

Zr- И La-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В СИНТЕЗЕ МЕТАНОЛА И ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА

© М. А. Кипнис¹, А. П. Косолапова², И. А. Белостоцкий¹,
Э. А. Волнина¹, Г. Н. Бондаренко¹, И. С. Левин¹, А. Б. Пономарев²

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

² Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
119991, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28
E-mail: kipnis@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 27 декабря 2018 г.
После доработки 28 марта 2019 г.
Принята к публикации 24 июня 2019 г.

Синтезированные Zr-оксидные образцы, модифицированные оксидами Al, Si, W, изучены как дегидратирующие компоненты бифункциональных катализаторов получения диметилового эфира. ZrO₂, модифицированный оксидами Al и Si, неактивен в дегидратации метанола, но при введении WO₃ его дегидратирующая активность сопоставима с активностью γ-Al₂O₃. По данным адсорбции метанола при 46°С адсорбционная емкость ZrO₂, модифицированного SiO₂, сравнима с емкостью γ-Al₂O₃, а в случае ZrO₂, модифицированного WO₃, в 4 раза ниже. Различие в каталитическом и адсорбционном поведении образцов объясняется данными высокотемпературной ИК-спектроскопии диффузного отражения in situ. На поверхности ZrO₂ наблюдается высокое содержание слабых брэнстедовских кислотных центров, при взаимодействии которых с метанолом происходит метоксилирование поверхности катализатора. При нанесении на оксид циркония оксида W на поверхности присутствуют сильные брэнстедовские кислотные центры, участвующие в реакции дегидратации метанола. Соосаждением из растворов нитратных солей Cu, Zn, La карбонатом Na с последующими операциями фильтрации, промывки, термообработки получен катализатор синтеза метанола, близкий по активности к промышленному катализатору.

Ключевые слова: синтез метанола; диметиловый эфир; дегидратация; диоксид циркония
DOI: 10.1134/S0044461819080061

В связи с растущим интересом к утилизации выбросов углекислого газа в последнее время активно исследуются каталитические процессы, связанные с превращением CO₂ в метанол или диметиловый эфир (ДМЭ) [1, 2].

В настоящее время принято считать, что синтез метанола на медьсодержащих катализаторах идет из CO₂ и H₂ [3]. В то же время при прямом синтезе метанола на Cu-содержащих катализаторах из CO₂ и H₂ часть CO₂ переходит в СО с образованием воды, что снижает эффективность процесса получения метанола.

Поэтому одним из возможных направлений переработки CO₂ является предварительный частичный

перевод в СО по обратной реакции водяного газа с получением синтез-газа, пригодного для синтеза метанола/ДМЭ [4, 5]. Такой синтез-газ, как правило, содержит смесь оксидов углерода и водород, причем для оптимального выхода метанола при синтезе на медьсодержащих катализаторах содержание CO₂ должно быть существенно ниже содержания СО [6].

Катализатор синтеза метанола CuO–ZnO–Al₂O₃, разработанный в 60-х годах прошлого века, до настоящего времени является наиболее используемым промышленным катализатором [7]. В этом катализаторе роль активного компонента отводится Cu либо комбинации Cu с ZnO, тогда как Al₂O₃ играет роль носителя. Различные аспекты синтеза такого типа

катализаторов по-прежнему находятся в поле зрения исследователей [8, 9]. Активно ведутся поиски новых катализаторов синтеза метанола как в направлении модификации состава, так и в части технологии синтеза.

Метанольные катализаторы, в которых использован оксид Zr, модифицированный La или другими редкоземельными элементами, изучены в [10]. Катализаторы синтезировали соосаждением из нитратных солей карбонатом натрия с последующими фильтрацией, сушкой, прокалкой осадка. По данным каталитических тестов при синтезе метанола гидрированием CO_2 введение La повышает выход метанола. Аналогичный вывод следует и из данных [11], где также изучен ряд катализаторов синтеза метанола, в которых вместо оксида алюминия использован оксид Zr, модифицированный La или другими редкоземельными элементами.

Влияние содержания оксида лантана (до 10 мас%) на активность катализатора Cu/ZrO₂ рассмотрено в [12]. Тестирование образцов в гидрировании CO_2 при 220°C, 3 МПа, объемной скорости 3600 ч⁻¹ показало, что повышение содержания лантана ведет к росту селективности образования метанола.

Различные способы введения оксидов Zr и La в метанольный компонент катализатора синтеза ДМЭ (соотношение Cu/La/Zr равно 1/0.08/1, дегидратирующий компонент — оксид алюминия) рассмотрены в [13]. Но при этом отсутствуют сравнительные данные по катализатору с традиционным метанольным компонентом.

Таким образом, хотя имеющиеся данные и свидетельствуют о влиянии оксидов Zr, La на селективность синтеза метанола, однако их явно недостаточно.

Известен одноступенчатый (прямой) способ получения ДМЭ из синтез-газа, в котором синтез метанола совмещен с его дегидратацией на бифункциональном гибридном катализаторе [2]. Для прямой конверсии синтез-газа в ДМЭ в катализаторе необходимо иметь два типа центров: металлические центры, на которых идет синтез метанола (метанольный компонент), и кислотные (дегидратирующий компонент), на которых протекает дегидратация метанола в ДМЭ. При этом метанольный и дегидратирующий компоненты могут быть синтезированы независимо, а бифункциональный катализатор синтезирован их механическим смешением [14–16].

Эффективным катализатором дегидратации метанола является гамма-оксид алюминия [17], который может быть модифицирован рядом оксидов, в частности Si, Zr.

Данные по дегидратирующей активности диоксида циркония практически отсутствуют. В [18] при 340°C изучена дегидратирующая активность серии смешанных оксидов TiO₂–ZrO₂, приготовленных соосаждением с последующей прокалкой 550°C, 6 ч. Найдено, что активность диоксида циркония (конверсия метанола) почти втрое ниже, чем у диоксида титана.

Диоксид циркония, как можно понять из исследований, посвященных гидрированию CO_2 , в дегидратации метанола, по-видимому, неактивен. Так, образование ДМЭ не отмечено в [19–21], где изучен синтез метанола гидрированием CO_2 на катализаторах Cu–ZnO/ZrO₂ с высоким содержанием ZrO₂, соответственно (мас%): 43, 42.3, 21.5. Однако прямых данных по поведению оксидов циркония и лантана в сравнении с оксидом алюминия в синтезе ДМЭ нет.

