{олеф}}}{m_{\text{yB}}} \times 100, \qquad (2)$$

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе за основу был взят композит Rh*хитозан, который затем наносили на цеолит HZSM-5. Хитозан в водорастворимой форме используется в качестве полимерной матрицы для стабилизации наноразмерных частиц родия и их тонкодисперсного распределения, что приводит к повышению активности родийсодержащего цеолитного катализатора в конверсии ДМЭ в низшие олефины [37, 38].

Первоначально были приготовлены композиты Rh*хитозан (исходя из 0.3 M RhCl₃·4H₂O) и подвергнуты радиационно-химическому восстановле-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

нию с дозой облучения 15, 20, 25 и 30 кГр и исследованы методом спектрофотометрии в УФ- и Вид-областях.

Из данных, представленных на рис. 1, видно наличие полосы поглощения в области 220-225 нм для всех исследуемых образцов, что подтверждает образование наночастиц Rh в этой системе в результате облучения. При этом при постоянной концентрации родия увеличение дозы облучения приводит к значительному росту оптической плотности НЧ Rh (рис. 1a). В ближнем УФ-диапазоне спектра отсутствуют полосы поглощения 320 нм и 410 нм (переходы Rh^{3+} : 1 A1g \rightarrow 1 T1g, 1 T), что позволяет сделать вывод о полном восстановлении Rh после облучения раствора с ионами Rh³⁺ [39]. Дальнейшее увеличение дозы облучения нецелесообразно, поскольку при дозе > 30 кГр протекают процессы деполимеризации хитозана [40]. Увеличение молярности раствора соли родия (0.5 M RhCl₃·4H₂O вместо 0.3 М) в исходном композите (рис. 1б) также приводит к значительному росту оптической плотности наночастиц Rh, что обусловлено повышением концентрации родия в составе композита Rh*хитозан.

Размеры частиц Rh оценивали по данным просвечивающей электронной микроскопии. На фотографиях (рис. 2a) отчетливо видны темные агломераты молекул хитозана, которые контрастируют



Рис. 2. Электронные микрофотографии, дифракционные картины (на вставке сверху) и гистограммы распределения Rh-содержащих частиц по размерам (на вставке снизу) в композитах Rh*хитозан (0.3 M): (a) – без обработки; полученные в результате облучения дозой, кГр: (б) – 15; (в, г) –20; (д) –25; (е) – 30.

с серым однородным фоном углеродной пленки держателя ПЭМ. Текстура композита Rh*хитозан представлена сшитыми между собой макроагломератами молекул хитозана, размер которых составляет 3500 ± 500 нм.

Радиационно-химическое воздействие приводит к разрыву связей между макро агломератами и диспергированию последних (рис. 26–е). При максимальном увеличении (рис. 2г) на образце с дозой облучения 20 кГр четко видно наличие большого количества мелких частиц округлой формы гранецентрированной кубической (ГЦК) структуры.

Для определения химического состава частиц использовали фотографии высокого разрешения с последующим анализом паттернов ДЭ [41, 42]. Из рис. За видно, что на поверхности единичных частиц присутствуют группы упорядоченных атомов, формирующие кристаллографические плоскости, паттерны ДЭ от этих плоскостей приведены на вставке рис. За. Поверхность частиц композита Rh*хитозан представлена гранями металлического родия с индексами Миллера (111), (200) и (220) (PDF#05-0685), что согласуется с данными ЭДА (рис. 3б).

Установлено (вставки-гистограммы к рис. 26–е), что размер Rh-содержащих частиц для всех исследуемых композитов варьируется от 1 до 7 нм, средний размер частиц для образца с дозой облучения 15 кГр равен 5.30±0.25 нм, для образца с дозой облучения 20 кГр равен 2.25±0.25 нм, и практически не меняется при дальнейшем увеличении дозы облучения. Полученный в настоящем исследовании размер Rh-содержащих частиц согласуется с данными [43].



Рис. 3. Микрофотография ПЭМ-ВР композита Rh*хитозан (0.3 M), полученного в результате облучения дозой 20 кГр (а) с паттернами ДЭ на вставке, и ЭДА (б).

