

УДК 544.478.2

Влияние кислотности катализатора H-ZSM-5/Al₂O₃ на превращение метанола

А. А. Жох, А. И. Трипольский, П. Е. Стрижак

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

Изучено превращение метанола на катализаторе H-ZSM-5/Al₂O₃ с массовым отношением цеолита к оксиду алюминия 1/1. Методом NH₃-ТПД установлено наличие кислотных центров различной силы в исследованном катализаторе. Установлено, что с повышением температуры степень превращения метанола и выход углеводородов возрастают, а выход диметилового эфира проходит через максимум. Полученные результаты объяснены в рамках предложенной кинетической схемы процесса, в соответствии с которой образование диметилового эфира и углеводородов происходит на кислотных центрах различных типов.

Ключевые слова: цеолит H-ZSM-5, метанол, диметиловый эфир, углеводороды.

Синтез углеводородов из метанола на цеолитсодержащих катализаторах перспективен для получения олефинов в промышленных масштабах [1]. В качестве высокоактивного катализатора в этом случае часто используют цеолит H-ZSM-5. Промышленные цеолитсодержащие катализаторы формируют с помощью связующего, например, оксида алюминия [2]. Процесс превращения метанола протекает на кислотных центрах поверхности как цеолита, так и оксида алюминия [3]. Для цеолита H-ZSM-5 и оксида алюминия характерно наличие кислотных центров различной силы и химической природы [4]. Исследованию механизма превращения метанола на таких кислотных центрах посвящено большое число работ.

Для реакции дегидратации метанола с образованием диметилового эфира (ДМЭ) ($2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) предложено несколько механизмов, в соответствии с которыми процесс протекает либо на бренstedовских кислотных центрах, либо на льюисовских кислотных центрах как слабой, так и средней силы [5]. Многочисленными исследованиями также установлено, что льюисовские кислотные центры катализируют образование ДМЭ, в то время как на сильных бренstedовских кислотных центрах имеет место коксообразование [6, 7]. Различные механизмы предложены и для формирования углеводородов из метанола на цеолитных катализаторах. Согласно одному из механизмов при высоких температурах (400—550 °С) олефины образуются путем термодеструкции адсорбированных метоксиль-

ных групп с выделением промежуточных карбеноидных частиц $\text{CH}_2\cdot$, которые конденсируются в олефины [8]. Образование последних в области средних температур (300—400 °С) можно объяснить с позиций илидного или оксониевого механизма конверсии диметилового эфира [9]. При этом вначале из молекулы диметилового эфира и с участием привитой метоксигруппы образуются триметилкоксониевые ионы $(\text{CH}_3)_3\text{O}^+$, которые трансформируются в метилендиметилкоксониевый илид $(\text{CH}_3)_2\text{O}^+-\text{CH}_2-$, связанный с поверхностью.

Ранее нами предложена кинетическая схема превращения метанола на цеолитсодержащем катализаторе с соотношением цеолита H-ZSM-5 к оксиду алюминия 1/1, в соответствии с которой превращение метанола в ДМЭ и олефины проходит по разным маршрутам [10]. Различие маршрутов превращения метанола может быть обусловлено протеканием реакции превращения на кислотных центрах разных типов. Поэтому актуальной задачей является исследование влияния кислотности катализатора на маршрут превращения метанола.

Целью настоящей работы является выяснение путей превращения метанола на цеолитсодержащем катализаторе с отношением цеолита H-ZSM-5 к оксиду алюминия 1/1 и на его отдельных составляющих. Для этого изучена кислотность цеолита H-ZSM-5, оксида алюминия и синтезированного катализатора с отношением цеолита H-ZSM-5 к оксиду алюминия 1/1, а также их активность в реакции превращения

метанола, что позволило предложить новую кинетическую схему процесса.