В то же время оксид вольфрама, нанесенный на диоксид циркония, активен в дегидратации спиртов C₃–C₄ [22] и метанола [23].

Ранее нами изучен синтез ДМЭ на бифункциональных катализаторах, метанольным компонентом в которых служил промышленный метанольный катализатор Мегамакс 507 [14–16]. Тестирование катализаторов проводили, варьируя объемную скорость. Бифункциональный катализатор синтезировали таблетированием механической смеси тонких фракций порошков метанольного катализатора и дегидратирующего компонента. Этот подход применен и в данной работе для оценки катализаторов, модифицированных Zr или La. При синтезе ДМЭ в качестве метанольного компонента использован Мегамакс 507, а дегидратирующим компонентом служили оксид циркония, модифицированный оксидами алюминия, кремния, вольфрама, и оксид лантана, поведение которых сопоставлено с поведением гамма-оксида алюминия.

Кроме того, проведен синтез и оценка каталитических характеристик метанольного оксидного катализатора Cu/Zn/La.

Разработка новых катализаторов синтеза метанола/ДМЭ не только важна для углубления понимания реакционного механизма, но и имеет прикладное значение для повышения эффективности как технологии приготовления катализаторов, так и синтеза метанола/ДМЭ.

Экспериментальная часть

Катализаторы синтеза метанола на основе оксида La. Синтез La-образцов осуществляли с использованием разбавленных растворов солей нитратов меди, цинка, лантана и карбоната натрия. Величина

pH общего раствора нитратов после их смешения составляла 4.47. Карбонат натрия брали с избытком относительно стехиометрии осаждения (~1.5), чтобы избежать образования нитратсодержащих соединений, отрицательно влияющих, как показали дополнительные исследования, на качество катализатора. Осаждение проводили при комнатной температуре при постоянном перемешивании. Значения pH контролировали pH-метром Аквилон 40.

Поскольку при синтезе метанольных катализаторов может использоваться как прямое осаждение из нитратных солей [8, 9], так и обратное [24, 25], нами рассмотрены два варианта синтеза.

В первом случае к раствору нитратов постепенно добавляли раствор карбоната натрия, во втором — порядок добавления растворов обратный. В прямом прикапывании после добавления первых капель раствора карбоната натрия отмечено выпадение осадка. После окончания осаждения величина pH достигла значения 9.68, после чего перемешивание продолжали еще в течение 1 ч. При обратном прикапывании после ввода раствора нитратов величина pH достигла 8.25, после чего перемешивание продолжали еще 1 ч. После старения осадка в течение 1 сут осадок промывали несколько раз дистиллированной водой, сушили при 80°C, затем прокаливали при 300°C 6 ч.

Поведение La-модифицированного катализатора в синтезе метанола сравнивали с поведением промышленного метанольного катализатора Мегамакс 507 (артикул 26842627815, Clariant AG) по методике, описанной ниже.

Синтез бифункциональных катализаторов получения ДМЭ. В качестве метанольного компонента катализатора синтеза ДМЭ использовали, как отмечено выше, промышленный катализатор Мегамакс 507. В качестве дегидратирующего компонента — синтезированные образцы на основе диоксида циркония, оксида лантана и для сравнения промышленный гамма-оксид алюминия (ТУ 2163-015-44912618–2003, ЗАО «Промышленные катализаторы», Рязань).

Синтез Zr-содержащих образцов. Оксид циркония, промотированный небольшим количеством оксида алюминия, приготовлен совместным осаждением гидроксидов циркония и алюминия из растворов солей $ZrO(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ и $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

Концентрацию растворов солей и условия осаждения подбирали с учетом максимальной растворимости $ZrO(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$, исходя из атомного соотношения $Al/Zr = 0.05$. Для предотвращения гидролиза $ZrO(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ использовали подкисление раствора азотной кислотой. К 300 мл дистиллированной воды, нагретой до 65°C, добавили 8.0 мл концентрирован-

ной HNO_3 , затем 3.5 г соли алюминия, после растворения которой постепенно добавляли 50 г соли циркония. Осаждение проводили концентрированным раствором аммиака до pH 9 при непрерывном перемешивании при 65°C. Образовавшийся осадок выдерживали в покое при температуре 90°C в течение 20 ч. Затем осадок отфильтровывали, высушивали при 120°C и прокаливали при 500°C 2 ч. Далее образец обозначен как Zr-Al.

Оксид циркония с добавкой вольфрама приготовлен в две стадии по методике, описанной в [26]. На первой стадии проведено осаждение $Zr(OH)_4$ из раствора $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ концентрацией 1.3 моль·л⁻¹ раствором аммиака при pH 9.9 с последующей выдержкой при 90°C в течение 20 ч, фильтрацией, промывкой, сушкой при 120°C в течение 8 ч. На второй стадии сухой образец пропитывали по влагоемкости раствором паравольфрамата аммония с концентрацией 0.76 моль·л⁻¹ (по WO_3). Затем образец сушили при 120°C и прокаливали при 800°C 2 ч. Далее образец обозначен как Zr-W.

Оксид циркония с добавкой оксида кремния приготовлен в две стадии по методике [27]. Сначала проведено осаждение $Zr(OH)_4$ из раствора $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ с концентрацией 0.77 моль·л⁻¹ аммиаком в присутствии цетилтриметиламмония бромидом до pH 10 с последующей выдержкой при 95°C 48 ч, отмывкой и сушкой. На второй стадии полученный порошок смешивали с аэросилом, обработанным ТЭАОН (тетраэтиламмония гидроксид). Смесь выдерживали при 90°C 8 ч, затем отфильтровывали, высушивали при комнатной температуре, прокаливали при 550°C 6 ч. Далее образец обозначен как Zr-Si.

Синтез La-содержащего образца. Осаждением нитрата лантана карбонатом натрия с последующими операциями промывки, осаждения, сушки, прокалки при 500°C получен La-содержащий образец, использованный как дегидратирующий компонент катализатора получения ДМЭ. Далее образец обозначен как LaO.

Элементный анализ выполняли на усовершенствованном волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Perform'x.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием дифрактометра Rigaku Rotaflex RU-200, излучение CuK_{α} . Оценку размеров кристаллитов Zr-образцов выполняли методом Вильямсона–Холла [28], CuO — по формуле Шеррера.

