

УДК 544.47 : 544.344 : 549.67

КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЯМОГО ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА

© 2014 г. П.Г. Мусич¹,
Л.Н. Курина¹,
А.В. Восмеригов²

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет

² Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

Введение

Диметиловый эфир (ДМЭ) является важным химическим сырьем для производства таких химических веществ, как диметилсульфат, метилацетат и легкие олефины, а также используется как экологически безопасный пропеллент для аэрозольных баллонов. По физическим свойствам ДМЭ аналогичен сжиженным нефтяным газам и, соответственно, может храниться в тех же условиях, легко транспортируется [1]. ДМЭ может использоваться в качестве замены метанола в производстве легких олефинов. В настоящее время ДМЭ рассматривается учеными разных стран как альтернатива нефти, поскольку считается, что добыча нефти в мире достигла своего пика и ее потребление опережает разработку новых месторождений [2]. Использование ДМЭ в качестве топлива или добавки к топливу улучшает экологические показатели выхлопа дизельных двигателей вследствие высокого содержания кислорода и отсутствия С—С связей в его молекулярной структуре [3].

Масштабное производство ДМЭ является актуальной задачей. В настоящее время ДМЭ производят путем дегидратации метанола на кислотных катализаторах, таких как γ - Al_2O_3 и цеолиты. Метанол синтезируют из синтез-газа на $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах. Промышленный интерес представляет прямое получение ДМЭ из синтез-газа на смешанных катализаторах. Получение диметилового эфира в одну стадию с

использованием бифункциональных катализаторов позволяет значительно увеличить выход диметилового эфира [4, 5].

По экономическим оценкам, стоимость производства ДМЭ путем прямого синтеза составляет около двух третей затрат от производства ДМЭ в процессе дегидратации метанола.

По литературным данным, наиболее распространенными смешанными катализаторами процесса получения диметилового эфира из синтез-газа являются смеси катализаторов синтеза метанола, в частности $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, и кислотных катализаторов дегидратации. Механизм реакции и роль каждого компонента катализатора $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ рассмотрены в работах [6, 7].

Для дегидратации спирта в ДМЭ используются такие кислотные катализаторы, как γ - Al_2O_3 , алюмосиликат и ZSM цеолит. Физико-химические и каталитические свойства γ - Al_2O_3 и $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ исследовались ранее и описаны в работах [8, 9]. Однако исследованные в работе [9] катализаторы показали низкую активность (конверсия СО составила 58 %, а выход целевого продукта 17 %), и процесс проводился при высокой (553 К) температуре.

Синтетические цеолиты находят широкое применение в качестве катализаторов процессов нефтепереработки и нефтехимии (изомеризация, диспропорционирование и алкилирование ароматических углеводородов, крекинг газойлевых фракций, депарафинизация нефтяных фракций, конверсия метанола в углеводороды и др.) [10]. Особое место среди синтетических цеолитов занимают высококремнеземные цеолиты типа HZSM, которые вследствие своих структурных, адсорбционных и кислотно-основных свойств существенно активнее и селективнее цеолитов первого поколения. Каталитические свойства цеолитов связывают с нали-

Мусич П.Г. – мл. науч. сотрудник Национального исследовательского Томского государственного университета. E-mail: mpg@mail.tsu.ru;
mr.mpg@mail.ru

Курина Л.Н. – д-р хим. наук, проф. кафедры физической и коллоидной химии того же университета. Тел.: (3822) 20-04-19.
E-mail: lnkurina@mail.ru

Восмеригов А.В. – д-р хим. наук, зам. директора по научной работе Института химии нефти СО РАН. (3822) 49-10-21.
E-mail: pika@ipc.tsc.ru

чием кислотных центров различной природы. Можно предполагать, что использование цеолитных катализаторов типа HZSM в реакции получения ДМЭ позволит получить целевой продукт с высоким выходом.

Целью данной работы являлось изучение каталитической активности смешанных катализаторов на основе катализатора синтеза метанола $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и цеолитов с различным силикатным модулем в процессе прямого получения диметилового эфира из синтез-газа.

