

УДК 544.47:544.344: 544.362

## Влияние кислотности цеолитов Ca,H-BEA на их каталитические свойства в процессе получения диметилового эфира из метанола

Ю. Н. Кочкин, Н. В. Власенко, Н. В. Касьян, А. В. Швец

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: yukochkin@gmail.com

*Показано, что цеолиты Ca,H-BEA являются активными и высокоселективными катализаторами дегидратации метанола. Установлено, что каталитическая активность цеолитов в синтезе диметилового эфира определяется соотношением концентраций слабо- и среднекислотных центров. Наибольшей производительностью характеризуются цеолиты с соотношением слабо- и среднекислотных центров, близким к 1,5.*

**Ключевые слова:** метанол, дегидратация, диметиловый эфир, цеолиты, кислотные центры.

Диметиловый эфир (ДМЭ) является одним из наиболее перспективных топлив для использования в дизельных двигателях вследствие его превосходных эксплуатационных характеристик [1]. Использование ДМЭ вместо дизельного топлива позволяет значительно снизить содержание  $\text{NO}_x$  и CO в продуктах сгорания даже без применения дополнительной каталитической очистки выхлопных газов. ДМЭ легко применять и транспортировать с использованием существующей инфраструктуры, предназначенной для сжиженных газов [2]. Кроме этого, ДМЭ является экологически безопасным продуктом при применении его в аэрозольных баллончиках и охлаждающих системах вместо фреонов [3]. Он также может быть одним из источников при получении водорода путем термического или парового риформинга [4].

Промышленное производство диметилового эфира базируется на реакции дегидратации метанола:



$$\Delta H_{298}^0 = -23,4 \text{ кДж/моль.}$$

Процесс проводят при температурах 250—400 °С и давлениях до 18 бар с использованием кислотных катализаторов, таких как  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [5—7],  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [8], цеолит H-ZSM-5 [9] и фосфат алюминия [10]. Нанопористые цеолиты, такие как H-ZSM-5, превосходят по активности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Однако их высокая кислотность приводит к быстрой дезактивации

вследствие образования коксовых отложений [11]. Наличие сильных кислотных центров ведет к образованию побочных продуктов при температурах  $\geq 270$  °С, что снижает селективность процесса синтеза ДМЭ [12]. Установлено, что селективное отравление сильнокислотных центров цеолита H-ZSM-5 катионами Na [13] или Ti [14] приводит к увеличению селективности по ДМЭ.

Следовательно, важным шагом в увеличении селективности процесса синтеза ДМЭ является модификация кислотных свойств катализаторов. Оптимизация спектра кислотности достигается путем введения в структуру цеолитов катионов металлов [15]. Это приводит к устранению сильнокислотных центров и возрастанию концентрации слабокислотных за счет трансформации сильнокислотных центров в слабокислотные.

Особый интерес для синтеза ДМЭ могут представлять цеолиты структуры бета (BEA), характеризующиеся наличием каналов размером 0,55×0,55 и 0,76×0,64 нм, что обеспечивает доступность активных центров для реагентов и хорошие массообменные характеристики. Наши предыдущие исследования показали [16], что такие материалы характеризуются высокой активностью относительно синтеза этил-*трет*-бутилового эфира, что дает основания надеяться на их эффективное применение и в процессе синтеза диметилового эфира.

Целью настоящей работы является выяснение влияния содержания катиона  $\text{Ca}^{2+}$  на кислотные и каталитические характеристики цеолитов бета в

Таблица 1

## Состав цеолитов Ca,H-BEA

Содержание элементов (в элементарной ячейке*)	% обменной емкости				
	10	20	30	50	100
Ca	0,15 ± 0,02	0,29 ± 0,02	0,52 ± 0,03	0,60 ± 0,03	0,78 ± 0,03
Al	4,05 ± 0,05	4,05 ± 0,05	4,05 ± 0,05	4,05 ± 0,05	4,05 ± 0,05
Ca/Al	0,04	0,07	0,13	0,15	0,19

\* Элементарная ячейка  $(\text{H}+\text{Li}+\text{Ca})_{4,05}\text{Al}_{4,05}\text{Si}_{59,95}\text{O}_{128}$ .

