

УДК: 544.47: 544.344: 544.54

<https://doi.org/10.24412/2310-8266-2023-3-4-71-78>

Микроволновый твердофазный синтез и исследование активности Zn-Al-оксидных катализаторов конверсии этилового спирта в 1,3-бутадиен

Максимов А.Л.¹, Дементьев К.И.¹, Талышинский Р.М.¹, Литвишков Ю.Н.²¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119991, Москва, РоссияORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>, E-mail: max@ips.ac.ruORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8102-8624>, E-mail: kdementev@ips.ac.ruORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3178-6440>, E-mail: talyshinsky@list.ru² Национальная академия наук Азербайджана, AZ1001, г. Баку, Азербайджанская РеспубликаORCID: <https://scholar.google.com/citations?user=UgtWkhAAAAAJ&hl=ru>,

E-mail: yuriylit@rambler.ru

Резюме: В работе приводятся результаты твердофазного микроволнового синтеза Zn-Al-оксидных катализаторов одностадийного процесса конверсии этанола в 1,3-бутадиен – аналогов предложенного С.В. Лебедевым ZnO-Al₂O₃ катализатора. Препаратами твердофазного синтеза образцов являются реактивные ZnO и γ-оксид алюминия марки АОА-1. В отличие от известных Zn-Al-катализаторов нанесенного типа, полученных в условиях традиционной термообработки, термическая обработка осуществляется воздействием СВЧ-излучения с рабочей частотой 2,45 ГГц. Синтезированные образцы катализаторов характеризуются при этом спектром поверхностной кислотности с преобладанием центров «умеренной» кислотной силы, что способствует снижению интенсивности образования коксообразных продуктов, блокирующих активную поверхность, и увеличению срока безрегенерационной эксплуатации. Варьированием влияющих на процесс фазообразования параметров микроволнового воздействия достигается возможность формирования оптимального соотношения в образцах дегидрирующего и дегидратирующего активных компонентов, в результате чего существенно повышается активность катализатора в целевой конверсии этанола.

Ключевые слова: ZnO-Al₂O₃-катализатор, этиловый спирт, 1,3-бутадиен, микроволновое излучение, дегидрирование, дегидратация, термогравиметрия.

Для цитирования: Максимов А.Л., Дементьев К.И., Талышинский Р.М., Литвишков Ю.Н. Микроволновый твердофазный синтез и исследование активности Zn-Al-оксидных катализаторов конверсии этилового спирта в 1,3-бутадиен // НефтеГазоХимия. 2023. № 3–4. С. 71–78.

DOI: 10.24412/2310-8266-2023-3-71-78

Благодарность: Исследование выполнено в рамках Государственной программы ИНХС РАН.

MICROWAVE SOLID-PHASE SYNTHESIS AND RESEARCH ACTIVITY OF Zn-Al-OXIDE CATALYSTS FOR THE CONVERSION OF ETHYL ALCOHOL TO 1,3-BUTADIENE

Maksimov Anton L.¹, Dementyev Konstantin I.¹, Talyshinskiy Rashid M.¹, Litvishkov Yuriy N.²¹ A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, RussiaORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>, E-mail: max@ips.ac.ruORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8102-8624>, E-mail: kdementev@ips.ac.ruORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3178-6440>, E-mail: talyshinsky@list.ru² Azerbaijan National Academy of Science, AZ1001, Baku, Republic of AzerbaijanORCID: <https://scholar.google.com/citations?user=UgtWkhAAAAAJ&hl=ru>,

E-mail: yuriylit@rambler.ru

Abstract: The paper presents the results of solid-phase microwave synthesis of Zn-Al oxide catalysts of a one-stage process of conversion of ethanol into 1,3-butadiene analogues of the ZnO-Al₂O₃ catalyst proposed by S.V. Lebedev. Pre-cursors of solid-phase synthesis of samples are reactive ZnO and γ-alumina grade AOA-1. Unlike the well-known Zn-Al catalysts of the deposited type obtained under traditional heat treatment, heat treatment is carried out by exposure to microwave radiation with an operating frequency of 2.45 GHz. The synthesized samples of catalysts are characterized by a spectrum of surface acidity with a pre-dominance of centers of "moderate" acidic strength, which helps to reduce the intensity of formation of coke-like products blocking the active surface and increase the period of non-regenerative operation. By varying the parameters of microwave exposure affecting the phase formation process, it is possible to form an optimal ratio in the samples of dehydrating and dehydrating active components, as a result of which the activity of the catalyst in the target ethanol conversion is significantly increased.

Keywords: ZnO-Al₂O₃ catalyst, ethyl alcohol, 1,3-butadiene, microwave radiation, dehydration, thermogravimetry.

For citation: Maksimov A.L., Dementyev K.I., Talyshinskiy R.M., Litvishkov YU.N. MICROWAVE SOLID-PHASE SYNTHESIS AND RESEARCH ACTIVITY OF Zn-Al – OXIDE CATALYSTS FOR THE CONVERSION OF ETHYL ALCOHOL TO 1,3-BUTADIENE. Oil & Gas Chemistry. 2023, no. 3–4, pp. 71–78.

DOI: 10.24412/2310-8266-2023-3-4-71-78

Acknowledgments: The study was carried out within the framework of the State Program of the TIPS RAS.

Введение

Основываясь на принципах, сформулированных в развиваемом сегодня новом научно-практическом направлении в химической промышленности – зеленой химии, исходные и расходные материалы при разработке технологических процессов должны быть возобновляемыми, то есть не получаемыми из добываемой нефти [1–3].

В этой связи вырабатываемый в процессе переработки возобновляемого растительного сырья биоэтанол получил возможность масштабного использования не только как моторное топливо, но и как базовое сырье для нефтехимии с целью получения широкого спектра продуктов, одними из которых являются мономеры для полимерной промышленности – олефины C_2-C_4 [4–6].

Отмеченная тенденция перевода технологии производства низкомолекулярных олефинов на новые источники сырья возродила интерес к известному одностадийному способу получения 1,3-бутадиена из этанола, разработанному в 1925 году основоположником промышленности синтетического каучука С.В. Лебедевым [7–9].

Известно, что механизм процесса включает разные по природе элементарные стадии, определяющие дальнейшие маршруты превращения промежуточных продуктов и образования дивинила, из которых ключевыми являются дегидрирование этилового спирта в ацетальдегид, и дегидратация в этилен [9, 10].