Экспериментальная часть

Для получения катализатора с массовым соотношением H-ZSM-5/Al₂O₃ = 1/1 (далее по тексту 1/1) в виде гранул использовали гидроксид алюминия, осажденный из раствора Al(NO₃)₃ (10 % мас.) расчетным количеством NaOH при комнатной температуре, и цеолит ZSM-5 (производства ЗАО «Нижегородские Сорбенты», Россия, кремниевое число Si/Al = 35). Al(OH)₃ смешивали с цеолитом в водной суспензии. Из полученной суспензии упаривали воду при температуре 80 °С до тех пор, пока вязкость смеси позволила сформировать экструдаты на фильтре диаметром 2 мм. Экструдаты сушили при 80 °С и прокаливали при 550 °С на протяжении 4 ч. Гранулы оксида алюминия формировали по аналогичной методике. Гранулированный образец цеолита ZSM-5 получен прессованием при усилии 200 кбар в течение 10 мин. Катализаторы активировали путем перевода цеолита ZSM-5 в каталитически активную водородную форму при помощи ионного обмена с 1 М раствором NH₄NO₃ на протяжении 24 ч и прокаливанием при 550 °С в течение 4 ч.

Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на образцах катализаторов получены объемметрическим методом с помощью прибора «Sorptomatic 1990» при температуре кипения жидкого азота 77 К. При этом образцы предварительно дегазировали в потоке гелия при 300 °С на протяжении 5 ч. Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ. Диаметр, общий объем пор и их распределение по размерам рассчитывали по методу ВЖН.

Кислотность катализаторов определяли методом термопрограммированной десорбции аммиака [11]. Зерна катализаторов размером 0,25—0,5 мм в количестве 0,2 г прокаливали в токе азота при температуре 550 °С в течение 1 ч. После остывания образцов до 100 °С их насыщали аммиаком, а затем нагревали со скоростью подъема температуры 20 °С/мин.

Каталитическую активность цеолита, оксида алюминия и смешанного образца изучали в диапазоне температур 140—420 °С проточным методом в кварцевом реакторе длиной 10 см и диаметром 1 см. В качестве газа-носителя использовали аргон, расход потока которого составлял 55 мл/мин. Расход потока метанола варьировали в пределах 3—13 мл/мин путем изменения температуры сатуратора. Навески катализаторов составляли 0,10; 0,18 и 1,0 г для цеолита, катализатора 1/1 и оксида алюминия соответственно. Продукты реакции анализировали с помощью газового хроматографа «CHROM-5» с капиллярной колонкой Hewlett Packard DB-1 с внутренним

диаметром 0,25 мм и длиной 30 м. Среди продуктов реакции в существенных количествах обнаружены ДМЭ и алкены C₂—C₄. Остальные продукты обнаруживались в следовых количествах. Исследования проводили в условиях неполной конверсии метанола. Изучение каталитической активности проводили на гранулах катализаторов, измельченных до размера частиц 0,25—0,5 мм для цеолита и образца 1/1 и 1—2 мм для оксида алюминия. Скорость образования продуктов (r_i) выражали в молях метанола, потраченных на формирование i -го продукта за 1 с на 1 м² катализатора:

$$r_i = \frac{C_i V}{W S_0 \cdot 22400 \cdot 60} \quad (1)$$

где C_i — мольная доля компонента; S_0 — площадь поверхности, м²; W — навеска катализатора, г; V — общая скорость потока, мл/мин. Степень превращения метанола (X , %) рассчитывали по формуле

$$X = \frac{n_{\text{MeOH}}^0 - n_{\text{MeOH}}}{n_{\text{MeOH}}^0} \cdot 100 \quad (2)$$

где n_{MeOH}^0 и n_{MeOH} — количество молей метанола на входе и выходе из реактора соответственно.