Характеристики пористой структуры оксидов получены при изучении изотерм низкотемпературной адсорбции азота на автоматическом сорбтометре ASAP2000 (Micromeritics, США) с предварительным вакуумированием при 350°C до 10⁻³ Па.

Термопрограммированную десорбцию (ТПД) аммиака изучали на сорбционном анализаторе УСГА-101 (Унисит, Россия). Фракцию образца размером 0.2–0.5 мм прокачивали в токе осушенного гелия при 550°C, затем охлаждали до 60°C. Адсорбцию аммиака проводили в течение 30 мин при 60°C из потока, содержащего 10 об% аммиака в азоте. Физически сорбированный образцом аммиак отдували в токе осушенного гелия при 100°C в течение 1 ч. ТПД аммиака проводили в интервале температур 60–700°C в токе осушенного гелия (расход 30 мл·мин⁻¹) со скоростью нагрева 8 град·мин⁻¹. Адсорбционные и десорбционные измерения выполнены на Химическом факультете МГУ в лаборатории кинетики и катализа.

Адсорбцию метанола изучали с использованием установки, описанной в [29]. Навеску образца (0.4 г) помещали в кварцевый реактор. Температура на выходе из слоя образца контролировалась термопарой. При этом на линии входа в реактор устанавливали 6-ходовой кран, позволяющий подавать азот либо непосредственно в реактор, либо через сатуратор метанола, поддерживаемый при 0°C смесью воды со льдом. Расход газа через реактор поддерживали на уровне 1.2 Нл·ч⁻¹ с помощью регуляторов расхода и давления и измеряли датчиком расхода ИРГ-100 (ОАО «Цвет»). Предварительно образец выдерживали в токе азота при 260°C 30 мин, затем охлаждали до 46°C. При 46°C реактор перекрывался, мимо реактора пропускали смесь азота с парами метанола, контролируя хроматографически стабильность его подачи. Анализ содержания метанола проводили с использованием хроматографа Хром 5 («Лабораторные приборы», Чехия), оснащенного 1.5 м пустой металлической колонкой, детектор ПИД. Время выхода пика метанола не превышало в этом случае 1.5 мин. Далее метанол с помощью соответствующих поворотных вентилях запускался в реактор и фиксировалось изменение температуры в слое образца и, по хроматографическим анализам, поглощение метанола. В оценку поглощения вводили соответствующую поправку по эксперименту с пустым реактором.

ИК-спектроскопию диффузного отражения (ИКДО) *in situ* (высокотемпературная ячейка PIKE Diffus IR, сопряженная с ИК-Фурье-спектрометром VERTEX-70, Bruker) использовали для исследования состояния поверхности образцов. Образец (25 мг) помещали в цилиндрическую кювету. Спектры поверхности регистрировали в непрерывном режиме при температурах: комнатной, 100, 200, 300, 400, 450°C — в режиме нагрева и охлаждения в токе сухого аргона (194 сканирования/спектр) с разрешением 2 см⁻¹ в диапазоне 600–4000 см⁻¹. Прокалка образца

при 450°C проводилась в течение 30 мин с регистрацией спектров через каждые 10 мин.

Каталитические исследования. Для экспериментов использовали проточную каталитическую установку, схема которой представлена в [15]. Реактор выполнен из нержавеющей стали и имел внутренний диаметр 12 мм. По оси реактора расположен термодопарный канал (внешний диаметр 6 мм), на котором помещался столик с металлической сеткой для размещения навески катализатора. Обогрев реактора проводили с помощью электропечи. Температуру на входе и выходе из слоя контролировали двумя термодопарами, размещенными в термодопарном канале на соответствующих уровнях.

Поток горячего конвертированного газа на выходе из реактора набором вентилях разделялся на две части. Анализируемый поток направлялся на обогреваемую линию хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000, а основной поток — на холодильник-сепаратор и через регулятор давления «до себя» на сброс. Выход из реактора и соответствующие газовые линии, находящиеся под давлением, поддерживались при температуре не ниже 120°C нагревом от дополнительной электропечи.

Хроматографический анализ проводили с использованием трех независимых линий. На линии ДТП-1 с насадочной колонкой с порпаком Т, газ-носитель — гелий, проводили определение содержания СО₂, ДМЭ, воды, метанола; на линии ДТП-2 с насадочной колонкой с цеолитом NaX, газ-носитель — гелий, — определение содержания N₂, СО; на линии ДТП-3 с насадочной колонкой с цеолитом NaX, газ-носитель — аргон, — определение содержания Н₂.

Показания датчиков расходов, температур, давления выводились на дисплей и сохранялись в виде файла.

Активацию катализатора с целью восстановления оксида меди проводили в смеси ≈3 об% Н₂/N₂ с расходом 2 Нл·ч⁻¹, поднимая температуру до 220°C со скоростью примерно 0.5 град·мин⁻¹, контролируя хроматографически поглощение Н₂ и выделение Н₂О. Катализатор после активации с целью приработки и сокращения времени на подготовительные процедуры оставлялся на ночь в той же смеси при температуре 260°C, давлении 0.2–0.3 МПа. На следующий день в реактор подавали синтез-газ до давления 3 МПа и проводили соответствующие эксперименты.

Стандартную процедуру оценки активности проводили на навеске катализатора 0.8 г при 260°C, давлении 3 МПа с использованием нескольких значений расхода (расход изменяли в пределах 5–25 л·ч⁻¹). При каждой величине расхода выполняли не менее

трех хроматографических анализов с интервалом 30–40 мин, используя средние значения для построения зависимостей и расчетов. В конце эксперимента, по возможности, повторяли измерения при начальном расходе, обычно при объемной скорости $12\,000\text{ л}\cdot\text{кг}^{-1}_{\text{кат}}\cdot\text{ч}^{-1}$. Повторные данные, как правило, незначительно отличались в меньшую сторону, что связано, видимо, с приработкой катализатора, и также представлены на графиках.

Погрешность определения содержания компонентов не более 5–7 отн%, определения расхода — 1–3 отн%. Баланс по углероду сходился с погрешностью не более 5 отн%. В проведенных экспериментах градиент температуры по слою не превышал одного градуса. Температура в реакторе поддерживалась с погрешностью не более 1° . Давление поддерживалось с погрешностью не более 0.02 МПа.