С учетом перечисленных особенностей механизма превращений этанола была высказана идея, что активный и избирательный катализатор реакции должен быть бифункциональным и сочетать дегидрирующие и дегидратирующие функции.

Так, лучшим катализатором процесса оказалась система, предложенная С.В. Лебедевым, включающая в состав кислотный (дегидратирующий) компонент катализатора – оксид алюминия (Al_2O_3) и дегидрирующий компонент – оксид цинка (ZnO) [11].

Тем не менее в результате одновременного протекания в процессе Лебедева большого числа термодинамически разрешенных параллельно-последовательных побочных реакций, вплоть до образования алкенов, аренов и кислородсодержащих соединений, конденсирующихся на активной поверхности в виде продуктов уплотнения и кокса, катализатор этот характеризуется относительно низкой избирательностью по дивинилу и быстрой потерей первоначальной активности [12–14].

Исследования по усовершенствованию процесса конверсии этанола в дивинил в плане повышения избирательности и пролонгирования активности катализаторов, проведенные в последние годы в Институте нефтехимического синтеза РАН им. А.В. Топчиева, позволили установить возможность повышения технологических показателей процесса. Эффект достигался как за счет варьирования условий синтеза катализаторов – аналогов катализаторов Лебедева, включая нетрадиционную микроволновую термическую обработку, так и путем введения в состав катализатора различных модификаторов [15–18].

Предпринятая попытка вернуться к рецептуре катализатора Лебедева, включающего оксиды цинка и алюминия при замене формы $\alpha-Al_2O_3$ на $\gamma-Al_2O_3$, позволила за счет повышения удельной поверхности катализатора повысить почти втрое его производительность. Однако наличие развитой поверхности модифицированного катализатора приводило к нежелательной интенсификации процесса его закоксованности и, как следствие этого, снижению начальной активности и избирательности по целевому дивинилу [19].

В значительной степени ингибирования процесса образования высокомолекулярных продуктов уплотнения, блокирующих активную поверхность $ZnO-Al_2O_3$ -образцов, удалось избежать путем введения в реакционную систему в качестве инициатора превращения этанола – пероксида водорода. Это позволило повысить уровень избирательности по 1,3-бутадиену и длительность пробега катализатора ЦАК-16 (массовое соотношение $ZnO:Al_2O_3 = 25:75$) по сравнению с промышленным образцом К-64 [20].

Аналогичный эффект снижения уровня закоксованности каталитически активной поверхности был достигнут путем допирования $ZnO-Al_2O_3$ -образцов агентами щелочной природы, в частности оксидом калия, в результате чего устранялось участие в образовании углеродистых отложений сильнокислотных центров на поверхности $\gamma-Al_2O_3$ [21].

Установлено влияние способа приготовления катализаторов (аналогов известного катализатора Лебедева конверсии этанола в дивинил) на формирование оптимального соотношения поверхностных центров, ответственных за дегидратирующую и дегидрирующую активность. В данной работе приводятся результаты стимулированного микроволновым (СВЧ) излучением твердофазного синтеза $Zn-Al$ -оксидных катализаторов и оценки их активности в процессе конверсии этанола в дивинил.

Экспериментальная часть

В качестве прекурсоров для твердофазного синтеза образцов $Zn-Al$ -оксидных катализаторов были использованы порошкообразный оксид цинка маркировки ЧДА (массовая доля ZnO – 99,5% по ГОСТ 10262-73) и гамма-оксид алюминия марки АОА-1 в виде гранул цилиндрической формы диаметром ~5,0 мм, длиной ~15–18 мм по ГОСТ 8136-85.

Последовательность операций контактного смешения исходных компонентов осуществляли по следующей методике: взятые в определенном стехиометрическом соотношении ZnO и $\gamma-Al_2O_3$ для предотвращения слипания частиц в течение 1 ч гомогенизировали перетиранием в агатовой ступке с электрическим приводом в среде этилового спирта до полного его высыхания.

Термическую обработку полученной смеси проводили на установке, сконструированной на базе микроволновой печи EM-G5593V (Panasonic) с объемом резонатора 25 л при варьировании мощности магнетрона 200–800 Вт с рабочей частотой 2450 МГц. Температуру шихты контролировали инфракрасным пирометром марки СЕМ DT-8858 с интервалом измерения температуры 50–1300°C.

В случае слипания образцов при термообработке после первых 3–5 мин экспозиции в резонаторе печи смесь исходных компонентов повторно перетирала в ступке и подвергали дальнейшей микроволновой обработке.

Путем варьирования параметров СВЧ-излучения (мощности магнетрона и времени экспозиции в резонаторе печи) обеспечивали формирование определенного фазового состава образцов потенциальных катализаторов. При мощности магнетрона 800 Вт общее время фазообразования с промежуточным перетиранием образцов составляло ~15–20 мин. По завершении термической обработки образцы таблетировались и подвергались размолу до фракции 0,5±0,8 мм.

Дериватографические исследования проводили на приборе синхронного термогравиметрического анализа STA 449 F3 фирмы Netzsch.

Рентгенофазовый анализ полученных ферритов был проведен на автоматическом дифрактометре D2 Phazer

фирмы Bruker. Расшифровку дифрактограмм выполняли на основе базы данных ICDD, PDF-2.

Размеры и формы микрокристаллитов синтезированных образцов были исследованы на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения JSM-6460LV с автоэмиссионным катодом 7500 F фирмы JEOL (Япония). Изображения были получены в режиме низкоэнергетических вторичных электронов.

Термотрансформационные свойства образцов и глубину проникновения СВЧ-излучения в шихту δ оценивали по потере рабочей мощности излучения ΔP_X (при прохождении через слой катализатора) с использованием в качестве калориметрического тела дистиллированной воды по методике, описанной в работе [22].

Исследования кислотности поверхности катализаторов проводились на двухдетекторной установке по термодесорбции аммиака, собранной на базе газового хроматографа марки ЛХМ-8МД [23]. Общую поверхностную кислотность образцов оценивали в предположении об одноцентровой адсорбции аммиака по количеству хемосорбированных молекул, десорбция которых практически завершалась при подъеме температуры в колонке с катализатором до 400–420°C.