Увеличение молярности раствора соли родия $(0.5 \text{ M RhCl}_3 \cdot 4 \text{H}_2 \text{O}$ вместо 0.3 M) не влияет на морфологию композитов Rh*хитозан (поверхность Rh-содержащих частиц также представлена гранями металлического Rh с индексами Миллера (111), (200) и (220)), однако, наблюдается рост среднего размера частиц Rh до 3 нм (рис. 4), что можно объяснить ростом отношения C(Rh³⁺)/C(хитозан), которое приводит к снижению скорости стабилизации малых частиц и способствует более высокой скорости коалесценции зародышей частиц Rh в композите.

Исследуемыми композитами Rh*хитозан (с/без РХО) модифицировали цеолит HZSM-5, и после прокаливания получили катализаторы (Rh(X)/HZSM-5, Rh(X-PXO)/HZSM-5). Результаты ПЭМ образцов представлены на рис. 5. Пропитка цеолита композитом Rh*хитозан приводит к формированию в катализаторе агломератов существенно меньшего размера, по сравнению с композитом. Скорее всего, уменьшение размера однотипных агломератов связано с химическим взаимодействием молекул хитозана с кислотными центрами цеолита, которое на стадии прокалки приводит к деструкции С-С-связей молекул хитозана и дефрагментации исходных агрегатов.

При масштабной шкале 100–200 нм на агломератах разных частиц цеолитного катализатора зафиксированы наночастицы родия сферической формы (рис. 5), размер которых соответствует

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

размеру частиц родия в композитах Rh*хитозан (рис. 2). Микрофотографии катализаторов с дозой облучения 25 и 30 кГр не представлены, поскольку они полностью повторяют микрофотографии катализатора с дозой облучения 20 кГр, размер частиц родия аналогичный. Ширина дифракционных колец от выделенной области образца без облучения (вставка на рис. 5а) и после РХО (вставка на рис. 5б) различается. На облученном образце дифракционное кольцо более размытое, что может говорить о более тонкодисперсном распределении металлического Rh после РХО.



Рис. 4. Гистограммы распределения Rh-содержащих частиц по размерам для 0.3 и 0.5 М композитов Rh*хитозан, полученных после облучения с дозой 20 кГр.



Рис. 5. Микрофотографии низкого разрешения частиц катализаторов полученных пропиткой носителя композитом Rh*хитозан: (a) – Rh(X)/HZSM-5; (б) – Rh(X-PXO¹⁵)/HZSM-5; (в) – Rh(X-PXO²⁰)/HZSM-5 0.3 M; (Γ) – Rh*(X-PXO²⁰)/HZSM-5 0.5 M.

Анализ параметров пористой структуры исследуемых образцов (табл. 1) показывает, что радиационно-химическое восстановление композита Rh*хитозан с последующим нанесением на HZSM-5 практически не влияет на их текстурные характеристики. Однако увеличение молярности RhCl₃·4H₂O с 0.3 до 0.5 M в исходном композите Rh*хитозан приводит к росту общего объема пор (резко увеличивается объем мезопор, и незначительно объем микропор). Вероятно, это тоже связано с укрупнением частиц родия с ростом C(Rh³⁺), что способствует неоднородности каталитической системы в целом.

Применение радиационно-химического восстановления приводит к незначительному повышению конверсии ДМЭ при дозах облучения выше 20 кГр, селективность по низшим олефинам остается примерно на одном уровне (~76 мас. %) (табл. 2). Увеличение молярности раствора соли родия спо-

Таблица 1. Характеристики пористой структуры цеолитных катализаторов Rh(X)/HZSM-5 с/без РХО с разной дозой облучения композита Rh*хитозан

N⁰	Катализатор	Молярность RhCl ₃ ·4H ₂ O	ВЕТ, м ² /г	$V_{ m oбщ},{ m cm^3/r}$	$V_{\rm микро},{ m cm^3/r}$	$V_{\rm meso}, { m cm}^3/{ m f}$
1	Rh(X)/HZSM-5	0.3	353	0.180	0.114	0.066
2	Rh(X-PXO ¹⁵)/HZSM-5	0.3	345	0.180	0.111	0.069
3	Rh(X-PXO ²⁰)/HZSM-5	0.3	355	0.184	0.114	0.070
3.1	Rh*(X-PXO ²⁰)/HZSM-5	0.5	357	0.206	0.117	0.089
4	Rh(X-PXO ²⁵)/HZSM-5	0.3	352	0.183	0.113	0.069
5	Rh(X-PXO ³⁰)/HZSM-5	0.3	354	0.185	0.114	0.071

