

УДК 547.721, 544.47

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ МЕТАНОЛА В УГЛЕВОДОРОДЫ

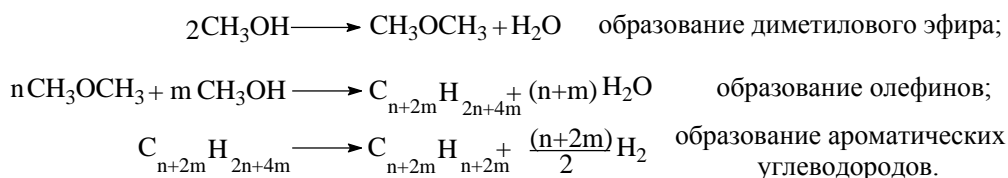
В.Ю. Долуда, М.Г. Сульман, В.Г. Матвеева,
Н.В. Лакина, А.В. Быков, Э.М. Сульман

Тверской государственной технической университет
Кафедра Биотехнологии и химии

Приводятся результаты исследования алюмосиликата H-ZSM-5 в качестве катализатора в процессе трансформации метанола в углеводороды. Показано влияние температуры, давления и скорости подачи метанола на образование различных продуктов реакции. Приведены результаты физико-химического исследования используемого образца H-ZSM-5 как до, так и после проведения процесса трансформации метанола в углеводороды методами низкотемпературной сорбции азота, Рентгенофотоэлектронной спектроскопии, хемосорбции аммиака.

Ключевые слова: алюмосиликат, H-ZSM-5, трансформация метанола в углеводороды, цеолит.

Повсеместное истощение запасов ископаемых топлив требует развития методов получения их синтетических аналогов. Современная химическая технология располагает двумя основными методами получения жидких углеводородов с использованием синтез-газа в качестве исходного сырья – синтез Фишера–Тропша [1], и получение углеводородов путем трансформации метанола [2], синтезированного в свою очередь конденсацией синтез-газа [3; 4]. Оба метода используются в промышленности для производства синтетического топлива [4]. Метанольный путь получения углеводородов включает несколько стадий: первая – это непосредственное превращение метанола в диметиловый эфир, вторая – трансформация смеси метанола и диметилового эфира в олефины и ароматические углеводороды [3] (рис. 1). В результате проведения процесса образуется равновесная смесь олефинов, ароматических углеводородов, воды и легких газов (CO, CO₂, CH₄).



Р и с . 1 . Схема химических превращений метанола в углеводороды

При этом использование алюмосиликатов в качестве катализаторов превращения метанола в углеводороды [3; 4], является наиболее перспективным в связи с их низкой стоимостью и достаточной селективностью к образованию углеводородов.

Методы и методики

Реактивы

В работе были использованы следующие реактивы и материалы: азот марки ч. (концентрация азота не менее 99 вес. %), метанол (ч.д.а, содержание метанола 99.95%), цеолит H-ZSM-5 (хч., содержание целевого компонента не менее 99.9%), NaOH (ч.д.а., содержание не мене 99.9%), NH_4NO_3 (х.ч., содержание не мене 99.9%).

Методика подготовки катализатора

Для перевода цеолита в H-форму 1г образца кальцинировался при 550 °С на протяжении 6 часов в атмосфере, после чего помещался в эксикатор для охлаждения. В дальнейшем образец обрабатывался раствором NH_4NO_3 с концентрацией 0.1 моль/л в течение четырех часов, после чего проводилась его отмывка водой, сушка при 105 °С и кальцинирование при температуре 550 °С.

Физико-химические исследования

Для определения количества кислотных центров, находящихся на поверхности синтезированных катализаторов были проведены эксперименты по изучению хемосорбции аммиака с использованием анализатора хемосорбции газов Chemosorb 4580. Для проведения анализа 0.1г катализатора помещался в кварцевую кювету и продувался гелием со скоростью 10 мл/мин в течение четырех часов при температуре 300 °С. Затем образец охлаждался до температуры 25°С, после чего производилась подача 15 импульсов (10 мл) реакционной смеси газов 10 об.% аммиака в гелии. Количество адсорбированного аммиака было рассчитано при помощи калибровочных кривых.

Расчет площади поверхности микро и мезопор катализатора до и после проведения процесса трансформации метанола производился с использованием модели t-графика, вычисленной на основании изотермы адсорбции азота. Изотерма адсорбции азота была построена волюмометрическим методом с помощью анализатора сорбции газов Beckmancoulter, для чего 0.1г образца катализатора помещался в кювету аппарата и продувался гелием в течение 30 минут для предварительной очистки поверхности катализатора. После этого в кювету с образцом подавался азот для проведения сорбции. Количество адсорбированного азота определялось по падению давления в аналитической кювете.

Определение соотношения Si/Al на поверхности катализатора проводилось методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии. РФЭ спектры были получены с помощью спектрометра ЭС 2403 М-Т. Для фотоэлектронного возбуждения использовалось характеристическое

MgK α излучение ($h\nu = 1253.6$ эВ). Мощность источника излучения 200 Вт. Был использован полусферический концентрический анализатор энергий с задерживающим потенциалом. Спектры записаны при давлении не хуже 10^{-8} Па с предварительно дегазированных в сверхвысоком вакууме образцов. Математическое моделирование пиков Si и Al проведено в соответствии с учетом параметров подуровней.