Экспериментальная часть

Процесс прямого получения ДМЭ из синтез-газа проводили на каталитической установке высокого давления в реакторе диаметром 11 мм при следующих параметрах: насыпной объем катализатора 5 см^3 , температуры от 473 до 553 К, рабочее давление 3 МПа, скорость сырьевого потока ($\text{CO} + \text{H}_2$) 48 мл/мин, молярное соотношение исходных газов $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$.

Катализатор синтеза метанола (далее обозначен как R-1) имел состав, мас. %: 13 — CuO , 27 — ZnO , 60 — Al_2O_3 . В качестве катализатора дегидратации метанола до ДМЭ были использованы высококремнеземные цеолиты типа HZSM-5 со значениями силикатного модуля: 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 200. Перед загрузкой в реактор образцы (смесь порошков) прессовали в таблетки и посредством дальнейшего дробления получали фракцию катализатора 0,5—1 мм.

Предварительно проведенные опыты с различной схемой загрузки показали, что наиболее целесообразна следующая схема: первый слой — 2 см^3 катализатора синтеза метанола R-1, второй слой — 1 см^3 физической смеси катализаторов R-1 и катализатор дегидратации (HZSM-5), третий слой — 2 см^3 цеолита. Единая схема в сравнительных экспериментах необходима, так как состав и количество катализатора и цеолита влияют на состав реакционной смеси на выходе из реактора. Способ загрузки катализатора для данного процесса описан в работе [9]. Перед началом работы катализатор восстанавливали в потоке водорода при давлении 3 МПа и температуре 573 К в течение 3—5 ч. По данным температурно-программированного восстановления переход меди из окисленного состояния в металлическое происходит в температурном интервале 473—573 К. Хроматографический анализ продуктов реакции выполняли на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2». Идентификацию CO , CH_4 , CO_2 проводили на колонке, заполненной сорбентом Activated charcoal, идентификацию воды, диметилового эфира и метанола — на Poropak N (детектор по теплопроводности) и капилляр-

ной колонке с пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя использовали аргон и гелий.

Определение параметров пористой структуры и удельной площади поверхности образцов проводили методом Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ) с помощью автоматического газоадсорбционного анализатора TriStar II (3020) производства Micromeritics (США). Удельная площадь поверхности рассчитана по изотермам адсорбции азота при 77 К. Непосредственно перед проведением эксперимента образцы массой около 0,10 г подвергались дегазации под вакуумом в течение 2 ч при 473 К. Объем и размер пор образцов определяли по модели ВЈН (Barett—Joyner—Halenda) из данных по изотермам десорбции и адсорбции соответственно при относительном давлении $P/P_0 = 0,99$; расчет удельной площади поверхности и объема микропор проведен методом t-plot.

ИК-спектры исследуемых цеолитных катализаторов снимали на ИК-фурье-спектрометре Nexus Nicolet 5700 в области $2000\text{—}400 \text{ см}^{-1}$. Образцы готовили прессованием в виде таблеток с KBr (1,2 мг цеолита на 300 мг KBr) на воздухе. Кольцо с образцом вставляли в держатель и затем помещали в спектрофотометр.

Степень кристалличности исследуемых цеолитов рассчитывали из данных ИК-спектроскопии по соотношению интенсивностей полос поглощения 550 и 450 см^{-1} .

Тестирование кислотных свойств цеолитов проводили методом температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака. Навеску образца (0,5 г) помещали в кварцевый реактор и прокачивали в токе газа-носителя (He) в течение 3 ч при температуре 873 К и скорости газа-носителя 0,7 мл/с. После «тренировки» образца реактор охлаждали до 373 К и проводили адсорбцию аммиака до полного насыщения образца. Затем для удаления слабосвязанного аммиака (физическая адсорбция) образец продували гелием. Реактор с исследуемым образцом охлаждали до комнатной температуры и проводили ТПД при нагреве до 873 К со скоростью 10 градус/мин и скорости потока гелия 0,7 мл/с. Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора.