Таблица 2. Влияние РХО на каталитические свойства Rh(X)/HZSM-5 в конверсии ДМЭ в низшие олефины^а

N₂	Катализатор	Х _{ДМЭ,} %	Селективность по УВ, мас. %					
			$C_2^=$	$C_{3}^{=}$	$C_4^=$	алканы С ₁ –С ₅	$\Sigma C_2 - C_4^=$	$C_2^{=}/C_3^{=}$
1	Rh(X)/HZSM-5 (0.3 M)	60.4	23.2	35.6	16.4	24.7	75.2	0.7
2	Rh(X-PXO ¹⁵)/HZSM-5 (0.3 M)	57.9	24.2	36.6	16.2	23.1	76.9	0.7
3	Rh(X-PXO ²⁰)/HZSM-5 (0.3 M)	63.8	24.9	34.8	16.5	23.7	76.2	0.7
3.1	Rh*(X-PXO ²⁰)/HZSM-5 (0.5 M)	48.8	19.9	38.6	17.3	24.2	75.8	0.5
4	Rh(X-PXO ²⁵)/HZSM-5 (0.3 M)	62.0	24.3	35.2	16.6	23.9	76.1	0.7
5	Rh(X-PXO ³⁰)/HZSM-5 (0.3 M)	64.3	25.6	34.1	15.9	24.4	75.6	0.7

^а T = 320°С, P = 1 атм, W = 2.7 ч⁻¹, за 3 ч.



Рис. 6. Влияние времени работы катализатора на конверсию ДМЭ в низшие олефины на катализаторах: *l* – Rh(X)/HZSM-5 (0.3 M); *2* – Rh(X-PXO¹⁵)/HZSM-5 (0.3 M); *3* – Rh(X-PXO²⁰)/HZSM-5(0.3 M), *3.1* – Rh(X-PXO²⁰)/HZSM-5 (0.5 M); *4* – Rh(X-PXO²⁵)/HZSM-5 (0.3 M); *5* – Rh(X-PXO³⁰)/HZSM-5 (0.3 M).

собствует снижению конверсии ДМЭ более чем на 10% и перераспределению продуктов реакции в пользу увеличения выхода пропилена, соотношение этилен/пропилен снижается с 0.7 до 0.5. Это можно объяснить агрегацией частиц родия и, как следствие, их менее тонкодисперсным распределением на поверхности готового катализатора.

РХО приводит к росту стабильности работы катализатора (рис. 6): снижение активности во времени на облученных образцах происходит не так сильно по сравнению с Rh(X)/HZSM-5 (1) без облучения.

Установлены корреляции между морфологией и текстурными свойствами каталитических систем Rh/HZSM-5 с разной дозой облучения композита Rh-хитозан, и их каталитическими свойствами в конверсии ДМЭ в низшие олефины.

Радиационно-химическое восстановление приводит к уменьшению размера наночастиц родия в композите Rh*хитозан, при этом увеличение дозы облучения способствует получению наночастиц Rh меньших размеров. Увеличение молярности раствора соли родия в исходном композите, наоборот, способствует укрупнению частиц родия.

Размер наночастиц родия в готовом цеолитном катализаторе соответствует их размеру в исходном

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

композите Rh*хитозан. Радиационно-химическая обработка приводит к тонкодисперсному распределению родия на поверхности цеолитного катализатора, что способствует росту активности и стабильности его работы в конверсии диметилового эфира в низшие олефины.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Батова Татьяна Игоревна, ORCID: https://orcid. org/0000-0002-9253-8523

Обухова Татьяна Константиновна, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6155-5507

Колесниченко Наталия Васильевна, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2534-2624

Александрова Валентина Андреевна, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3946-4289