Суммарное количество кислотных центров: N_{Σ} (ед./м²), рассчитывалось из значений площади под десорбционными кривыми по формуле

$$N_{\Sigma} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot \sum T_{max_i}}{22400 \cdot S_{уд} \cdot G}, \quad (1)$$

где $6,02 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро; $S_{уд}$ – удельная поверхность образцов катализатора (м²/г); G – навеска катализатора (г); $\sum T_{max_i}$ – суммарная площадь пиков на термодесорбционной кривой (мм²), пропорциональная десорбированному объему газообразного аммиака, V (мл, НТД). Количество молей десорбированного аммиака вычислялось как $V/22400$, где 22400 (мл) \approx объему одного моля NH₃.

Эксперименты по превращению этанола в присутствии синтезированных образцов катализаторов проводили в проточной установке при загрузке катализатора 15 см³, объемной скорости подачи этанола (LHSV) 2,8–3,2 ч⁻¹, температуре 400–410°C.

Хроматографический анализ газовой и жидкой составляющей катализата осуществлялся по методике, описанной в работе [24].

Обсуждение результатов

Методом дифференциального термического анализа (ДТА) установлено, что процесс взаимодействия оксидов цинка и алюминия начинается существенно ниже температур плавления и разложения последних (рис.1). Следовательно, реакции между компонентами реакционных смесей протекают как типично твердофазные.

Образование продуктов твердофазного взаимодействия ZnO и γ -Al₂O₃ прослеживается по наличию экзотермических эффектов в температурном интервале 600–700°C, возрастающих с увеличением отношения ZnO: γ -Al₂O₃ (% масс.), при практическом отсутствии изменения массы взаимодействующих оксидов. Экзотермические ДТА-максимумы в температурной области 800–900°C можно отнести к образованию высокотемпературных форм оксида алюминия.

В отличие от традиционных способов термической обработки образцов, в случае воздействия микроволнового излучения скорость нагрева материала при фиксированных значениях мощности и частоты излучения зависит от электрофизических характеристик, определяющих его поглощающую способность и способность к трансформации энергии электромагнитного излучения в теплоту.

Отмеченное обстоятельство дает возможность направленно влиять на структурные характеристики обрабатываемых образцов за счет как варьирования параметров микроволнового излучения, так и изменения их химического состава.

Как видно из гистограммы (рис. 2), все исходные компоненты твердофазного синтеза потенциальных Zn-Al-оксидных катализаторов в обозначенном пределе соотношения масс характеризуются достаточно высоким уровнем потери мощности излучения и скоростью нагрева, что позволяет в течение нескольких минут обеспечить требуемую температуру фазообразования. В области невысоких значений времени экспозиции образцов скорость их нагрева пропорциональна росту исходного соотношения оксидов цинка и алюминия.

Рис. 1

Результаты термогравиметрического и дифференциально-термического анализа порошковой смеси ZnO: γ -Al₂O₃. Соотношение компонентов (% масс.): А – (20:80); В – (25:75); С – (30:70)

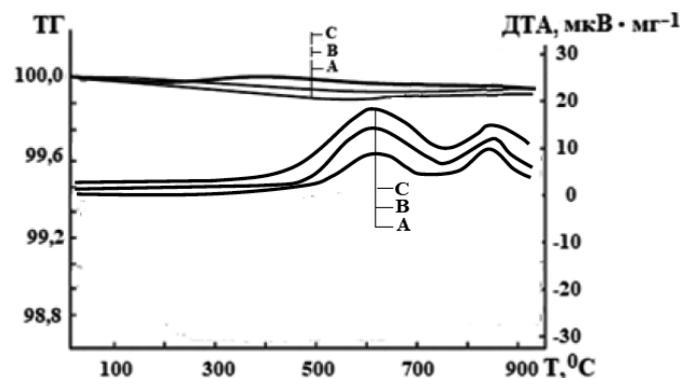


Рис. 2

Потери мощности СВЧ-излучения (ΔP , Дж/с) и скорость нагрева механической смеси оксидов Zn и Al, использованных в микроволновом синтезе Zn-Al-оксидных катализаторов. Входная мощность излучения 800 Вт, время выдержки в резонаторе 5 мин

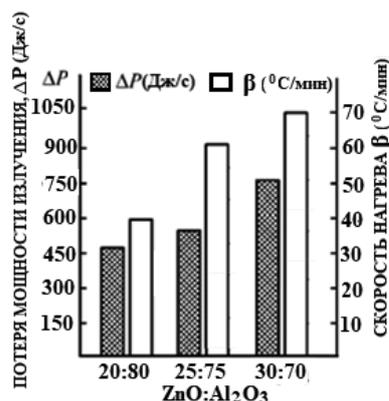
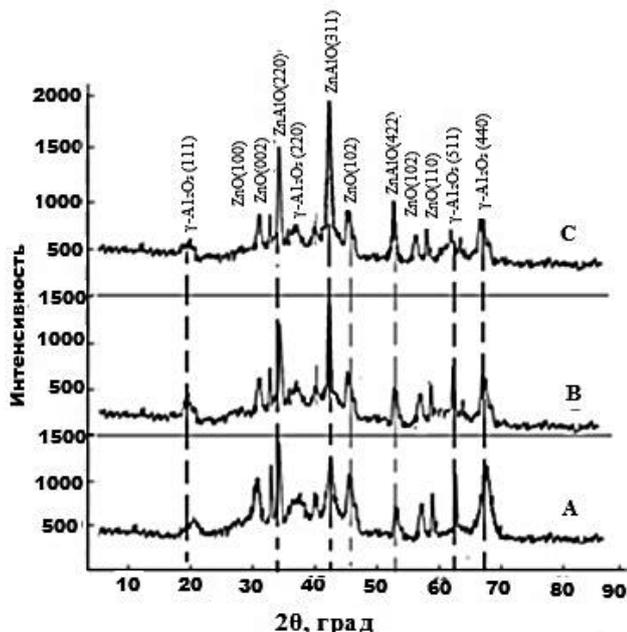