Синтез-газ готовили, контролируя давление по показаниям цифрового датчика, поверяемого образцовым манометром из индивидуальных газов, в баллоне, прошедшем предварительное вакуумирование. В состав синтез-газа вводили азот, исходя из сохранения материального баланса которого на входе и выходе из реактора рассчитывали расход конвертированного газа на выходе из реактора.

Образцы бифункциональных катализаторов синтеза ДМЭ готовили смешением порошков (фракция размером менее 0.1 мм) катализатора Мегамакс 507 и соответствующих оксидов в соотношении (по весу) 1/1 с последующим прессованием на ручном прессе РП-12 (Биолент). Для обеспечения хорошей прессуемости образцов вводили в смесь добавку коллоидного графита ($\approx 1\text{ мас}\%$). Полученные таблетки толщиной $\approx 1\text{ мм}$ дробили до фракции 0.4–0.63 мм. Бифункциональные катализаторы синтеза ДМЭ в зависимости от выбранного дегидратирующего компонента, смешанного с Мегамакс 507, далее по тексту обозначены как: MOa — смесь с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; MZrW, MZrSi, MZrAl — смеси с образцами модифицированного оксида Zr; MLaO — смесь с образцом La-содержащего оксида.

Образцы метанольных La-катализаторов (для синтеза метанола) готовили прессованием порошка с последующим дроблением таблеток, как описано выше. Фракцию катализатора Мегамакс 507 (0.4–0.63 мм) для сравнительных испытаний в синтезе метанола готовили дроблением исходных гранул.

Расход конвертированного газа после реактора ($V_{\text{вых}}, \text{Нл}\cdot\text{ч}^{-1}$) рассчитывали из материального баланса по азоту по формуле

$$V_{\text{вых}} = V_0 c_{\text{вх}} / c_{\text{вых}}, \quad (1)$$

где $c_{\text{вх}}, c_{\text{вых}}$ — концентрации азота на входе и выходе из реактора, V_0 — расход газа на входе в реактор ($\text{Нл}\cdot\text{ч}^{-1}$).

Конверсию CO ($X_{\text{CO}}, \%$) рассчитывали, используя значения расхода газа на входе и выходе из реактора, по формуле

$$X_{\text{CO}} = (c_0 V_0 - c_{\text{CO}} V_{\text{вых}}) \cdot 100 / c_0 V_0, \quad (2)$$

где c_0, c_{CO} — концентрации CO в исходном и конвертированном газе.

Обсуждение результатов

Элементный состав цирконийоксидных образцов приведен в табл. 1.

По данным РФА в образце Zr-Al наблюдается хорошо окристаллизованное соединение состава $\text{Al}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{1.96}$ тетрагональной структуры (файл JCPDS-ICDD PDF #53-0549) с размером кристаллитов 7.5 нм (рис. 1, кривая а). В случае образца Zr-W (рис. 1, кривая б) помимо пиков тетрагонального ZrO_2 (файл JCPDS-ICDD PDF #79-1767) с размером кристаллитов 10 нм на дифрактограмме в области углов 2θ , равных 23–25, 33–35°, наблюдается ряд пиков, которые можно отнести к кристаллическому оксиду вольфрама (файл JCPDS-ICDD PDF #83-0950). Введение оксидов алюминия и вольфрама, таким образом, стабилизировало кристаллическую структуру диоксида циркония. Образец Zr-Si характеризуется на дифрактограмме двумя широкими гало (рис. 1, кривая в), которые можно отнести к аэросилу (в области углов 2θ , равных 25–35°) и аморфному диоксиду циркония.

Содержания оксидов меди и цинка в синтезированных образцах метанольных катализаторов практически равны содержаниям этих оксидов в метанольном промышленном катализаторе Мегамакс 507 [15], выбранном для сравнения. Рентгенофазовый анализ

Таблица 1
Состав цирконийоксидных образцов

Оксид	Содержание, мас%, в образце		
	Zr-Al	Zr-Si	Zr-W
ZrO ₂	96.7	86	87.8
Al ₂ O ₃	1.9	—	—
SiO ₂	—	12.8	—
WO ₃	—	—	11.5

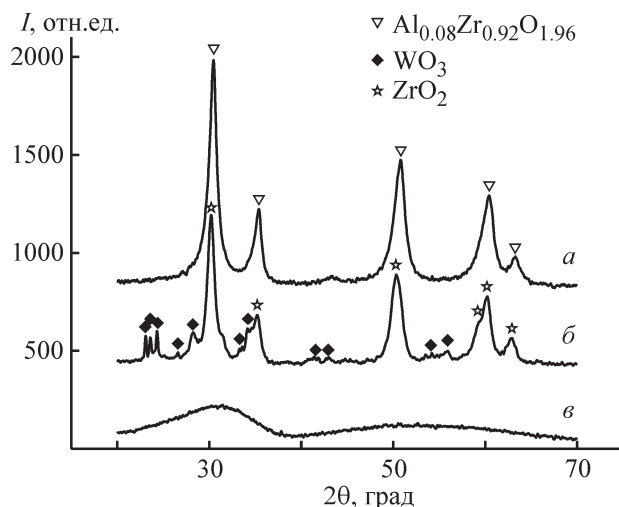


Рис. 1. Дифрактограммы цирконийсодержащих образцов Zr-Al (а), Zr-W (б), Zr-Si (в).

показал присутствие в прокаленных образцах мелкодисперсных фаз оксидов меди (файл JCPDS-ICDD PDF #48-1548) и цинка (файл JCPDS-ICDD PDF #75-0576). Размер кристаллитов оксида меди составил для образца, синтезированного прямым прикапыванием, 3 нм, обратным прикапыванием — 2 нм.

Осадок, полученный после осаждения нитрата лантана карбонатом натрия и подвергнутый последовательно промывке, сушке, прокалке при 500°C, содержал, по данным РФА, фазу кристаллического оксикарбоната лантана — $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{La}_2(\text{CO}_3)$ (файл JCPDS-ICDD PDF #48-1113).

Для образцов Zr-Si, Zr-W, Al_2O_3 были оценены характеристики пористой структуры и кислотности по ТПД аммиака (табл. 2).