Результаты

Ранее в работе [11] при послойной загрузке катализатора синтеза метанола и Al_2O_3 было показано, что максимальный выход диметилового эфира составля-

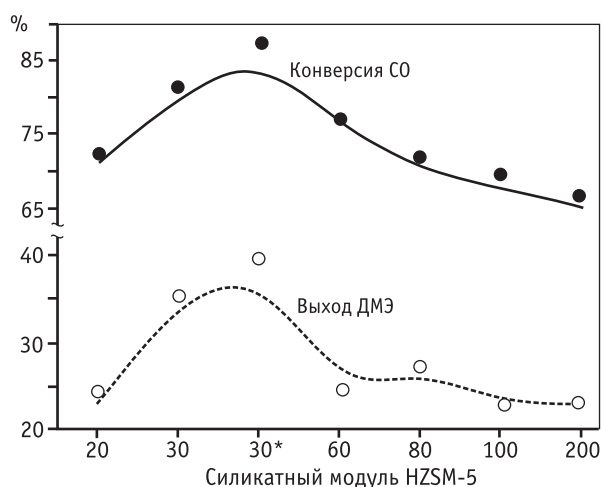


Рис. 1. Каталитические характеристики процесса получения ДМЭ из CO + H₂ при использовании смеси катализатора R-1 с цеолитами HZSM-5, имеющими разный силикатный модуль. Условия реакции: 493 К, 3 МПа, H₂/CO = 2 (HZSM-5 с модулем 30 был предварительно прокален)

ет 34 об.% при конверсии CO 65 об.%. Замена Al₂O₃ на цеолиты при послойной загрузке катализатора приводит к повышению выхода диметилового эфира (рис. 1).

Использование цеолитов позволяет проводить процесс при температуре 493 К, в то время как с Al₂O₃ процесс проводили при 553 К. Каталитические показатели процесса зависят от силикатного модуля цеолита (см. рис. 1). Наибольший выход ДМЭ (34 %) наблюдается при использовании в качестве катализатора дегидратации HZSM-5 с модулем 30. Предварительная термическая обработка данного цеолита при 573 К в течение 5 ч в потоке воздуха приводит к повышению выхода ДМЭ с 34 до 39 об.%. Это объясняется удалением при прокалке присутствующих в исходном образце молекул воды, блокирующих активные центры. В области температур выше 493 К при тех же условиях реакции выход ДМЭ снижается практически до нуля, при этом конверсия

CO не уменьшается и составляет 83 об.%, что связано с протеканием побочных процессов [12, 13].

Данные ИК-спектроскопии (рис. 2) свидетельствуют о том, что синтезированные образцы имеют полосы поглощения в области 450 и 559 см⁻¹, идентичные спектрам цеолитов типа ZSM-5 [14]. Полоса поглощения в области 550–560 см⁻¹, определяющая структуру цеолита, относится к колебаниям по внешним связям тетраэдров AlO₄ и SiO₄ и обусловлена присутствием сдвоенных четырех-, пяти- и шестичленных колец в каркасе. Соотношение интенсивностей полос поглощения 550 и 450 см⁻¹ позволяет судить о чистоте синтезированных образцов и степени их кристалличности. Отсутствие полосы поглощения при 960 см⁻¹ подтверждает высокую степень кристалличности образцов и отсутствие в их составе примеси аморфной фазы.

Из приведенных в табл. 1 данных следует идентичность пористой структуры приготовленных катализаторов. Они имеют два типа пор — микро- и мезопоры, с существенным преобладанием первых, что позволяет говорить о микропористости образцов. Удельная пло-

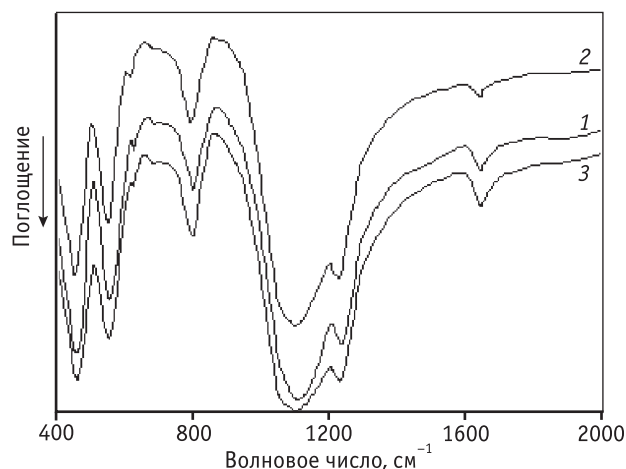


Рис. 2. ИК-спектры высококремнеземных цеолитов с силикатным модулем: 80 (1), 60 (2), 30 (3)