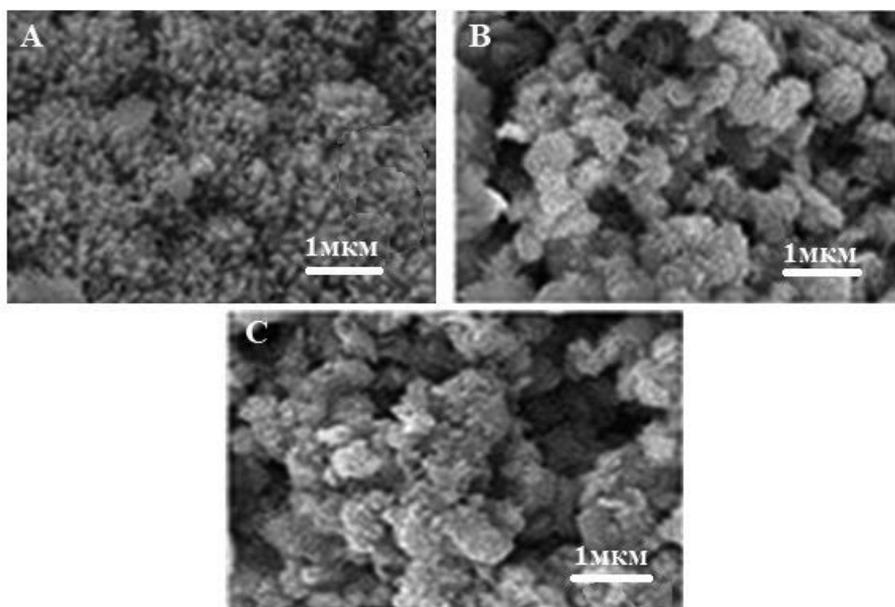
Рис. 3

Рентгеновские дифрактограммы образцов Zn-Al-оксидных катализаторов, термическая обработка которых проводилась в следующих условиях воздействия микроволнового излучения: А – мощность излучения 600 Вт, время выдержки в резонаторе печи – 10 мин; В – мощность излучения 600 Вт, время выдержки в резонаторе печи – 15 мин; С – мощность излучения 800 Вт, время выдержки в резонаторе печи – 20 мин



1

Микрофотографии образцов Zn-Al-оксидных катализаторов, термическая обработка которых проводилась в условиях: А – мощность микроволнового излучения 600 Вт, время экспозиции в резонаторе печи 10 мин; В – мощность микроволнового излучения 600 Вт, время экспозиции в резонаторе печи 15 мин; С – мощность микроволнового излучения 800 Вт, время экспозиции в резонаторе печи 20 мин



На рис. 3 приведены рентгеновские дифрактограммы образцов Zn-Al-оксидных катализаторов с массовым соотношением $ZnO:\gamma-Al_2O_3 = 25:75$, полученных в ходе микроволновой твердофазной термообработки, при мощности СВЧ-излучения 600–800 Вт и времени экспозиции в резонаторе печи 10–20 мин.

Методом рентгенофазового анализа синтезированных образцов установлено, что они представляют собой трехфазную систему.

На дифрактограммах отчетливо наблюдаются линии (100), (002), (102) и (110), соответствующие фазе ZnO; линии (111), (220), (440), (511), отнесенные к фазе $\gamma-Al_2O_3$ и линии (220), (311), (400), (331), (422), (511) и (440), соответствующие гранецентрированной кубической структуре цинк-алюминиевой шпинели ($ZnAl_2O_4$), при расчетном параметре решетки 8,06 Å со стандартным отклонением 0,005 Å.

Установлено, что с увеличением мощности микроволнового излучения и времени экспозиции образцов в резонаторе СВЧ-печи происходит снижение интенсивности спектральных линий фаз ZnO и $\gamma-Al_2O_3$, а также одновременный рост интенсивности рефлексов фазы алюмината цинка ($ZnAl_2O_4$), что свидетельствует о возможности регулирования степени превращения исходных оксидов путем варьирования параметров микроволнового воздействия на образцы.

Исследование структурной морфологии Zn-Al-оксидных катализаторов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выявило наличие поверхностного расположения частиц оксидов цинка и алюминия с линейными размерами 20–100 нм и глубинного расположения ламинарной микроструктуры цинк-алюминиевой шпинели ($ZnAl_2O_4$) в виде чешуек диаметром ~200 нм – 1,0 мкм (фото 1 А-С).

На микрофотографиях образцов, синтезированных при воздействии микроволнового излучения с возрастающей мощностью от 600 до 800 Вт и временем выдержки 10–20 мин., что соответствует среднemasсовой температуре 600–800°C, видно, что количество чешуйчатых гранул ($ZnAl_2O_4$) выросло во всех направлениях на локализованных участках микропластин, выступающих в качестве подложки.

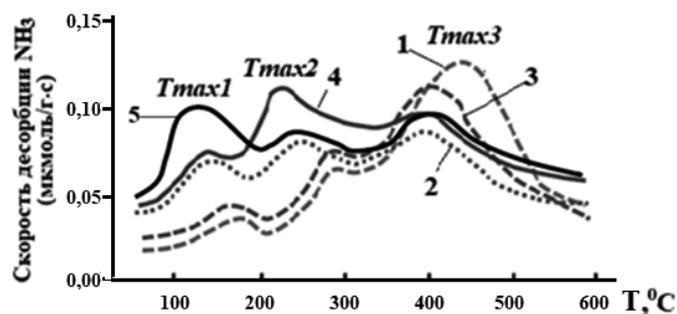
Полученные результаты дают основание полагать, что механизм твердофазного взаимодействия ZnO и $\gamma-Al_2O_3$ определяется взаимной диффузией ионов цинка и алюминия через подрешетку иона кислорода с последующим формированием фазы алюмоцинковой шпинели.

Как было показано, в результате интенсивного закоксовывания поверхности Zn-Al-оксидных катализаторов – аналогов промышленного образца ЦАК – 16, суммарная скорость превращения этанола и избирательность по целевому 1,3-бутадиену резко снижаются со временем протекания реакции [25].

В результате исследования кинетики закоксовывания образцов установлено, что образование углистых отложений в значительной степени связано с наличием высокой концентрации сильнокислотных центров на поверхности носителя активной массы катализаторов – $\gamma-Al_2O_3$ [26].

Рис. 4

Термодесорбционные спектры аммиака с поверхности ZnO/ γ -Al₂O₃ катализаторов, полученных в условиях традиционной термической обработки методом совместной пропитки носителя γ -Al₂O₃ нитратами Zn и Al – (образец № 1); образцов ЦАК-16, модифицированных K₂O (№ 2) и образцов, полученных путем твердофазного микроволнового синтеза, при мощности магнетрона W = 600 Вт, времени выдержки t = 10 мин (№ 3); W = 600 Вт, t = 15 мин (№ 4); W = 800 Вт, t = 20 мин (№ 5). Начальная температура адсорбции NH₃ 50°C, скорость программированного нагрева образцов β = 20°C/мин



Попытки блокировки сильнокислотных центров на поверхности Zn-Al-оксидных катализаторов введением в их состав компонентов щелочной природы (ЦАК-16) хотя и завершались изменением спектра кислотности образцов, тем не менее срок их безрегенерационного пробега оставался невысоким [27].