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00199 А.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Арутюнов В.С., Лисичкин Г.В. Энергетические ресурсы XXI столетия: проблемы и прогнозы. Могут ли возобновляемые источники энергии заменить ископаемое топливо? // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 8. С. 777–804 [Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. № 8. P. 777. https://doi.org/10.1070/RCR4723]
- Natural Gas Opportunity. [http://siluria.com/Feedstock/ Natural_Gas_Opportunity 2019].
- Amghizar I., Vandewalle L.A., Geem K.M.V., Marin G.B. New Trends in Olefin Production // Engineering. 2017. V. 3. I. 2. P. 171–178. https://doi.org/10.1016/J. ENG.2017.02.006
- 4. Kondratenko E.V., Peppel T., Seeburg D., Kondratenko V.A., Kalevaru N., Martin A., Wohlrab S. Methane

conversion into different hydrocarbons or oxygenates: current status and future perspectives in catalyst development and reactor operation // Catal. Sci. Techn. 2017. V. 7. P. 366–381. https://doi.org/10.1039/ C6CY01879C

- Schwach P., Pan X., Bao X. Direct Conversion of Methane to Value-Added Chemicals over Heterogeneous Catalysts: Challenges and Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 8497–8520. https://doi.org/10.1021/acs. chemrev.6b00715
- Wood D.A. Virtual special issue: Conversion of natural gas and gas liquids to methanol, other oxygenates, gasoline components, olefins and other petrochemicals: A collection of published research (2010–2015) // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2015. V. 26. P. 780–781. https://doi. org/10.1016/j.jngse.2015.07.018
- 7. Алдошин С.М., Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В. Наследие Н.Н. Семенова и новое поколение газохимических процессов // Нефтегазохимия. 2015. № 3. С. 60–68.
- Tian P., Wei Y., Ye M., Liu Z. Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 1922–1938. https://doi.org/10.1021/ acscatal.5b00007
- Chen W.-H., Lin B.-J., Lee H.-M., Huang M.-H. Onestep synthesis of dimethyl ether from the gas mixture containing CO₂ with high space velocity // Appl. Energy. 2012. V. 98. P. 92–101. https://doi.org/10.1016/j. apenergy.2012.02.082
- 10. Hack M., Koss U., Konig P., Rothaemel M., Holtmann H.-D. Method for producing propylene from methanol // Patent US № 7015369. 2006.
- Колесниченко Н.В., Горяинова Т.И., Бирюкова Е.Н., Яшина О.В., Хаджиев С.Н. Синтез низших олефинов из диметилового эфира в присутствии цеолитных катализаторов, модифицированных соединениями родия // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 56–61 [Kolesnichenko N.V., Goryainova T.I., Biryukova E.N., Yashina O.V, Khadzhiev S.N. Synthesis of lower olefins from dimethyl ether in the presence of zeolite catalysts modified with rhodium compounds // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. P. 55–60. https://doi. org/10.1134/S0965544111010105]
- Brown D.M., Bhatt B.L., Hsiung T.H., Lewnard J.J., Waller F.J. Novel technology for the synthesis of dimethyl ether from syngas // Catal. Today. 1991. V. 8. № 3. P. 279-304. https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80055-E
- Cai G., Liu Z., Shi R., Changqing H., Yang L., Sun C., Chang Y. Light alkenes from syngas via dimethyl ether // Appl. Catal. A Gen. 1995. V. 125. № 1. P. 29–38. https:// doi.org/10.1016/0926-860X(94)00291-6