Спектры ТПД аммиака (рис. 2) характеризуются широким максимумом десорбции аммиака в области 100–550°C, располагаясь по интенсивности в порядке Zr-Si > Al_2O_3 > Zr-W. Количество десорбированного аммиака максимально для образца Zr-Si — 416 мкмоль·г⁻¹ и минимально для образца с W — 173 мкмоль·г⁻¹. Подъем кривой десорбции для воль-

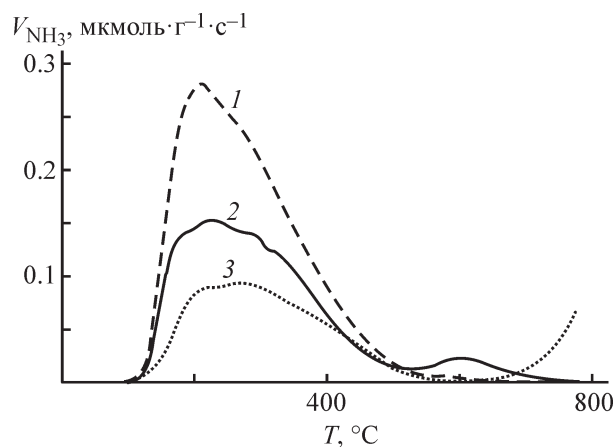


Рис. 2. Спектры термопрограммированной десорбции аммиака для промотированных цирконийсодержащих образцов и оксида алюминия: Zr-Si (1), Al_2O_3 (2), Zr-W (3).

фрамсодержащего образца при нагреве выше 600°C связан, на наш взгляд, с частичным деоксилированием WO_3 и поэтому не учитывался при количественной обработке спектра.

Рассмотрим поведение в синтезе метанола катализатора с носителем на основе оксида лантана в сравнении с промышленным катализатором, в котором в качестве носителя присутствует оксид алюминия. Как указано выше, использовали два варианта синтеза La-катализатора: прямым и обратным прикапыванием. Образец, синтезированный обратным прикапыванием, оказался активнее образца, синтезированного прямым прикапыванием, и близок по активности к промышленному катализатору (рис. 3). При этом в отличие от [10], где отмечено положительное влияние введения лантана в метанольный катализатор, мы такого эффекта не наблюдали. Оценки показывают, что синтезированный лантансодержащий образец по конверсии CO и выходу метанола примерно на 10 отн% уступает промышленному катализатору.

В то же время, учитывая, что на качество катализатора при фиксированном химическом составе

Таблица 2

Характеристики пористой структуры оксида алюминия и образцов на основе диоксида циркония

Образец	Удельная поверхность, БЭТ, м ² ·г ⁻¹	Средний диаметр пор, нм	Удельный объем пор, см ³ ·г ⁻¹
Zr-Si	65.2	9.9	0.21
Zr-W	63.3	10	0.20
Al_2O_3	160	13.5	0.63

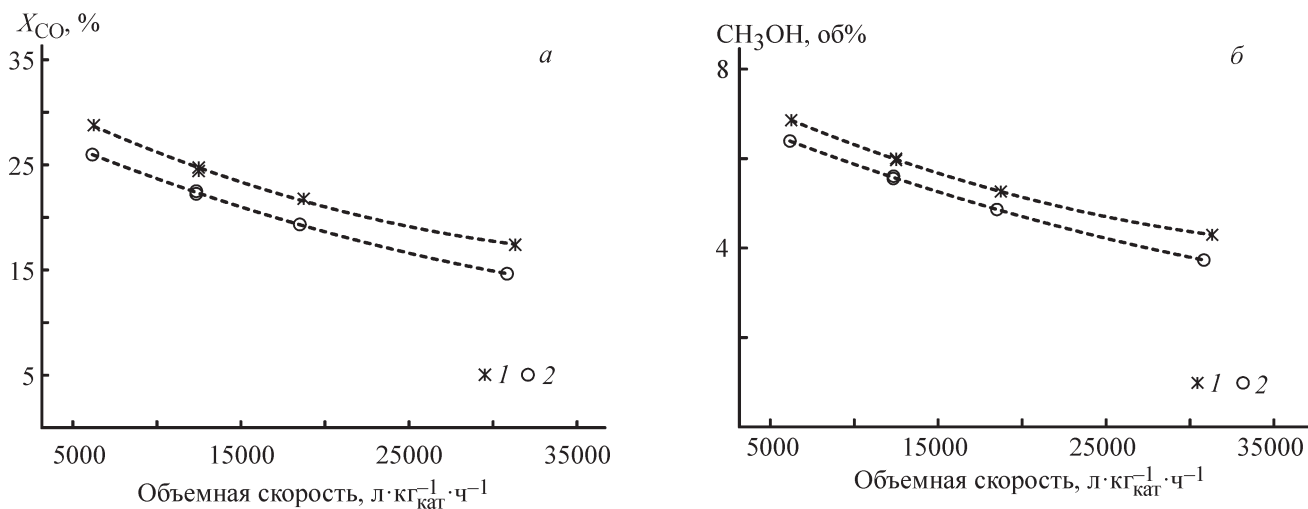


Рис. 3. Влияние объемной скорости и типа носителя на конверсию CO (а) и содержание метанола (б) в конвертированном газе при синтезе метанола.

1 — Мегамакс 507, 2 — синтезированный обратным прикапыванием метанольный La-содержащий катализатор.
Синтез-газ (об%): CO — 21.9, CO₂ — 5.9, N₂ — 5.4, H₂ — баланс.

существенно влияют условия синтеза [8, 9, 30], можно считать полученный результат удовлетворительным.

Сравнительные данные по активности образцов MOa и MZrW, MZrSi, MZrAl, MLaO в синтезе ДМЭ представлены на рис. 4. Как видно из рис. 4, модификация диоксида циркония оксидом вольфрама привела к появлению заметной дегидратирующей активности, близкой к активности катализатора с

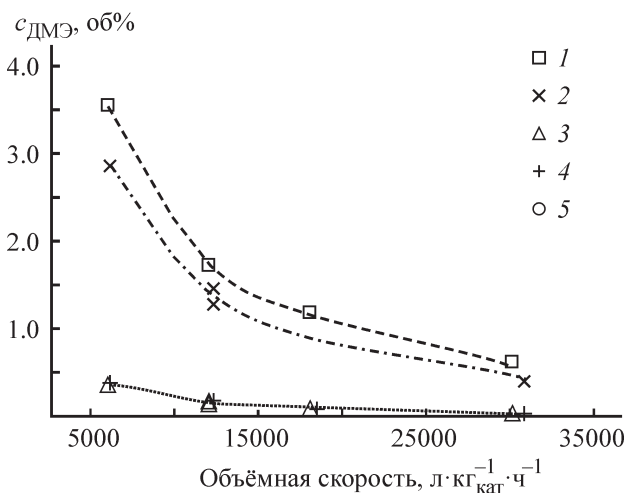


Рис. 4. Влияние объемной скорости и типа дегидратирующего компонента на содержание ДМЭ в конвертированном газе при синтезе ДМЭ из синтез-газа.