С учетом возможности изменения спектра поверхностной кислотности образцов по их силе в зависимости от метода их синтеза представлялось целесообразным сопоставление характера кислотности алюмоцинковых образцов, полученных методом пропитки носителя γ -Al₂O₃ раствором нитратов цинка и алюминия, с характеристикой образцов, сформированных в условиях микроволнового твердофазного синтеза (рис. 4).

Видно, что в ТПД-спектрах аммиака, адсорбированного на поверхности катализаторов, приготовленных как в условиях традиционной термообработки, так и синтезированных при воздействии поля СВЧ, проявляются три десорбционных максимума (°C), изменяющие в зависимости от начальных условий адсорбции аммиака положение на температурной координате: Tmax₁ (135–170); Tmax₂ (220–

280); и Tmax₃ (390–440). Наблюдаемые максимумы соответствуют десорбции аммиака с поверхностных кислотных центров, условно ранжированных как слабые, умеренные и сильнокислотные (табл. 1).

Так, из числа изученных образцов, образцы ZnO/ γ -Al₂O₃ катализаторов, полученных в условиях традиционной термической обработки методом совместной пропитки носителя γ -Al₂O₃ нитратами Zn и Al, характеризуются максимальным значением как суммарной кислотности, так и числом поверхностных сильнокислотных центров. Модифицирование состава Zn-Al-оксидных катализаторов добавками K₂O (ЦАК-16) приводит как к снижению общей кислотности образцов, так и концентрации поверхностных центров сильной и умеренной кислотности. Образцы же Zn-Al – оксидных катализаторов, полученные микроволновым твердофазным синтезом (№ 3–5), характеризуются наиболее высокой концентрацией слабокислотных центров и центров умеренной кислотной силы.

При этом образцы, микроволновая термическая обработка которых осуществлялась при мощности магнетрона 600Вт и времени выдержки 15 мин (№ 4), характеризуются максимальной поверхностной концентрацией кислотных центров умеренной силы.

Как было упомянуто выше, с ростом конверсии этанола в присутствии Zn-Al-оксидных катализаторов в качестве побочных продуктов образуются углеводороды (алканы, алкены и арены), а также кислородсодержащие соединения: спирты, альдегиды, эфиры и кетоны. Алкены и арены, в свою очередь, конденсируются на поверхности катализатора с образованием продуктов уплотнения – твердых углистых веществ. Динамика накопления коксообразных продуктов на поверхности катализаторов и связанная с этим потеря их активности в значительной мере определяются наличием сильнокислотных активных центров, привносимых в общий спектр кислотности сокомпонентом – оксидом алюминия.

На рис. 5 изображена зависимость скорости образования дивинила от длительности непрерывной эксплуатации образцов Zn-Al-оксидных катализаторов, полученных как методом пропитки γ -Al₂O₃ носителя водным раствором нитрата цинка с последующей традиционной термической обработкой (ZnO/ γ -Al₂O₃), так и в условиях микроволнового твердофазного превращения оксидов цинка и алюминия (ZnO-ZnAl₂O₄). Приводимые характеристики активности образцов сопоставлялись с данными по эксплуатации базовой системы, ZnO/ γ -Al₂O₃, допированной оксидом калия (ЦАК-16).

Таблица 1

Сопоставление характеристик кислотности поверхности Zn-Al – оксидных катализаторов, формуле (1). Начальная температура адсорбции NH₃ – в пределах 50–65°C, скорость программированного нагрева β = 10–20°C/мин, дозировка NH₃ – в пределах 0,1–0,5 ммоль

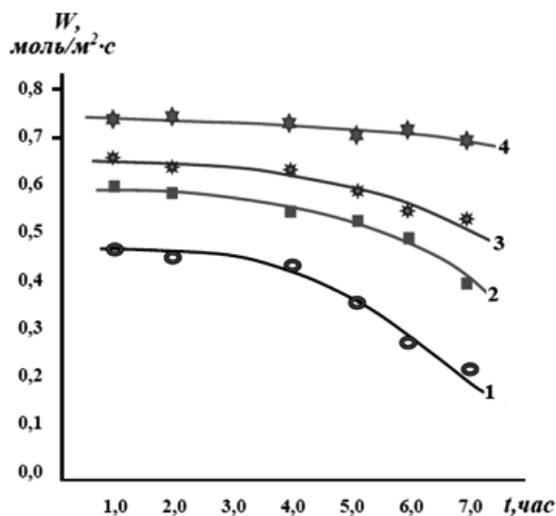
№	Образец катализатора, (S _{уд} , м ² /г)	Температура Tmax _i			Кислотность, соответствующая Tmax _i · 10 ¹⁹ (ед./м ²)			$\Sigma N_i \cdot 10^{10}$ ед./м ²
		Tmax ₁	Tmax ₂	Tmax ₃	N ₁	N ₂	N ₃	
1	ZnO/ γ -Al ₂ O ₃ * (115)	160–180	260–280	400–440	0,6	1,3	2,8	4,7
2	ЦАК-16* (158)	130–150	230–250	380–400	0,8	1,1	1,6	3,5
3	ZnO-ZnAl ₂ O ₄ ** (172)	140–170	260–275	390–420	1,1	1,5	1,2	3,8
4	ZnO-ZnAl ₂ O ₄ ** (163)	125–150	220–240	380–400	1,2	2,3	0,7	4,2
5	ZnO-ZnAl ₂ O ₄ ** (146)	120–140	210–230	370–390	2,3	0,8	0,5	3,6

* Образцы, приготовленные в условиях традиционной термообработки.

** Образцы, приготовленные путем твердофазного синтеза в условиях микроволновой термической обработки

Рис. 5

Зависимость скорости образования 1,3-бутадиена от времени непрерывной эксплуатации образцов катализаторов конверсии этанола: 1 – ZnO/ γ -Al₂O₃; 2 – ЦАК-16; 3 – ZnO-ZnAl₂O₄, полученных в условиях микроволнового воздействия ($W = 600$ Вт, $\tau = 10$ мин); 4 – ZnO-ZnAl₂O₄, полученных в условиях микроволнового воздействия ($W = 600$ Вт, $\tau = 15$ мин)



Видно, что образцы ZnO-ZnAl₂O₄-катализаторов, полученных микроволновым твердофазным синтезом, характеризуются относительно высокой поверхностной концентрацией центров умеренной кислотности, проявляя более высокую активность в целевой реакции конверсии этанола в дивинил, демонстрируя более длительный период сохранения ее начального значения.