Результаты и обсуждение

На рис. 1, а приведены изотермы адсорбции-десорбции азота для цеолита, катализатора H-ZSM-5/Al₂O₃ = 1/1 и оксида алюминия. Изотермы исследованных образцов отвечают IV типу, т. е. характерны для мезопористых материалов с размером пор в диапазоне 2—50 нм, кроме цеолита. Для цеолита наличие петли гистерезиса в области высоких значений относительного давления адсорбата отвечает типу H3 согласно номенклатуре ИЮПАК, в то время как для катализатора 1/1 и оксида алюминия петли гистерезиса отвечают типу H2, что является характерным для материалов на основе металлоксидных ксерогелей [12]. Наличие широкой петли гистерезиса в области высоких значений давления азота свидетельствует о неоднородном характере мезопор, а также наличии микропор, с которыми связаны мезопоры [13].

На рис. 1, б—г приведены данные термопрограммированной десорбции аммиака для цеолита, катализатора 1/1 и оксида алюминия соответственно. Полученные результаты показывают, что для цеолита и катализатора 1/1 характерно наличие двух сложных пиков в диапазоне температур 100—300 и 300—600 °С с максимумами при 220 и 450 °С, в то время как для оксида алюминия наблюдается только

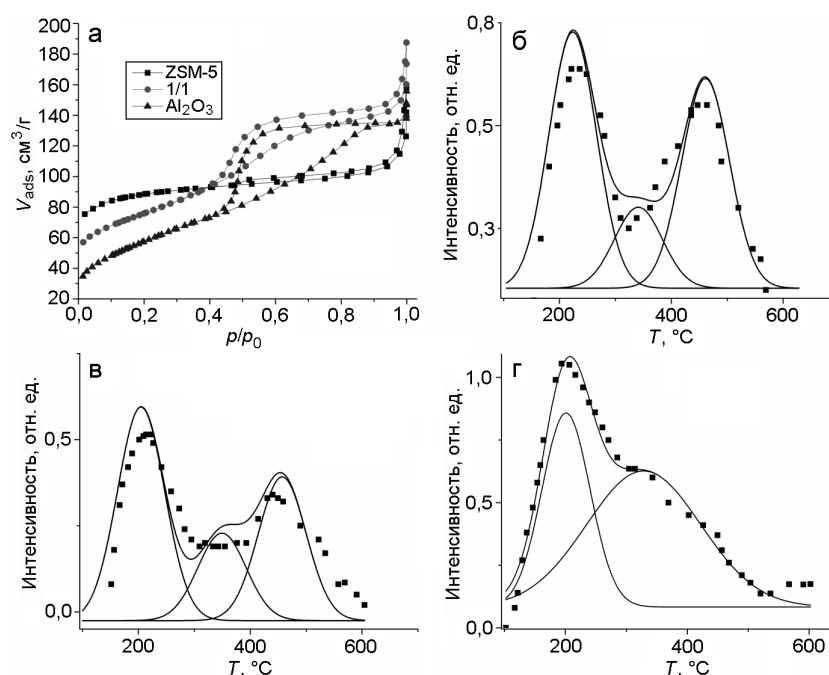


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота (а) и профили термопрограммированной десорбции аммиака для цеолита H-ZSM-5 (б), катализатора на основе цеолита H-ZSM-5 и оксида алюминия с соотношением H-ZSM-5/Al₂O₃ = 1/1 (в) и оксида алюминия (г) (кривые с точками — экспериментальные данные, кривые — теоретические разложения суммы).

один асимметричный пик в диапазоне температур 100—500 °С с максимумом при 200 °С, что хорошо согласуется с литературными данными [3]. Разложением суммы пиков можно установить наличие трех максимумов на полученных профилях ТПДА для цеолита и смешанного катализатора и двух максимумов — для оксида алюминия. В соответствии с известными интерпретациями таких спектров первый максимум отвечает адсорбции аммиака в микропорах исследуемого материала и поэтому не является характеристикой кислотности [11, 14, 15]. Таким образом, второй пик на профиле ТПДА для оксида алюминия можно отнести в основном к льюисовским кислотным центрам средней силы [3]. Два пика на профилях ТПДА для цеолита и синтезированного смешанного образца указывают на наличие кислотных центров различной силы на поверхности, которые обычно соответствуют слабым льюисовским и сильным бренстедовским кислотным центрам [11, 14, 15].