Дегидратирующий компонент: 1 — оксид алюминия, 2 — Zr-W, 3 — Zr-Al, 4 — Zr-Si, 5 — LaO.

Синтез-газ (об%): CO — 19.1, CO₂ — 5.9, N₂ — 5.5, H₂ — баланс.

оксидом алюминия. Поскольку содержание оксида вольфрама в образце MZrW примерно на порядок ниже, чем оксида алюминия в образце MOa, можно говорить о высокой дегидратирующей активности WO₃ и перспективности использования его в катализаторах синтеза ДМЭ. Это согласуется с данными [31], где показано, что введение пропиткой 5 мас% WO₃ в гамма-оксид алюминия повышает его дегидратирующую активность, и данными [32], где рассмотрено поведение гетерополикислоты на основе оксида вольфрама в дегидратации метанола.

Образцы с диоксидом циркония, модифицированным оксидами алюминия и кремния, и оксикарбонатом лантана, полученным прокалкой при 500°C, неактивны в дегидратации метанола: наблюдающиеся содержания ДМЭ невелики (рис. 4) и сравнимы с содержанием, наблюдаемым в случае использования в бифункциональном катализаторе такого инертного в дегидратации материала, как кварц [16].

Для выяснения различий в поведении катализаторов с дегидратирующими компонентами Zr-W, Zr-Si использовали адсорбцию метанола и ИК-спектроскопию диффузного отражения *in situ*.

По количеству адсорбированного метанола образцы расположились в следующем порядке: Zr-Si > Al₂O₃ > Zr-W. Соответственно по количеству адсорбированного метанола (ммоль·г⁻¹): 1.67, 1.34, 0.41, что коррелирует с данными по ТПД аммиака. Адсорбция метанола характеризовалась заметными экзотермическими эффектами (рис. 5). При этом экзотермические эффекты для образцов Zr-Si и Al₂O₃ примерно равны и существенно меньше для образца Zr-W.

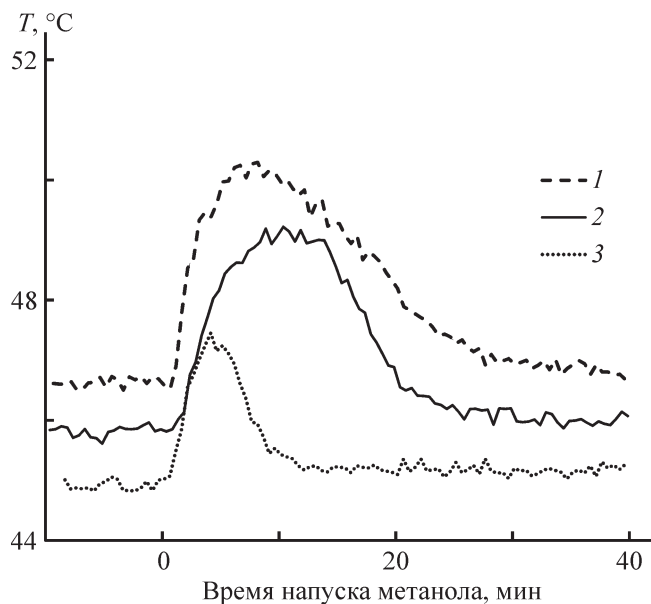


Рис. 5. Температурные отклики при адсорбции метанола на промотированных Zr-образцах и оксиде алюминия: Zr-Si (1), Al_2O_3 (2), Zr-W (3).

Таким образом, данные по адсорбции метанола и термодесорбции аммиака не коррелируют с данными по дегидратирующей активности, свидетельствующими об инертности образца Zr-Si.

При комнатной температуре в спектре ИКДО образца Zr-Si наблюдается широкая полоса с максимумом 3545 см^{-1} от ассоциированных на поверхности молекул воды (рис. 6, а). По мере повышения температуры эта полоса снижается по интенсивности и смещается в сторону длинных волн, сохраняясь вплоть до 400°C . После прокалики при 200°C на плече широкой полосы от воды появляется полоса 3725 см^{-1} от изолированных связей Zr-OH (изолированные силанольные гидроксильные группы имеют полосы поглощения выше 3800 см^{-1}). С ростом температуры эта полоса растет по интенсивности и при 450°C становится самой интенсивной полосой в спектре. Положение максимума этой полосы — 3725 см^{-1} — позволяет относить ее к колебаниям -ОН-связей в составе слабого бренстедовского кислотного центра (БКЦ).

В спектрах образца Zr-W полоса 3545 см^{-1} от адсорбированной на поверхности катализатора воды, присутствующая при комнатной температуре, практически исчезает уже при 200°C (рис. 6, б). Но вместо нее появляются полосы $3553, 3624\text{ см}^{-1}$, которые, согласно литературным данным [33–35], обычно связывают с ОН-группами в составе БКЦ сильной и средней силы соответственно. Кроме того, появляются малоинтенсивные полосы от изолированных свя-