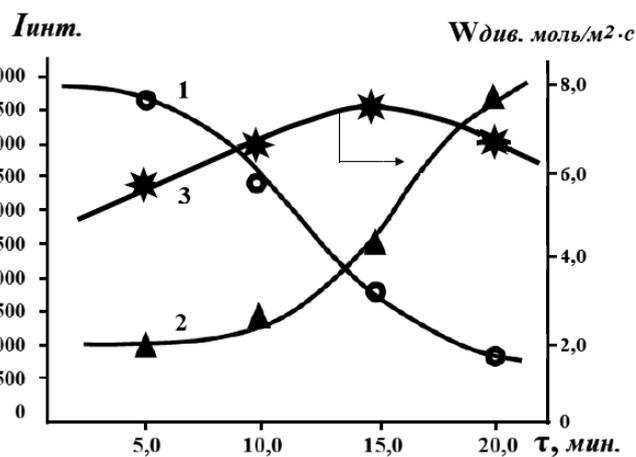
Как следует из данных, приведенных на рис. 6, в случае катализаторов, полученных в условиях микроволнового синтеза, скорость образования дивинила в значительной степени зависит от времени экспозиции прекурсоров (ZnO + γ -Al₂O₃) в резонаторе СВЧ-печи. При этом, как это вытекает из результатов РФА анализа образцов, в их составе имеет место изменение соотношения фаз оксида цинка и оксида алюминия, сопровождающееся образованием фазы алюмината цинка.

Характер динамики изменения интегральной интенсивности рефлексов фаз ZnO и ZnAl₂O₄ при варьировании длительности микроволновой обработки катализаторов и экстремальная зависимость от этого параметра скорости образования дивинила дают основание полагать, что время воздействия излучения 15 мин, при мощности 600 Вт являются условиями, в которых реализуется оптимальный с точки зрения проявляемой активности фазовый состав образцов.

Резюмируя совокупность обсуждаемых в данной работе результатов микроволнового твердофазного синтеза и активности Zn-Al-оксидных катализаторов одностадийного процесса конверсии этанола в 1,3-бутадиен, следует отметить наличие бифункциональной природы проявляемой ими активности. Обнаруженный эффект заключается в сочетании дегидрирующей функции, определяемой присутствием фазы оксида цинка, и дегидратирующей функции, привносимой в суммарный механизм реакции фазой алюмоцинковой шпинели, характеризующейся поверхностными кислотными центрами средней силы. Оптимальное соотношение дегидрирующего и дегидратирующего компонентов активной массы Zn-Al-катализаторов реализуется варьированием условий их микроволновой термической

Рис. 6

Зависимость интегральной интенсивности рефлексов фазы ZnO – 1, фазы ZnAl₂O₄ – 2, и скорости образования дивинила ($W_{\text{див.}}$) от времени экспозиции образцов Zn-Al-катализаторов в резонаторе печи при мощности микроволнового излучения 600 Вт. Исходное соотношение компонентов в образцах ZnO: Al₂O₃ = 25:75% масс. Условия реакции: объемная скорость подачи этанола 3,2 ч⁻¹, температура 410°C



обработки. При этом достигается максимальное в существенных условиях эксперимента значение скорости образования дивинила, превышающее аналогичный показатель в присутствии катализаторов нанесенного типа, прошедших традиционную термическую обработку.

Выводы

На базе прекурсоров – промышленных образцов оксида цинка и γ -оксида алюминия осуществлен микроволновый твердофазный синтез Zn-Al-оксидных катализаторов одностадийного процесса конверсии этанола в 1,3-бутадиен. Продемонстрирована возможность направленного влияния параметров микроволнового излучения на фазовый состав, морфологию и кислотные свойства поверхности образцов и установлена корреляция скорости образования дивинила с соотношением фаз оксида цинка и цинк-алюминиевой шпинели в активной массе образцов.

Показано, что в отличие от потенциальных катализаторов конверсии этанола в дивинил, полученных методом пропитки носителя (γ -Al₂O₃) нитратом цинка – Zn(NO₃)₂·nH₂O, с последующей традиционной термической обработкой, образцы, синтезированные в условиях микроволнового термического воздействия, характеризуются оптимальным с точки зрения активности соотношением дегидрирующих и дегидратирующих функций.

Полученные по предложенному методу Zn-Al-оксидные катализаторы конверсии этанола в дивинил характеризуются также преимущественным содержанием центров умеренной кислотности, что не снижает их дегидратирующей активности и увеличивает за счет снижения интенсивности зауглероживания поверхности срок их безрегенерационной эксплуатации.