- 14. Inomata M., Higashi A., Makino Y., Mashiko Y. // Patent US № 6852897 B2. 2005.
- Chikamatsu N., Honda K., Okita A., Takahashi J., Oyama K., Nakamura M. // 7th Asian DME Conference. 2011.
- Pérez-Uriarte P., Gamero M., Ateka A., Díaz M., Aguayo A.T., Bilbao J. Effect of the Acidity of HZSM-5 Zeolite and the Binder in the DME Transformation to Olefins // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. P. 1513– 1521. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04477
- Haw J.F., Song W.G., Marcus D.M., Nicholas J.B. The Mechanism of Methanol to Hydrocarbon Catalysis // Acc. Chem. Res. 2003. V. 36. P. 317–326. https://doi. org/10.1021/ar0200060
- Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Хиврич Е.Н., Колесникова Е.Е., Батова Т.И. Стабильность цеолитного катализатора La-Zr-HZSM-5/Al₂O₃ конверсии диметилового эфира в низшие олефины // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 4. С. 259. https://doi.org/10.7868/S0028242113040072 [Khadzhiev S.N., Kolesnichenko N.V., Khivrich E.N., Kolesnikova E.E., Batova. T.I. Stability of La–Zr–HZSM-5/Al₂O₃ zeolite catalysts in the conversion of dimethyl ether to lower olefins // Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 4. P. 225–232. https://doi.org/10.1134/S0965544113040075]
- 19. *Rozovsky A.Ya, Lin G.I., Kotel'nikov V.N., Majdurov N.P., Petrov V.N., Brand B.B., Makhlin V.A.* Integrated method for production of dimethyl ether from hydrocarbon gases // Patent RU № 2220939. 2004
- Колесниченко Н.В., Яшина О.В., Маркова Н.А., Бирюкова Е.Н., Горяинова Т.И., Кулумбеков Р.В., Хаджиев С.Н., Китаев Л.Е., Ющенко В.В. Конверсия диметилового эфира в олефины С2–С4 на цеолитных катализаторах // Нефтехимия. Т. 49. № 1. С. 45–49. [Kolesnichenko N.V., Yashina O.V., Markova N.A., Biryukova E.N., Goryainova T.I., Kulumbegov R.V., Khadzhiev S.N., Kitaev L.E., Yushchenko V.V. Conversion of dimethyl ether into C2–C4 olefins on zeolite catalysts // Petrol. Chemistry. 2009. V. 49. P. 42–46. https://doi. org/10.1134/S0965544109010083]
- Sardesai A., Lee S. Alternative Source of Propylene // Energy Sources. 2003. V. 27. P. 489–500. https://doi. org/10.1080/009083190518970
- 22. Omata K., Yamazaki Y., Watanabe Y., Kodama K., Yamada M. Artificial Neural Network (ANN)-Aided Optimization of ZSM-5 Catalyst for the Dimethyl Ether to Olefin (DTO) Reaction from Neat Dimethyl Ether (DME) // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. P. 6256– 6261. https://doi.org/10.1021/ie801757p
- 23. *Zhu W., Li X., Kaneko H., Fujimoto K.* Selective Transformation of Dimethyl Ether into Small Molecular Hydrocarbons Over Large-pore Beta Zeolite // Catal.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

856

Lett. 2008. V. 120. P. 95–99. https://doi.org/10.1007/ s10562-007-9254-y

- 24. Ito H., Ooyama K., Yamada S., Kume M., Chikamatsu N. Catalyst, process for preparing the catalyst and process for producing lower hydrocarbon with the catalyst // Patent US № 20070032379A1. 2007.
- Zhao T.-S., Takemoto T., Tsubaki N. Direct synthesis of propylene and light olefins from dimethyl ether catalyzed by modified H-ZSM-5 // Catal. Commun. 2006. V. 7. P. 647–650. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2005.11.009
- 26. Jian-ming M., Zhang Q, Xie H., Pan J., Tan Y., Han Y. Effects of reaction atmosphere on dimethyl ether conversion to propylene process over Ca/ZSM-5 // J. Fuel Chem. Technol. 2011. V. 39. P. 42–46. https://doi. org/10.1016/S1872-5813(11)60008-X
- Zhu Q., Kondo J.N., Ohnuma R., Kubota Y., Yamaguchi M., Tatsumi T. The study of methanol-to-olefin over proton type aluminosilicate CHA zeolites // Microporous Mesoporous Mater. 2008. V. 112. P. 153–161. https:// doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.09.026
- Prozorova G.F., Pozdnyakov A.S., Kuznetsova N.P., Korzhova S.A., Emel'yanov A.I., Ermakova T.G., Fadeeva T.V. Green synthesis of water-soluble nontoxic polymeric nanocomposites containing silver nanoparticles // Int. J. Nanomedicine. 2014. V. 9. P. 1883–1889. https://doi.org/10.2147/IJN.S57865
- Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988. С. 303.
- Прозорова Г.Ф., Поздняков А.С., Емельянов А.И., Коржова С.А., Ермакова Т.Г., Трофимов Б.А. Водорастворимые нанокомпозиты серебра с сополимером 1-винил-1,2,4-триазола // Доклады Академии Наук. 2013. Т. 449. № 2. С. 172–173. https://doi.org/10.7868/ S0869565213080136
- Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. С. 672.
- Слинкин А.А. Структура и каталитические свойства гетерогенных катализаторов. Итоги науки и техники. Серия «Физическая химия. Кинетика». М.: ВИНИТИ, 1971. С. 104
- 33. Звеков А.А., Адуев Б.П., Исмагилов З.Р., Хайрулин С.Р. Радиационные методы получения металлических катализаторов на углеродных носителях // Химическая технология. 2013. № 5(99). С. 25.
- Емельянов А.И. Дис...канд. хим. наук. Иркутский ин-т химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск. 2015. 56 с.
- Маркович В. Радиационная химия: малоизвестная область науки // Бюллетень МАГАТЭ. 1989. № 1. С. 23.