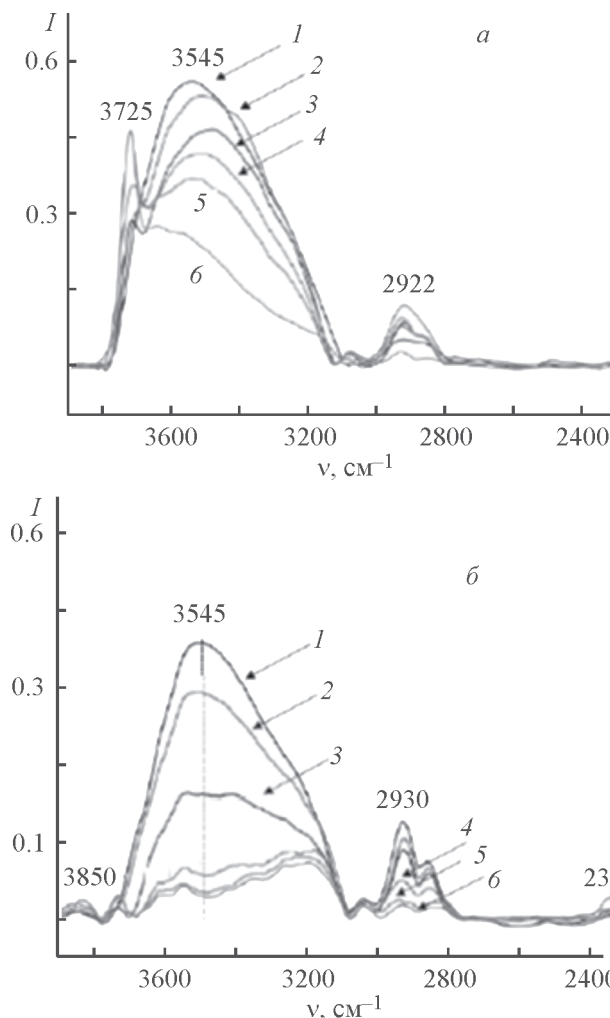


Рис. 6. ИК-спектры, зарегистрированные при разных температурах в токе аргона.

Образец: а — Zr-Si, б — Zr-W.
 T ($^\circ\text{C}$): 1 — 25, 2 — 100, 3 — 200, 4 — 300, 5 — 400, 6 — 450.

зей ОН (3732 и 3850 см^{-1}), которые, согласно [33–35], относятся к слабым БКЦ.

Таким образом, анализ ИКДО спектров позволяет сделать вывод, что распределение кислотных центров на поверхности прокаленных образцов Zr-Si и Zr-W существенно различается.

На поверхности образца Zr-Si наблюдается высокое содержание слабых БКЦ. Сильные кислотные центры если и существуют, своими ОН-группами они ассоциированы с молекулами воды, поскольку вода с поверхности этого образца не удаляется даже при 450°C .

Иное распределение кислотных центров наблюдается на поверхности образца Zr-W. Вода с поверхности этого образца полностью удаляется при температуре 300°C . При этом на поверхности возникают

сильные БКЦ, которым отвечает полоса 3553 см^{-1} , и гидроксониевые катионы.

Соответственно состав кислотных центров на поверхности образца Zr-Si способствует прочному связыванию метанола с поверхностью с образованием метоксигрупп, тогда как на поверхности образца Zr-W с участием метоксигрупп успешно протекает процесс дегидратации метанола до ДМЭ, схема механизма которого представлена в [23]. С такой трактовкой разницы в поведении образцов Zr-Si и Zr-W согласуются и приведенные выше данные по адсорбции метанола.

Следует отметить, что инертность диоксида циркония и оксида лантана относительно дегидратации метанола является, однако, достоинством для метанольного катализатора, поскольку ДМЭ является побочным продуктом в синтезе метанола [36].

Выводы

Проведен синтез модифицированных Zr-оксидных образцов (модификация оксидами Al, Si, W), использованных как дегидратирующие компоненты бифункциональных катализаторов получения диметилового эфира (в качестве метанольного компонента взят промышленный метанольный катализатор). Кроме того, осаждением нитрата лантана карбонатом натрия с последующими операциями промывки, осаждения, сушки, прокалки при 500°C получен оксикарбонат La.

По данным испытаний на проточной каталитической установке (давление 3 МПа, температура 260°C) установлено, что диоксид циркония, модифицированный оксидами Al и Si, а также оксикарбонат лантана инертны в дегидратации метанола. Введение в диоксид циркония 11.5 мас% WO_3 привело к появлению дегидратирующей активности, сопоставимой с активностью оксида алюминия, что свидетельствует о перспективности использования его в катализаторах синтеза диметилового эфира.

Для выяснения причин различия в поведении Zr-образцов использовали данные по адсорбции метанола при 46°C и высокотемпературную ИК-спектроскопию диффузного отражения *in situ*. Адсорбционная емкость ZrO_2 , модифицированного оксидом Si, сравнима с емкостью оксида алюминия и снижается в 4 раза при нанесении оксида W. Разница в каталитическом и адсорбционном поведении образцов объясняется тем, что, по данным ИКДО, на поверхности оксида Zr присутствуют слабые БКЦ, при взаимодействии которых с метанолом происходит метоксилирование поверхности катализатора. При наличии оксида W на поверхности появляются сильные

БКЦ, участвующие в реакции дегидратации метанола. Таким образом, для реализации бифункционального катализатора синтеза диметилового эфира дегидратирующий компонент должен иметь сильные БКЦ.

Соосаждением из растворов нитратных солей Cu, Zn, La карбонатом Na обратным прикапыванием с последующими операциями фильтрации, промывки, термообработки приготовлен метанольный катализатор, близкий по активности в синтезе метанола к промышленному катализатору. Поскольку La-оксидный компонент не проявил дегидратирующую активность в бифункциональном катализаторе синтеза диметилового эфира, метанольный La-содержащий катализатор может быть рекомендован для синтеза метанола, в котором диметиловый эфир является побочным продуктом.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Кипнис Михаил Аронович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4192-8473>

Косолапова Антонина Павловна, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1682-2773>

Белостоцкий Игорь Андреевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7324-8996>

Волнина Эльвира Александровна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9259-1028>

Бондаренко Галина Николаевна, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6637-7594>

Левин Иван Сергеевич, к.ф.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0800-575X>

Пономарев Андрей Борисович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8486-3510>

Список литературы

- [1] Transformation and Utilization of Carbon Dioxide / Eds B. M. Bhanage, M. Arai. Springer, Berlin, Heidelberg, 2014. 388 p.
- [2] Saravanan K., Ham H., Tsubaki N., Bae J. W. // Appl. Catal. B: Environmental. 2017. V. 217. P. 494–522.
- [3] Waugh K. C. // Catal. Lett. 2012. V. 142. P. 1153–1166.