процессе синтеза диметилового эфира. Объектами исследования были образцы катион-декаатионированной формы цеолита BEA (Ca,H-BEA) с различным содержанием кальция (соотношение Ca/Al = 0,04÷0,19), приготовленные на основе цеолита H-BEA.

### Экспериментальная часть

Образцы готовили на основе цеолита H-BEA с Si/Al = 15, приготовленного темплатным синтезом, как описано в работе [16]. Кальциевую форму цеолита готовили путем обратного ионного обмена с раствором хлорида кальция, содержащим различные количества  $\text{Ca}^{2+}$  (из расчета 10—100 % от суммарной ионообменной емкости). Маркировка полученных образцов соответствует соотношению Ca/Al в составе цеолитов. Содержание алюминия и кальция определяли методом обратного комплексометрического титрования [17], относительная ошибка определения <2 %. Состав изученных образцов и соотношение Ca/Al представлены в табл. 1.

Фазовый состав и кристалличность полученных образцов контролировали методом порошковой рентгеновской дифракции. Дифрактограммы регистрировали в диапазоне  $2\theta$  5°—50° со скоростью сканирования 2 град/мин на дифрактометре «D8 ADVANCE» («Bruker AXS GmbH») в геометрии Брэгга — Брентано с использованием излучения  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,1542$  нм, 40 кВ, 20 мА). Определение фазового состава проводили путем сопоставления положений и интенсивностей дифракционных пиков с данными картотеки JCPDS-ICDD 1997 [18].

Кислотные характеристики образцов изучали методом квазиравновесной термодесорбции аммиака [19]. Эксперименты проводили в вакуумной термобарометрической установке с весами Мак-Бэна в интервале температур 50—500 °С. Концентрации кислотных центров различных типов определяли по величинам сорбции аммиака в соответствующих температурных интервалах. Суммарная концентра-

ция кислотных центров определялась по количеству аммиака, адсорбированного на образце при 50 °С.

Каталитические характеристики образцов изучали при давлении 1,0 МПа в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора объемом 1 см<sup>3</sup> и размером частиц 1—2 мм. Объемная скорость метанола 1 ч<sup>-1</sup>; газ-носитель гелий. Температурный интервал исследований 170—270 °С. Анализ продуктов реакции осуществляли при помощи газового хроматографа «Агат» (детектор по теплопроводности; колонка длиной 2 м с внутренним диаметром 3 мм, насадка Chromaton N-AW з 10 % Carbowax 600; температура испарителя и детектора 100 °С, колонки 80 °С; газ-носитель гелий, скорость потока 60 см<sup>3</sup>/мин).

### Результаты и обсуждение

Рентгенограммы всех изученных образцов, включая исходный (без кальция), идентичны, что указывает на неизменность структуры цеолита при введении ионов кальция.

Спектры кислотности образцов Ca,H-BEA (рис. 1) включают три типа кислотных центров — слабые (*w*), средние (*m*) и сильные (*s*). Десорбция аммиака с них происходит в интервалах температур 50—150, 150—250 и 250—450 °С соответственно.

С ростом содержания кальция в составе цеолитов суммарная концентрация кислотных центров возрастает, при этом концентрация слабокислотных центров имеет тенденцию к увеличению. Концентрация *m*- и *s*-центров изменяется немонотонно. Таким образом, увеличение суммарной кислотности образцов происходит за счет возрастания слабокислотной составляющей спектра, как и предполагалось при постановке задачи исследования.