На основании проведенных исследований рассчитаны структурные и кислотные характеристики катализаторов, которые приведены в таблице. Данные, приведенные в таблице, позволяют сделать вывод о том, что образец цеолита имеет наибольшее значение площади поверхности, а оксид алюминия — наименьшее. Согласно представленным данным концентрация кислотных центров в исследуемых образцах изменяется симбатно их удельной поверхности. Наибольшие указанные величины соответствуют

Структурно-сорбционные и кислотные свойства катализаторов

Характеристика	Цеолит H-ZSM-5	Катализатор 1/1	Оксид алюминия
Площадь поверхности БЭТ, м ² /г	335	272	211
Общая кислотность, ммоль/г	0,43	0,22	0,05
Количество кислотных центров средней силы, ммоль/г	0,18	0,10	0,05
Количество сильных кислотных центров, ммоль/г	0,25	0,12	0

цеолиту H-ZSM-5, а наименьшие — оксиду алюминия.

На рис. 2 приведены температурные зависимости выхода углеводородов и диметилового эфира, а также конверсии метанола для цеолита (рис. 2, а), катализатора 1/1 (рис. 2, б) и оксида алюминия (рис. 2, в), которые свидетельствуют о том, что в присутствии цеолита и катализатора 1/1 с повышением температуры выход олефинов, а также конверсия метанола увеличиваются. Выход ДМЭ увеличивается до температуры 280 °С (на цеолите) или