- [4] *Oh-Shim Joo, Kwang-Deog Jung, Il Moon, Rozovskii A. Ya., Lin G.I., Sung-Hwan Han, Sung-Jin Uhm* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. P. 1808–1812.
- [5] *Vibhataavata P., Borgard J.-M., Tabarant M., Bianchi D., Mansilla C.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2013. V. 38. P. 6397–6405.
- [6] *Kunkes E., Behrens M.* // *Chemical Energy Storage / Ed. by R. Schlögl. De Gruyter Textbook, 2013. P. 413.*
- [7] *Busca G.* *Heterogeneous catalytic materials. Solid state chemistry, surface chemistry and catalytic behavior.* Ch. 9. Elsevier B.V., 2014. P. 302.
- [8] *Baltes C., Vukojević S., Schüth F.* // *J. Catal.* 2008. V. 258. P. 334–344.
- [9] *Behrens M., Schlögl R.* // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 2013. V. 639. P. 2683–2695.
- [10] *Ban H., Li C., Asami K., Fujimoto K.* // *Catal. Commun.* 2014. V. 54. P. 50–54.
- [11] *Madej-Lachowska M., Kasprzyk-Mrzyk A., Moroz H., Lachowski A.I., Wyzgol H.* // *Chemik.* 2014. V. 68. P. 65–68.
- [12] *Xiaoming Guo, Dongsen Mao, Guanzhong Lu, Song Wang, Guisheng Wu* // *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 2011. V. 345. P. 60–68.
- [13] *Zhuo Li, Jianqing Li, Meng Dai, Yongqiang Liu, Dezhi Han, Jinhui Wu* // *Fuel.* 2014. V. 121. P. 173–177.
- [14] *Кипнис М. А., Самохин П. В., Белостоцкий И. А., Туркова Т. В.* // *Катализ в пром-сти.* 2017. Т. 17. № 6. С. 442–449 [*Kipnis M. A., Samokhin P. V., Belostotskii I. A., Turkova T. V.* // *Catal. Ind.* 2018. V. 10. N 2. P. 97–104].
- [15] *Кипнис М. А., Белостоцкий И. А., Волнина Э. А., Лин Г. И., Маршев И. И.* // *Кинетика и катализ.* 2018. Т. 59. № 6. С. 715–727 [*Kipnis M. A., Belostotskii I. A., Volnina E. A., Lin G. I., Marshev I. I.* // *Kinet. Catal.* 2018. V. 59. N 6. P. 754–765].
- [16] *Кипнис М. А., Белостоцкий И. А., Волнина Э. А., Лин Г. И.* // *Катализ в пром-сти.* 2018. Т. 18. № 5. С. 12–18 [*Kipnis M. A., Belostotskii I. A., Volnina E. A., Lin G. I.* // *Catal. Ind.* 2019. V. 11. N 1. P. 53–58].
- [17] *Bateni H., Able C.* // *Катализ в пром-сти.* 2018. Т. 18. С. 6–30 [*Bateni H., Able C.* // *Catal. Ind.* 2019. V. 11. N 1. P. 7–33].
- [18] *Vishwanathan V., Hyun-Seog Roh, Jae-Woo Kim, Ki-Won Jun* // *Catal. Lett.* 2004. V. 96. P. 23–28.
- [19] *Arena F., Italiano G., Barbera K., Bordiga S., Bonura G., Spadaro L., Frusteri F.* // *Appl. Catal. A: General.* 2008. V. 350. P. 16–23.
- [20] *Arena F., Mezzatesta G., Zafarana G., Trunfio G., Frusteri F., Spadaro L.* // *Catal. Today.* 2013. V. 210. P. 39–46.
- [21] *Angelo L., Girleanu M., Ersen O., Serra C., Parkhomenko K., Roger A.-C.* // *Catal. Today.* 2016. V. 270. P. 59–67.
- [22] *Eunpyo Hong, Hye-In Sim, Chae-Ho Shin* // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 292. P. 156–162.
- [23] *Zhou W., Soultanidis N., Xu H., Wong M.S., Neurock M., Kiely C.J., Wachs I.E.* // *ACS Catal.* 2017. V. 7. P. 2181–2198.
- [24] *Jeong C., Ham H., Bae J. W., Kang D.-C., Shin C.-H., Baik J.H., Suh Y.-W.* // *ChemCatChem.* 2017. V. 9. P. 4484–4489.
- [25] *Arena F., Barbera K., Italiano G., Bonura G., Spadaro L., Frusteri F.* // *J. Catal.* 2007. V. 249. P. 185–194.
- [26] *Лысенко С. В., Баранова С. В., Сунгуров А. В., Ковалева Н. Ф., Караханов Э. А.* // *Нефтехимия.* 2005. Т. 45. № 5. С. 331–335 [*Lysenko S. V., Baranova S. V., Sungurov A. V., Kovaleva N. F., Karakhanov E. A.* // *Petrol. Chem.* 2005. V. 45. N 5. P. 305–308].
- [27] *Лысенко С. В., Баранова С. В., Зангелов Т. Н., Ковалева Н. Ф., Сунгуров А. В., Караханов Э. А.* // *Нефтехимия.* 2005. Т. 45. № 4. С. 290–295 [*Lysenko S. V., Baranova S. V., Zangelov T. N., Kovaleva N. F., Sungurov A. V., Karakhanov E. A.* // *Petrol. Chem.* 2005. V. 45. N 4. P. 264–267].
- [28] *Dinnebier R. E., Billinge S. J. L.* *Powder Diffraction: Theory and Practice.* RSC Publishing (UK). 2008. 605 p.
- [29] *Кипнис М. А., Самохин П. В., Яшина О. В., Сухореброва О. А.* // *ЖФХ.* 2013. Т. 87. С. 868–873 [*Kipnis M. A., Samokhin P. V., Yashina O. V., Sukhorebrova O. A.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 87. N 5. P. 851–855].
- [30] *Schumann J., Tarasov A., Thomas N., Schlögl R., Behrens M.* // *Appl. Catal. A: General.* 2016. V. 516. P. 117–126.
- [31] *Said A. E.-A. A., Abd El-Wahab M. M. M., Abd El-Aal M.* // *Monatsh. Chem.* 2016. V. 147. P. 1507–1516.
- [32] *Ivanova S., Nitsch X., Romero-Sarria F., Louis B., Centeno M. A., Roger A. C., Odriozola J. A.* // *Catal. Today.* 2011. V. 171. P. 236–241.
- [33] *Jacobs P. A., Leuven K. U.* // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1982. V. 24. P. 415–440.
- [34] *Peucker Ch.* // *J. Mol. Struct.* 1995. V. 349. P. 317–320.
- [35] *Jacobs P.A., Mortier W.J., Uytterhoeven J.B.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1978. V. 40. P. 1919–1923.
- [36] *Караваев М. М., Леонов В. Е., Попов И. Г., Шенелев Е. Т.* *Технология синтетического метанола / Под ред. М. М. Караваева. М.: Химия, 1984. С. 97.*