В соответствии с литературными данными [20] сильнокислотные центры можно соотнести с льюисовскими центрами, представляющими собой трехкоординированные атомы алюминия, а центры средней силы — с классическими брэнстедовскими

Таблица 2

Каталитические характеристики цеолитов Ca,H-BEA в процессе синтеза ДМЭ

Характеристика	T, °C	Катализатор					
		Ca,H-BEA-0	Ca,H-BEA-0,04	Ca,H-BEA-0,07	Ca,H-BEA-0,13	Ca,H-BEA-0,15	Ca,H-BEA-0,19
Конверсия метанола, %	170	18,1	—	—	—	—	—
	190	25,3	13,9	23,5	26,8	14,5	11,9
	210	33,7	30,3	35,8	47,5	39,9	29,1
	230	36,5	37,7	55,3	54,1	57,4	40,1
	250	36,3	41,3	63,8	58,2	67,6	46,3
	270	—	39,3	69,3	58,9	70,1	46,9
Производительность по ДМЭ, г·10 <sup>6</sup> , моль ДМЭ/(г·с)	170	1,5	—	—	—	—	—
	190	2,1	1,1	1,4	4,4	2,1	1,7
	210	2,6	3,4	3,2	7,1	6,1	4,4
	230	2,9	3,9	6,9	8,0	9,3	5,9
	250	2,8	3,6	9,3	7,7	9,0	6,8
	270	—	3,5	8,2	7,0	8,6	6,2

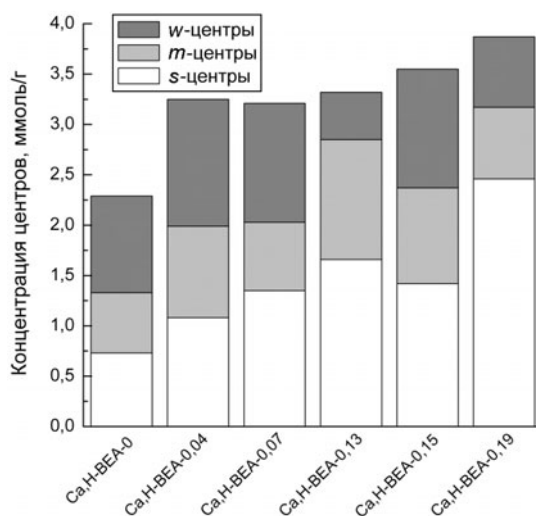


Рис. 1. Спектры кислотности цеолитов Ca,H-BEA с различным содержанием кальция.

кислотными центрами — мостиковыми гидроксильными группами Si(OH)Al. Низкотемпературный участок термодесорбционной кривой (область слабокислотных центров), по-видимому, можно соотнести с областью интернальных силанольных групп цеолита, обладающих, по данным некоторых исследователей [21—24], слабыми кислотными свойствами, в отличие от неокислотных силанольных групп, локализованных на внешней поверхности. В

эту же составляющую спектра кислотности вносит вклад кальция, о чем свидетельствует возрастание концентрации слабокислотных центров при увеличении его содержания.

В табл. 2 приведены данные о конверсии метанола и производительности катализаторов Ca,H-BEA по диметиловому эфиру.

Все изученные образцы проявили активность в процессе синтеза диметилового эфира. Конверсия метанола в исследованном интервале температур (170—270 °C) достигает 70 % (образцы Ca,H-BEA-0,07 и Ca,H-BEA-0,15). При этом единственным продуктом превращения метанола является диметиловый эфир. Таким образом, катализаторы Ca,H-BEA характеризуются 100 %-ной селективностью относительно образования ДМЭ.

Максимум производительности всех образцов, за исключением Ca,H-BEA-0,07 и Ca,H-BEA-0,19, достигается при 230 °C. При этом с ростом содержания кальция до Ca/Al = 0,15 производительность катализаторов возрастает. Для Ca,H-BEA-0,19 и Ca,H-BEA-0,07 температура максимума производительности составляет 250 °C.