Таблица 1

Удельная площадь поверхности и пористая структура цеолитных катализаторов

Показатель	Модуль HZSM-5					
	20	30	60	80	100	200
$S_{уд}$, м ² /г	326	329	338	292	309	301
$S_{уд}$ микропор, м ² /г (<i>t</i> -plot)	263	260	240	212	217	156
<i>D</i> (мезопоры), нм	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9
<i>V</i> мезопор, м ³ /г	0,085	0,084	0,081	0,063	0,075	0,074
<i>V</i> микропор, см ³ /г (<i>t</i> -plot)	0,130	0,128	0,118	0,105	0,108	0,079

Таблица 2

Кислотные свойства цеолитных катализаторов по данным ТПД аммиака и степень их кристалличности

Модуль цеолита	$T_{\text{макс}}, \text{K}$		Концентрация кислотных центров, мкмоль/г			Степень кристалличности цеолитов, %
	T_I	T_{II}	C_1	C_2	C_{Σ}	
20	458	743	637	332	969	85
30	453	708	546	311	857	100
60	453	688	335	203	538	95
80	453	688	278	199	477	89
100	448	678	250	177	427	81
200	443	658	162	88	250	85

Примечание. C_1 и C_2 – концентрация слабых и сильных кислотных центров соответственно, C_{Σ} – суммарная концентрация кислотных центров.

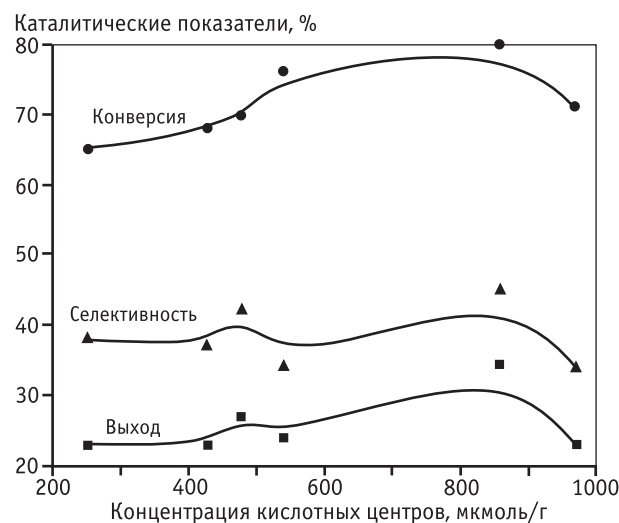
щадь поверхности и объем микропор уменьшаются с ростом силикатного модуля. Так, цеолиты с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20\div30$ имеют более развитую поверхность, чем цеолиты, полученные из реакционных смесей с относительно низким содержанием Al ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60\div80$). При увеличении силикатного модуля цеолита до 200 наблюдается значительное уменьшение удельной площади поверхности микропор образцов.

Данные о поверхности цеолитов согласуются с результатами их каталитических испытаний в синтезе ДМЭ. На цеолитах, характеризующихся наибольшей микропористостью, наблюдаются максимальная конверсия СО и наибольший выход целевого продукта (см. рис. 1), исключая образец с силикатным модулем 20.

Кислотные характеристики цеолитных катализаторов по данным ТПД аммиака (табл. 2) показывают, что все образцы имеют два типа кислотных центров — слабые и сильные, с температурными максимумами десорбции аммиака T_I и T_{II} соответственно. Высокотемпературный пик T_{II} обычно относят к кислотным ОН-группам, связанным с атомами Al каркаса цеолита. Они обуславливают бренstedовскую кислотность цеолита и ответственны за активность цеолитов в реакциях превращения углеводородов. Исследование цеолитов методом ТПД аммиака показало, что их кислотные свойства зависят от содержания Al в каркасе цеолита. Так, цеолиты с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20\div30$ содержат наибольшее количество кислотных центров, и их сила существенно выше, чем в случае цеолитов, полученных из реакционных смесей

с относительно низким содержанием Al ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60\div80$). Дальнейшее увеличение силикатного модуля цеолита до 100 и 200 приводит к снижению кислотности катализатора — уменьшению силы и концентрации кислотных центров обоих типов. Можно отметить, что с ростом силикатного модуля цеолита сила низко- и высокотемпературных кислотных центров снижается, одновременно снижается и общая концентрация кислотных центров, что связано с уменьшением содержания Al^{3+} в кристаллической решетке цеолита.