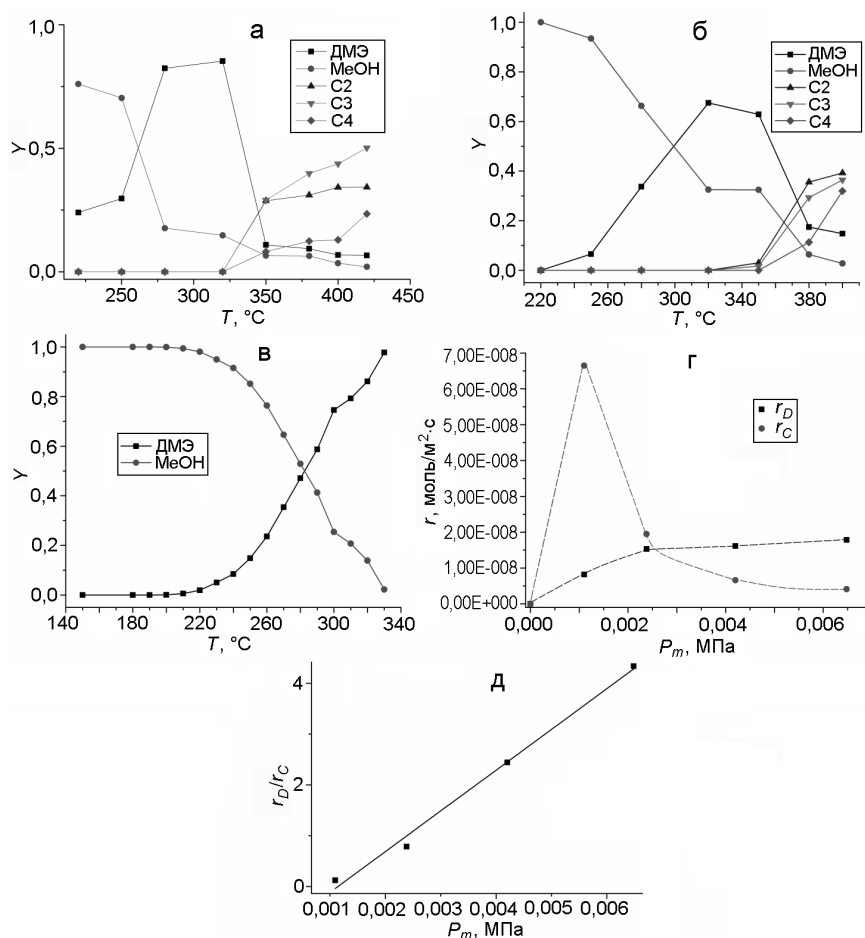


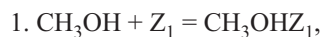
Рис. 2. Температурные зависимости выхода продуктов реакции для цеолита H-ZSM-5 (начальная концентрация метанола 8,3 %) (а), 1/1 (начальная концентрация метанола 19,1 %) (б), оксида алюминия (начальная концентрация метанола 8,3 %) (в), а также зависимость скорости образования диметилового эфира и суммарной скорости образования углеводородов от парциального давления метанола на катализаторе 1/1 при 350 °C (г) и зависимость соотношения между скоростью образования диметилового эфира и суммарной скоростью образования углеводородов от парциального давления метанола при температуре 350 °C на катализаторе 1/1 (д).

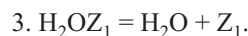
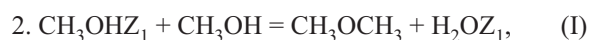
320 °C (на образце 1/1), после чего уменьшается. Для оксида алюминия конверсия метанола монотонно возрастает с повышением температуры, а единственным углеродсодержащим продуктом реакции является ДМЭ.

Ранее нами предложена кинетическая схема процесса превращения метанола на цеолитсодержащем катализаторе в ДМЭ и углеводороды, в соответствии с которой образование ДМЭ и углеводородов протекает по различным маршрутам [10]. Учитывая это, а также то, что единственным продуктом превращения метанола на оксиде алюминия, который имеет только один тип кислотных центров, является исключительно ДМЭ, естественно предположить, что образование ДМЭ происходит только на слабых кислотных центрах, которые имеются на оксиде алюминия и в цеолите, а углеводородов — на сильных кислотных центрах, характерных только для цеолита.

Кинетику процесса исследовали при температуре 350 °C. На рис. 2, г представлена зависимость скорости образования ДМЭ, а также суммарной скорости образования углеводородов от парциального давления метанола на образце 1/1. Из приведенных на рис. 2, г данных можно сделать вывод, что с увеличением парциального давления метанола скорость образования ДМЭ монотонно повышается, в то время как суммарная скорость образования олефинов проходит через максимум. Полученные зависимости согласуются с данными, приведенными в литературе [16].

Исходя из полученных результатов, рассмотрим превращение метанола с учетом наличия двух типов центров, на которых образуются разные продукты. На слабых кислотных центрах (Z_1) возможно образование только ДМЭ:





Этой схеме соответствует следующее кинетическое уравнение образования ДМЭ:

$$r_D = k_2\theta_m^1 P_m = k_2 K_1 P_m^2 \theta_1^0, \quad (3)$$

$$\theta_1^0 = (1 + K_1 P_m + P_{\text{H}_2\text{O}}/K_3)^{-1}$$

где r_D — скорость образования ДМЭ; P_m и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — парциальное давление метанола и воды соответственно; θ_m^1 — степень заполнения слабых кислотных центров адсорбированным метанолом; k_2 , K_1 и K_3 — константы скоростей стадий 2, 1 и 3 схемы (I) соответственно; θ_1^0 — количество свободных слабых кислотных центров.