Ранее мы установили, что при адсорбции спиртов (этанол) на природных цеолитах образуются адсорбированные комплексы двух видов: слабосвязанные ( $E_{\text{ЕЮН}} = 54—60$  кДж/моль) и прочносвязанные ( $E_{\text{ЕЮН}} = 84—90$  кДж/моль) [18]. С учетом данных [25] можно предположить, что они представляют

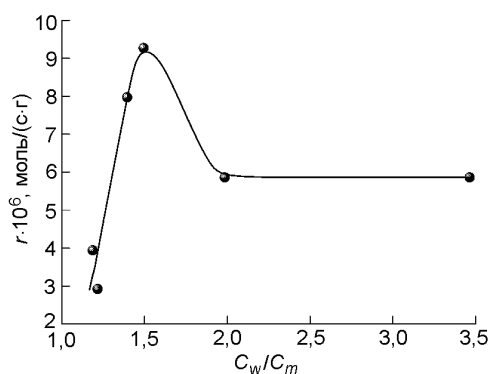
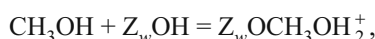


Рис. 2. Зависимость производительности катализаторов Ca,H-BEA при 230 °С от соотношения слабо- и среднекислотных центров.

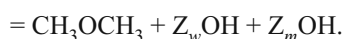
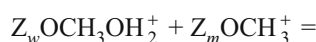
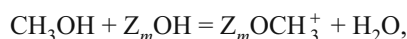
собой комплексы  $[ROH_2]^+$ , образующиеся при мягкой активации спирта на слабокислотных центрах, и комплексы  $[R]^+$ , образующиеся на сильнокислотных центрах с отщеплением воды. Обнаружена корреляция концентрации слабосвязанного этанола и концентрации слабокислотных центров, что позволило сделать вывод о том, что комплексы состава  $ZOROH_2^+$  образуются при участии именно этих центров. В то же время скорость процесса образования диэтилового эфира коррелировала с суммарной концентрацией адсорбированного этанола.

Исходя из этого, можно предположить, что реакция дегидратации метанола протекает путем взаимодействия адсорбированных метоксильных и метильных комплексов на поверхности цеолита с образованием простого эфира. В таком случае процесс можно представить в виде следующей схемы:

на слабокислотном бренstedовском  $w$ -центре



на среднекислотном бренstedовском  $m$ -центре



Учитывая приведенную выше идентификацию кислотных центров по их силе в соответствии с работой [20], можно предположить, что важную роль в формировании активности цеолитов относительно синтеза диметилового эфира будет играть соотношение и слабо-, и среднекислотных центров катализаторов.

Как видно из рис. 2, наибольшей производительностью по ДМЭ характеризуются образцы с соотношением концентраций слабо- и среднекислотных центров ( $w$ - и  $m$ -центров) около 1,5. Наибольшее влияние соотношения  $C_w/C_m$  наблюдается на участке от 1,2 до 2. При  $C_w/C_m > 2$  производительность выходит на постоянное значение.

Таким образом, результаты настоящей работы свидетельствуют о том, что цеолиты Ca,H-BEA являются активными и высокоселективными (100 %) катализаторами получения диметилового эфира путем дегидратации метанола, что обусловлено спектром их кислотности, который характеризуется достаточной концентрацией центров небольшой силы, необходимых для мягкой активации метанола, предположительно, с образованием комплексов  $Z_wOCH_3OH_2^+$ . Образование ДМЭ, по-видимому, происходит при взаимодействии этих комплексов с  $Z_mOCH_3^+$ , адсорбированных на бренstedовских центрах большей силы (среднекислотных). При этом наибольшая производительность катализаторов достигается при 1,5-кратном избытке слабокислотных центров.