Полученные данные по кислотности цеолитов согласуются с результатами их каталитических испытаний в синтезе ДМЭ. На рис. 3 представлена графическая

**Рис. 3.** Зависимость каталитических показателей цеолитов от концентрации кислотных центров

зависимость каталитических показателей (активность, селективность, выход ДМЭ) исследуемых образцов от их кислотности. Можно отметить, что выход диметилового эфира и конверсия СО увеличиваются с увеличением кислотности образцов. Наибольшие значения конверсии СО и выхода диметилового эфира достигаются при использовании образцов с кислотностью 850—900 мкмоль/г.

Более высокая активность цеолита HZSM-5 (модуль 30) с кислотностью 857 мкмоль/г по сравнению с образцом HZSM-5 (модуль 20), имеющим кислотность 969 мкмоль/г, обусловлена, по-видимому, более низкой степенью кристалличности последнего, которая составляет 85 против 100 % для первого образца.

Заключение

В результате проведенного исследования показано, что при использовании цеолитов в смеси с катализатором синтеза метанола возможно прямое получение диметилового эфира из синтез-газа. Охарактеризованы кислотные свойства и текстурные параметры цеолитных катализаторов. Установлено, что выход целевого продукта зависит от кислотности и текстурных параметров катализатора. Наибольший выход ДМЭ 39 об.% получен при однократном прохождении синтез-газа через последовательно загруженные катализаторы R-1 и цеолит HZSM-5 с модулем 30 при температуре 493 К, давлении 3 МПа и соотношении $H_2/CO = 2$.

Результаты данной работы послужат основой для создания высокоэффективного бифункционального

катализатора прямого превращения синтез-газа в диметиловый эфир.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 13-08-98129 «Каталитическая технология прямого превращения синтез-газа в экологически чистый топливный компонент — диметиловый эфир» 2013—2015 гг.

Литература

1. Semelsberger T., Borup R., Greene H. // J. Power Sources. 2006. № 156. P. 497—511.
2. Sorenson S.C. // Journal of Engineering for Gas Turbines and Power. 2001. № 123. P. 652—658.
3. Hansen J.B., Voss B., Joensen F.I.D. // SAE Paper 950063, 1995.
4. Moradi G., Ghanei R., Yaripour F. // React. Kinet. Catal. Lett. 2007. № 92. P. 137—145.
5. Hadipour A., Sohrabi M. // Chemical Engineering Journal. 2008. № 137. P. 294—301.
6. Шуб В.С., Кузнецов В.Д., Иванова Р.А., Снаговский Ю.С., Темкин М.И. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 2. С. 349—355.
7. Розовский А.Я., Лин Г.И. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 6. С. 854—878.
8. Косова Н.И., Шахов Н.В., Курина Л.Н., Шиляева Л.П., Белоусова В.Н., Мусич П.Г. // Изв. вузов. Физика. 2011. № 12/2. С. 72—77.
9. Косова Н.И., Курина Л.Н. // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. № 19. С. 211—215.
10. Миначев Х.М., Кондратьев Д.А. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 12. С. 1921—1973.
11. Косова Н.И. Дис. ... канд. хим. наук / Н.И. Косова. Томск, 2011.
12. Dupart F., Morales V. // Ind. J. Chem. Tech. 2001. Vol. 8. P. 482—486.
13. Dewaele O., Geers V., Froment G., Marin G. // Chemical Engineering Science. 1999. № 54. P. 4385—4395.
14. Weitkamp Jens // Solid State Ionics. 2000. № 131. P. 175—188.