Предложенный твердофазный способ получения катализаторов конверсии этанола в дивинил выгодно отличается с точки зрения экологии окружающей среды, так как исключает использование в качестве прекурсора нитрата цинка, разлагающегося при термической обработке с выделением токсичных оксидов азота.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лунин В.В., Локтева Е.С., Голубина Е.В. Химия в интересах устойчивого развития – зеленая химия. М.: Изд-во МГУ, 2007. 117 с.
2. Алферова Н.А., Минакова А.М., Аверина Ю.М., Меньшиков В.В. Зеленая химия и тенденция ее развития. // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 21. № 15. С. 84–85.
3. Третьяков В.Ф. Биоэтанол-стратегия развития топливного и нефтехимического комплекса // Хим. техника. 2008. № 1. С. 8–12.
4. Schulz J., Bandermann F. Conversion of ethanol over Zeolite H-ZSM-5. Chem. Eng. Technol. 1994. V. 17. P. 179–186.
5. Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М., Илолов А.М. и др. Иницированное превращение этанола в дивинил по реакции Лебедева // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 3. С. 195–206.
6. Третьяков В.Ф., Макаревич Ю.И., Тальшинский Р.М. и др. Каталитические превращения биоэтанола: обзор. // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 4. С. 5–22.
7. Лебедев С.В. Жизнь и труды. ОНТИ НКТП СССР. Л.: ОНТИ НКТП СССР, 1938. 878 с.
8. Фертман Г.И. Научная деятельность С.В. Лебедева // Спиртовая промышленность. 1938. № 5. С. 5–7.
9. Лебедев С.В. Избранные работы по органической химии: сб. науч. тр. Л.: Изд-во АН СССР, 1958. 668 с.
10. Gruver V., Sun A., Fripiat J.J. // Catalytic properties aluminated sepiolite in ethanol conversion. // Catalysis Letters, T.34. 1995. P.359–364.
11. Горин Ю.А. Исследования С.В. Лебедева в области синтеза дивинила из этилового спирта и их дальнейшее развитие. М.: Изд-во АН СССР, 1954. С. 213–234.
12. Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М., Третьяков К.В. и др. Конверсия биоэтанола в ароматические углеводороды на наноструктурированных цеолит-содержащих катализаторах // Нанотехнологии. Наука и производство. 2012. № 3(18). С. 22–65.
13. Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М., Илолов А.М. и др. // Процесс получения дивинила из этанола, катализируемый наноструктурной ZnO/ γ -Al₂O₃ системой // Нанотехнологии. Наука и производство. 2012. № 2(17). С. 31–48.
14. Ryuichiro Ohnishi, Takao Akimoto, Kozo Tanabe. Pronounced catalytic activity and selectivity of MgO-SiO₂-Na₂O for synthesis of buta-1,3-diene from ethanol. // Chem. Soc. Chem. Commun. 1985, pp.1613–1614.
15. Tret'yakov V.F., Makarfi Yu I., Tret'yakov K.V., Frantsuzova N.A., Talyshinsky R.M. The Catalytic Conversion of Bioethanol to Hydrocarbo Fuel: A Review and Study. Catalysis in Industry. 2010. V. 2. № 4, pp. 402–420.
16. Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М., Илолов А.М., Французова Н.А. Научные и практические аспекты производства дивинила из биоэтанола // Авто-газозаправочный комплекс + альтернативное топливо. 2012. № 8 (68). С. 16–27.
17. Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М. Синтез пористого Al/Al₂O₃-носителя для катализаторов реакций, стимулируемых электромагнитным излучением СВЧ-диапазона // Нанотехнологии: наука и производство. 2012. № 1(10). С. 5–10.
18. Litvishkov Yu.N., Tret'yakov V.F., Talyshinskii R.M. et al. Synthesizing a Porous Al/Al₂O₃ Catalyst Support under Super-High Frequency Electromagnetic Radiation. Catalysis in Industry. 2013. V. 5. No 2, pp. 175–180.
19. Третьяков В.Ф., Чан Тхи Куинь Ныи, Тальшинский Р.М. и др. Иницирование процесса конверсии биоэтанола пероксидом водорода // Нефтегазо-Химия. 2013. № 2. С. 20–24.
20. Илолов А.М., Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М. Превращение этанола в дивинил на катализаторах ЦАК-16 и К-64 // Автогазозаправочный комплекс + альтернативное топливо. 2014. Т. 93. № 12. С. 3–12.
21. Ezinkwo G.O., Tret'yakov V.F., Talyshinsky R.M., Ilolov A.M., Mutombo T.A. Creation of a continuous process for bio-ethanol to butadiene conversion via the use of a process initiator // Catalysis Communications. 2014. V. 43. No 5, pp. 207–212.
22. Литвишков Ю.Н., Зульфугарова С.М., Эфендиев М.Р. и др. Исследование некоторых характеристических параметров носителей гетерогенных катализаторов при воздействии электромагнитного излучения СВЧ-диапазона // Kimya Problemleri (Chem. Problems). 2014. № 2. С. 126–132.
23. Зульфугарова С.М., Аскеров А.Г., Гасангулиева Н.М. и др. Исследования поверхностной кислотности гетерогенных катализаторов термодесорбцией аммиака под воздействием электромагнитного СВЧ-излучения // Нефтегазо-химия. 2017. № 1. С. 54–58.
24. Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М., Илолов А.М. и др. Процесс получения дивинила из этанола, катализируемый наноструктурой ZnO/ γ -Al₂O₃-системой // Нанотехнологии, наука и производство. 2012. № 2 (17). С. 31–48.
25. Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М., Третьяков К.В. и др. Влияние нанодисперсности фазовой структуры гетерогенных катализаторов на кинетические факторы реакций // Нефтепереработка и нефтехимия. 2011. № 12. С. 44–46.
26. Максимов А.Л., Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М. Химия и динамика коксования поверхности в процессе гетерогенно-каталитического превращения этанола и ДМЭ // НефтегазоХимия. 2019. № 3–4. С. 53–60.
27. Максимов А.Л., Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М. Обнаружение множественности стационарных состояний в процессе превращения диметилового эфира, катализируемого композицией ZnO/ γ -Al₂O₃. Влияние кокса и пероксида водорода // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 4. С. 488–500.