ДМЭ также образуется путем взаимодействия двух адсорбированных молекул спирта в соответствии со следующей реакцией:

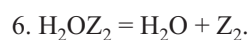
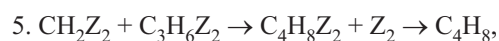
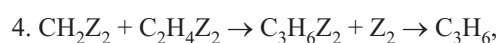
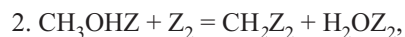
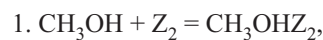


В этом случае образование эфира описывается кинетическим уравнением

$$r_D = k_2(\theta_m^1)^2 = k_2(K_1 P_m \theta_1^0)^2. \quad (4)$$

Уравнения (3) и (4) хорошо согласуются с полученной экспериментальной зависимостью скорости образования ДМЭ от концентрации спирта. Однако полученные результаты не позволяют дискриминировать какое-либо из полученных уравнений скорости образования ДМЭ. Принципиально образование ДМЭ может протекать в соответствии как со стадией 2 схемы (I), так и с уравнением (II), что показано в работе [17].

Образование олефинов на сильных кислотных центрах (Z_2) отвечает следующей кинетической схеме [10]:



Предложенной схеме соответствует следующее кинетическое уравнение, которое описывает скорость образования олефинов:

$$r_C = k_4(\theta_{\text{CH}_2}^2)^2 = k_4 K_1 K_2 P_m (\theta_2^0)^2, \quad (5)$$

$$\theta_2^0 = (1 + K_1 P_m + P_{\text{H}_2\text{O}}/K_6)^{-1}$$

где k_4 и K_6 — константы скоростей стадий 4 и 6 схемы (III) соответственно; $\theta_{\text{CH}_2}^2$ — степень заполнения сильных кислотных центров адсорбированными частицами CH_2 ; θ_2^0 — количество свободных сильных кислотных центров.

Полученные кинетические уравнения для скорости образования диметилового эфира и олефинов позволяют вывести следующие соотношения между скоростями:

для образования эфира в соответствии со стадией 2 схемы (I):

$$\frac{r_D}{r_C} = \frac{k_2}{k_4 K_2} P_m \frac{\theta_1^0}{(\theta_2^0)^2},$$

для образования эфира в соответствии с уравнением (II):

$$\frac{r_D}{r_C} = \frac{k_2 K_1}{k_4 K_2} P_m \frac{(\theta_1^0)^2}{(\theta_2^0)^2}.$$

Исходя из полученных уравнений, отношение r_D/r_C линейно зависит от парциального давления метанола. Теоретически полученная линейная зависимость отношения скоростей образования ДМЭ и углеводородов хорошо согласуется с экспериментальными данными, что следует из данных, приведенных на рис. 2, δ .

Таким образом, на основании исследования каталитической активности цеолитсодержащего катализатора H-ZSM-5/Al₂O₃ = 1/1 показано, что превращение метанола в диметиловый эфир и углеводороды соответствует кинетической схеме, постулирующей механизм образования диметилового эфира и углеводородов, который учитывает конверсию метанола на различных типах активных центров, в отличие от предложенных в литературе кинетических схем [17], согласно которым превращение метанола происходит на одном типе активных центров. Данная кинетическая схема способствует более полному пониманию кинетических особенностей механизма превращения метанола на цеолитсодержащих катали-

заторах, что может послужить для разработки промышленного процесса получения углеводородов, а также диметилового эфира из метанола.

Авторы выражают благодарность В. И. Гриценко, О. З. Диденко за помощь в организации и проведении каталитического эксперимента.