## Литература

1. Arcoumanis C., Bae C., Crookes R. et al. // Fuel. — 2008. — **87**. — P. 1014—1030.
2. Cai G., Liu Z., Shi R. et al. // Appl. Catal. A. — 1995. — **125**. — P. 29—38.
3. Kim J. K., Park M. J., Kim S. J. et al. // Ibid. — 2004. — **264**. — P. 37—41.
4. Faungnawakij K., Tanaka Y., Shimoda N. et al. // Appl. Catal. B. — 2007. — **74**. — P. 144—151.
5. Yaripour F., Baghaei F., Schmidt I. et al. // Catal. Commun. — 2005. — **6**. — P. 147—152.
6. Keshavarz A. R., Rezaei M., Yaripour F. // J. Nat. Gas Chem. — 2011. — **20**. — P. 334—338.
7. Raoof F., Taghizadeh M., Eliassi A. et al. // Fuel. — 2008. — **87**. — P. 2967—2971.
8. Liu D., Yao C., Zhang J. et al. // Ibid. — 2011. — **90**. — P. 1738—1742.
9. Jiang S., Hwang J.-S., Jin T. et al. // Bull. Korean Chem. Soc. — 2004. — **25**. — P. 185—189.
10. Lertjiamratn K., Praserttham P., Arai M. et al. // Appl. Catal. A. — 2010. — **378**. — P. 119—123.
11. Tokay K. C., Dogu T., Dogu G. // Chem. Eng. J. — 2012. — **184**. — P. 278—285.
12. Xu M., Lunsford J. H., Goodman D. W. et al. // Appl. Catal. A. — 1997. — **149**. — P. 289—301.
13. Naik S. P., Bui V., Ryu T. et al. // Ibid. — 2010. — **381**. — P. 183—160.
14. Jin T., Hwang Y. K., Hong D. Y. et al. // Res. Chem. Intermed. — 2007. — **33**. — P. 501—512.
15. Mao D., Yang W., Xia J. et al. // J. Catal. — 2005. — **230**. — P. 140—149.

16. Власенко Н. В., Кочкин Ю. Н., Швець А. В. и др. // Катализ в пром-сти. — 2008. — № 1. — С. 27—32.
17. Тихонов Н. В. Аналитическая химия алюминия. — М. : Наука, 1971. — С. 63—82.
18. Hammond C. The basics of crystallography and diffraction. — Oxford : Oxford univ. press, 1997. — P. 145.
19. Vlasenko N. V., Kochkin Yu. N., Puziy A. M. // J. Mol. Catal. A. — 2006. — **253**. — P. 192—197.
20. Corma A. // Chem. Rev. — 1995. — **95**. — P. 559—614.
21. Niwa M., Nishikawa Sh., Katada N. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2005. — **82**. — P. 105—112.
22. Armaroli T., Trombetta M., Alejandre A. G. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2000. — **2**. — P. 3341—3348.
23. Trombetta M., Busca G., Storaro L. et al. // Ibid. — 2000. — **2**. — P. 3529—3537.
24. Hoffmann P., Lobo J. A. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2007. — **106**. — P. 122—128.
25. Aronson M. T., Gorte R. J., Farneth W. E. // J. Catal. — 1986. — **98**. — P. 434—443.

Поступила в редакцию 6 октября 2015 г.

### Вплив кислотності цеолітів Ca,H-BEA на їх каталітичні властивості в процесі одержання диметилового ефіру з метанолу

Ю. М. Кочкін, Н. В. Власенко, Н. В. Касьян, О. В. Швець

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: yukochkin@gmail.com

*Показано, що цеоліти Ca,H-BEA є активними й високоселективними каталізаторами дегідратації метанолу. Встановлено, що каталітична активність цеолітів у синтезі диметилового ефіру визначається співвідношенням концентрацій слабо- та середньокислотних центрів. Найбільшою продуктивністю характеризуються цеоліти зі співвідношенням слабо- і середньокислотних центрів, близьким до 1,5.*

**Ключові слова:** метанол, дегідратація, диметиловий ефір, цеоліти, кислотні центри.

### Effect of Acidity of Ca,H-BEA Zeolites on Their Catalytic Properties in Dimethyl Ether Formation from Methanol

Yu. N. Kochkin, N. V. Vlasenko, N. V. Kasian, O. V. Shvets

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: yukochkin@gmail.com

*It is shown that Ca,H-BEA zeolites are active and highly selective catalysts for methanol dehydration. Catalytic activity of zeolites in dimethyl ether synthesis is defined by the concentration ratio of weak and medium acid sites. Zeolites with weak and medium acid site ratio close to 1.5 are characterized of highest productivity.*

**Key words:** methanol, dehydration, dimethyl ether, zeolites, acid sites.