REFERENCES

1. Lunin V.V., Lokteva YE.S., Golubina YE.V. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya – zelenaya khimiya* [Chemistry for sustainable development – green chemistry]. Moscow, MGU Publ., 2007. 117 p.
2. Alferova N.A., Minakova A.M., Averina YU.M., Men'shikov V.V. Green chemistry and its development trend. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2017, vol. 21, no. 15, pp. 84–85 (In Russian).
3. Tret'yakov V.F. Bioethanol-strategy for the development of the fuel and petrochemical complex. *Khim. tekhnika*, 2008, no. 1, pp. 8–12 (In Russian).
4. Schulz J., Bandermann F. Conversion of ethanol over Zeolite H-ZSM-5. *Chem. Eng. Technol.*, 1994, vol. 17, pp. 179–186.
5. Tret'yakov V.F., Talyshinskiy R.M., Ilolov A.M., Maksimov A.L., Khadzhiyev S.N. Initiated conversion of ethanol into divinyl by the Lebedev reaction. *Neftekhimiya*, 2014, vol. 54, no. 3, pp. 195–206 (In Russian).
6. Tret'yakov V.F., Makarfi YU.I., Talyshinskiy R.M., Frantsuzova N.A., Tret'yakov K.V. Catalytic transformations of bioethanol. Review. *Vestnik MITKHT*, 2010, vol. 5, no. 4, pp. 5–22 (In Russian).
7. Lebedev S.V. *Zhizn' i trudy. ONTI NKTP SSSR* [Life and works. ONTI NKTP USSR]. Leningrad, ONTI NKTP SSSR Publ., 1938. 878 p.
8. Fertman G.I. Scientific activity of S.V. Lebedev. *Spirtovaya promyshlennost'*, 1938, no. 5, pp. 5–7 (In Russian).
9. Lebedev S.V. *Izbrannyye raboty po organicheskoy khimii: sbornik nauchnykh trudov* [Selected works on organic chemistry: collection of scientific papers]. Leningrad, AN SSSR Publ., 1958. 668 p.
10. Gruver V., Sun A., Fripiat J.J. Catalytic properties aluminated sepiolite in ethanol conversion. *Catalysis Letters*, 1995, vol. 34, pp. 359–364.
11. Gorin YU.A. *Issledovaniya S.V. Lebedeva v oblasti sinteza divinila iz etilovogo spirta i ikh dal'neyshey razvitiye* [Research by S.V. Lebedev in the field of synthesis of divinyl from ethyl alcohol and their further development]. Moscow, AN SSSR Publ., 1954. pp. 213–234.
12. Tret'yakov V.F., Talyshinskiy R.M., Tret'yakov K.V., Ilolov A.M., Frantsuzova N.A. Conversion of bioethanol into aromatic hydrocarbons on nanostructured zeolite-containing catalysts. *Nanotekhnologii. Nauka i proizvodstvo*, 2012, no. 3(18), pp. 22–65 (In Russian).
13. Tret'yakov V.F., Talyshinskiy R.M., Ilolov A.M. The process of producing divinyl from ethanol, catalyzed by a nanostructured ZnO/ γ -Al₂O₃ system. *Nanotekhnologii. Nauka i proizvodstvo*, 2012, no. 2(17), pp. 31–48 (In Russian).
14. Ryuichiro Ohnishi, Takao Akimoto, Kozo Tanabe. Pronounced catalytic activity and selectivity of MgO-SiO₂-Na₂O for synthesis of buta-1,3-diene from ethanol. *Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1985, pp.1613–1614.
15. Tret'yakov V.F., Makarfi YU. I., Tret'yakov K.V., Frantsuzova N.A., Talyshinsky R.M. The catalytic conversion of bioethanol to hydrocarbo fuel: a review and study. *Catalysis in Industry*, 2010, vol. 2, no. 4, pp. 402–420.
16. Tret'yakov V.F., Talyshinskiy R.M., Ilolov A.M., Frantsuzova N.A. Scientific and practical aspects of divinyl production from bioethanol. *Autogazozapravochnyy kompleks + alternativnoye toplivo*, 2012, no. 8 (68), pp. 16–27 (In Russian).

17. Litvishkov YU.N., Tret'yakov V.F., Talyshinskiy R.M. Synthesis of porous Al/Al₂O₃ - a carrier for catalysts of reactions stimulated by electromagnetic radiation in the microwave range. *Nanotekhnologii: nauka i proizvodstvo*, 2012, no. 1(10), pp. 5–10 (In Russian).
18. Litvishkov YU.N., Tret'yakov V.F., Talyshinskiy R.M. Synthesizing a porous Al/Al₂O₃ catalyst support under super-high frequency electromagnetic radiation. *Catalysis in Industry*, 2013, vol. 5, no 2, pp. 175–180.
19. Tret'yakov V.F., Chan Tkhi Kuin' N'y, Talyshinskiy R.M. Initiation of the bioethanol conversion process with hydrogen peroxide. *NefteGazoKhimiya*, 2013, no. 2, pp. 20–24 (In Russian).
20. Ilolov A.M., Tret'yakov V.F., Talyshinskiy R.M. Conversion of ethanol into divinyl using catalysts TsAK-16 and K-64. *AvtoGazoZapravochnyy Kompleks plyus Alternativnoye toplivo*, 2014, vol. 93, no. 12, pp. 3–12 (In Russian).
21. Ezinkwo G.O., Tret'yakov V.F., Talyshinskiy R.M., Ilolov A.M., Mutombo T.A. Creation of a continuous process for bio-ethanol to butadiene conversion via the use of a process initiator. *Catalysis Communications*, 2014, vol. 43, no 5, pp. 207–212.
22. Litvishkov YU.N., Zul'fugarova S.M., Efendiyev M.R. Study of some characteristic parameters of heterogeneous catalyst supports under the influence of electromagnetic radiation in the microwave range. *Kimya Problemleri*, 2014, no. 2, pp. 126–132 (In Russian).
23. Zul'fugarova S.M., Askerov A.G., Gasanguliyeva N.M. Studies of the surface acidity of heterogeneous catalysts by thermal desorption of ammonia under the influence of electromagnetic microwave radiation. *NefteGazoKhimiya*, 2017, no. 1, pp. 54–58 (In Russian).
24. Tret'yakov V.F., Talyshinskiy R.M., Ilolov A.M. The process of producing divinyl from ethanol, catalyzed by the nanostructure of ZnO/γ-Al₂O₃ system. *Nanotekhnologii, nauka i proizvodstvo*, 2012, no. 2 (17), pp. 31–48 (In Russian).
25. Tret'yakov V.F., Talyshinskiy R.M., Tret'yakov K.V. The influence of nanodispersity of the phase structure of heterogeneous catalysts on the kinetic factors of reactions. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 2011, no. 12, pp. 44–46 (In Russian).
26. Maksimov A.L., Tret'yakov V.F., Talyshinskiy R.M. Chemistry and dynamics of surface coking during the heterogeneous catalytic transformation of ethanol and DME. *NefteGazoKhimiya*, 2019, no. 3–4, pp. 53–60 (In Russian).
27. Maksimov A.L., Tret'yakov V.F., Talyshinskiy R.M. Detection of a multiplicity of stationary states during the conversion of dimethyl ether catalyzed by the ZnO/γ-Al₂O₃ composition. Effect of coke and hydrogen peroxide. *Neftekhimiya*, 2020, vol. 60, no. 4, pp. 488–500 (In Russian).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ / INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Максимов Антон Львович, д.х.н., проф., член-корреспондент РАН, директор, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук.

Дементьев Константин Игоревич, к.х.н., замдиректора, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук.

Тальшинский Рашид Мусаевич, д.х.н., в.н.с., Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук.

Литвишков Юрий Николаевич, д.х.н., проф., член-корреспондент НАНА, научный консультант, Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана (НАНА).

Anton L. Maksimov, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Corresponding Member RAS, Director, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences.

Konstantin I. Dementyev, Cand. Sci. (Chem.), Deputy Director, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences.

Rashid M. Talyshinskiy, Dr. Sci. (Chem.), Leading Researcher, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences.

Yuriy N. Litvishkov, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Corresponding Member National Academy of Sciences of Azerbaijan (NASA).