Литература

1. Tian P., Wei Y., Ye M. et al. // ACS Catal. — 2015. — **5**, N 3. — P. 1922—1938.
2. Deutschmann O., Knözinger H., Kochloefl K., Turek T. // Ulmann's encyclopedia of industrial chemistry. — Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2009.
3. Zhang S., Gong Y., Zhang L. et al. // Fuel Process. Technol. — 2015. — **129**. — P. 130—138.
4. Xu M., Lunsford J. H., Goodman D. W., Bhattacharyya A. // Appl. Catal. A. — 1997. — **149**, N 2. — P. 289—301.
5. Jin D., Zhu B., Hou Z. et al. // Fuel. — 2007. — **86**, N 17. — P. 2707—2713.
6. Campelo J. M., Lafont F., Marinas J. M., Ojeda M. // Appl. Catal. A. — 2000. — **192**, N 1. — P. 85—96.
7. Fei J., Hou Z., Zhu B. et al. // Appl. Catal. A. — 2006. — **304**. — P. 49—54.
8. Kolboe S., Dahl I. M. // Stud. Surface Sci. and Catal. — 1995. — **94**. — P. 427—434.
9. Olah G. A., Doggweiler H., Felberg J. D. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 1984. — **106**, N 7. — P. 2143—2149.
10. Жох А. А., Трипольский А. И., Стрижак П. Е. // Теорет. и эксперим. химия. — 2017. — **53**, № 2. — P. 121—127. — [Theor. Exp. Chem. — 2017. — **53**, N 2. — P. 130—137 (Engl. Transl.)].
11. Lónyi F., Valyon J. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2001. — **47**. — P. 293—301.
12. Sing K. S. W., Williams R. T. // Ads. Sci. and Technol. — 2004. — **22**, N 10. — P. 773—782.
13. Lu R., Tangbo H., Wang Q., Xiang S. // J. Natural Gas Chem. — 2003. — **12**, N 1. — P. 56—62.
14. Mentzel U. V., Højholt K. T., Holm M. S. et al. // Appl. Catal. A. — 2012. — **417/418**. — P. 290—297.
15. Shanzhy M., Shvets O. V., Opanasenko M. V. et al. // Adv. Porous Mater. — 2013. — **1**, N 1. — P. 103—113.
16. Aguayo A. T., Mier D., Gayubo A. G. et al. // Ind. and Eng. Chem. Res. — 2010. — **49**, N 24. — P. 12371—12378.
17. Khadzhiev S. N., Magomedova M. V., Peresyupkina E. G. // Petrol. Chem. — 2015. — **55**, N 7. — P. 503—521.

Поступила в редакцию 14 июля 2017 г.

В окончательном варианте 21 июля 2017 г.

Вплив кислотності каталізатора H-ZSM-5/Al₂O₃ на перетворення метанолу

О. О. Жох, А. І. Трипольський, П. Є. Стрижак

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

Вивчено перетворення метанолу на каталізаторі H-ZSM-5/Al₂O₃ з масовим відношенням цеоліту до оксиду алюмінію 1/1. Методом NH₃-ТПД встановлено наявність кислотних центрів різної сили у дослідженому каталізаторі. Встановлено, що з підвищенням температури ступінь конверсії метанолу та вихід вуглеводнів зростають, а вихід диметилового ефіру проходить через максимум. Одержані результати пояснено в рамках запропонованої кінетичної схеми процесу, згідно з якою утворення диметилового ефіру та вуглеводнів відбувається на кислотних центрах різних типів.

Ключові слова: цеоліт H-ZSM-5, метанол, диметиловий ефір, вуглеводні.

Impact of the H-ZSM-5/Al₂O₃ Catalyst Acidity on the Methanol Conversion

A. A. Zhokh, A. I. Trypolskyi, P. E. Strizhak

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

The methanol conversion on H-ZSM-5/Al₂O₃ catalyst with 1/1 zeolite/alumina mass ratio is studied. Using NH₃-TPD method the presence of acid sites of different strength on H-ZSM-5/Al₂O₃ catalyst is investigated. Increasing the reaction temperature leads to increasing the methanol conversion degree and the olefin yield, whereas the dimethyl ether yield passes through the maximum. The process kinetic scheme is proposed which accounts for dimethyl ether and olefin formation on different acid sites.

Key words: zeolite H-ZSM-5, methanol, dimethyl ether, hydrocarbons.