- Хачатрян Ш.В., Геворгян Т.А. Характер диэлектрических свойств природных, модифицированных и облученных цеолитов // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 5. С. 140–142.
- Колесниченко Н.В., Колесникова Е.Е., Обухова Т.К., Бондаренко Г.Н. Композиты родий*хитозан, нанесенные на Mg-HZSM-5, в конверсии диметилового эфира в низшие олефины // Нефтехимия. 2018. Т. 58.
 № 6. С. 1–7. https://doi.org/10.1134/S0028242118060059 [Kolesnichenko N.V., Kolesnikova E.E., Obukhova T.K., Bondarenko G.N. Rhodium–Chitosan Composites Supported on Magnesium–HZSM-5 in the Conversion of Dimethyl Ether to Lower Olefins // Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. № 12. P. 1013–1018. https://doi.org/10.1134/ S0965544118120058]
- 38. Батова Т.И., Обухова Т.К., Колесниченко Н.В., Ноколаев С.А. Влияние ультразвуковой обработки на физико-химические и каталитические свойства катализатора Rh*хитозан/НЦВМС в конверсии диметилового эфира в низшие олефины // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 5. С/ 569–574. https://doi.org/10.134/998421119050034 [Batova T.I., Obukhova T.K., Kolesnichenko N.V., Nikolaev S.A. Effect of Ultrasonic Treatment on the Physicochemical and Catalytic Properties of Rhodium–Chitosan/HTsVM Catalysts in Dimethyl Ether Conversion to Lower Olefins // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 9. P. 1017–1022. https://doi.org/10.1134/S0965544119090032]
- Lin Q., Satsuma A., Shimizu K.I. Kinetic analysis of reduction process of supported Rh/Al2O3 catalysts by time resolved in-situ UV–vis spectroscopy // Applied Catalysis A: General. 2012. V. 419–420. P. 142–147. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.01.021
- 40. *Шарпатый В.А.* Радиационная химия биополимеров. М: ГЕОС, 2008. С. 109.
- Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Zharova P.A., Ezzgelenko D.I. The activity of mono- and bimetallic gold catalysts in the conversion of suband supercritical ethanol to butanol // J. of Catalysis. 2019. V. 369. P. 501–517. https://doi.org/10.1016/j. jcat.2018.11.017
- Tsodikov M.V., Ellert O.G., Nikolaev S.A., Arapova O.V., Bukhtenko O.V., Maksimov Yu.V., Kirdyankin D.I., Vasil'kov A.Yu. Fe-containing nanoparticles used as effective catalysts of lignin reforming to syngas and hydrogen assisted by microwave irradiation. // J. Nanopart. Res. 2018. V. 20. № 3. P. 86–101. https://doi. org/10.1007/s11051-018-4185-7
- Hei H., He H., Wang R., Liu X., Zhang G. Controlled Synthesis and Characterization of Nobel Metal Nanoparticles // Soft Nanoscience Letters 2012. V. 2. P. 34–40. https://doi.org/10.4236/snl.2012.23007