Методика проведения реакции трансформации метанола

Для проведения реакции была собрана установка, состоящая из трех трубчатых реакторов, первый из которых являлся подогревателем, второй – реактором синтеза диметилового эфира, а в третьем реакторе осуществлялась трансформация метанола в углеводороды. Нагреватель-смеситель предварительно заполнялся стеклянными шариками с диаметром 0.5–1 мм, реактор синтеза диметилового эфира – оксидом алюминия в количестве 0.5 г фракция 0.1–0.2 мм, а реактор трансформации метанола в углеводороды заполнялся изучаемым цеолитом. Система продувается азотом в течение одного часа для полного удаления кислорода, после чего в систему закачивается метанол со скоростью 5 г(мет)/(г(кат)*ч). В дальнейшем система постепенно разогревается до реакционной температуры. Отбор проб производился автоматически газовым хроматографом.

Методика анализа реакционной смеси

Газохроматографический анализ реакционной смеси осуществляли при помощи газового хроматографа Кристалл 2000 оснащенного насадочной колонкой длиной 3 м. Колонка заполнена сорбентом Hayesep Q80/100. В состав хроматографа входили обогреваемый кран для отбора газа, а также два последовательно подключенных детектора – катарометр и пламенно ионизационный детектор. Анализ проводился при градиенте температур 40–220°C со скоростью повышения температуры 10 град/мин.

Результаты и обсуждение

Исследование влияния температуры в интервале 270–370 °С на процесс трансформации метанола показало формирование смеси углеводородов, в состав которой входили фракция легких олефинов (пропилен, бутелен, изобутелен), ароматическая фракция (бензол, толуол, диметилбензол, триметилбензол), а также пары воды и легких балластных газов (CO₂, CO, CH₄). Увеличение температуры с 270 до 370°C способствует ускорению трансформации (рис. 2) как метанола, так и диметилового эфира в углеводороды, при этом наблюдается значительное увеличение содержания ароматических углеводородов при температуре более 330 °С.

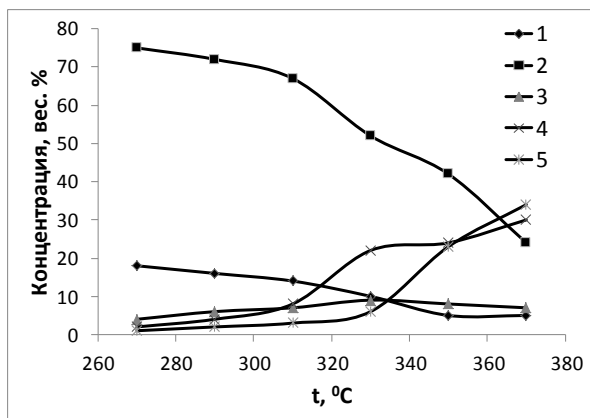


Рис. 2. Влияние температуры на состав образующейся парогазовой смеси (1 – CH_3OH , 2 – CH_3OCH_3 , 3 – CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O , 4 – C_3H_6 , C_4H_8 , 5 – C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$). Условия проведения процесса трансформации метанола: скорость подачи метанола 5 г(мет)/(г(кат)*ч), общее давление в системе 20 атм

Увеличение общего давления в системе с 5 до 30 атм способствует увеличению содержания ароматических углеводородов (рис.3). При этом при общем давлении в системе 5 атм содержание ароматических углеводородов не превышает 3 вес. %, а содержание легких олефинов составляет 36%.

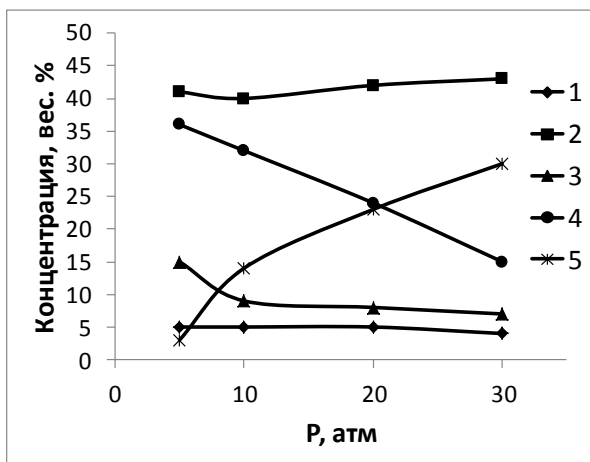


Рис. 3. Влияние давления на состав образующейся парогазовой смеси (1 – CH_3OH , 2 – CH_3OCH_3 , 3 – CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O , 4 – C_3H_6 , C_4H_8 , 5 – C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$). Условия проведения процесса трансформации метанола: скорость подачи метанола 5 г(мет)/(г(кат)*ч), температура проведения процесса 350 °C

При повышении общего давления в системе до 30 атм происходит значительное повышение концентрации ароматических углеводородов до 30 вес. % и уменьшение содержания олефинов.

Исследование влияния скорости подачи метанола (рис. 4) на состав образующейся парогазовой смеси показывает значительное уменьшение содержания ароматических соединений при увеличении скорости подачи метанола с 0.5 до 10 г(Ме)/(г(Кат)*ч).

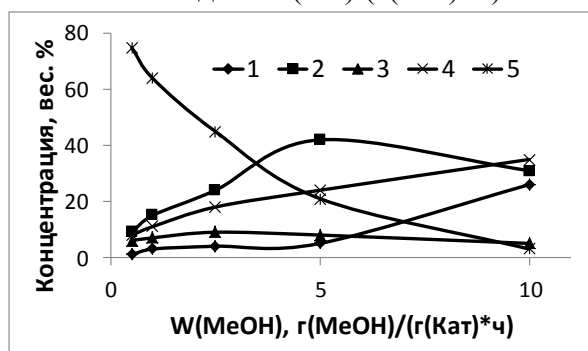


Рис. 4. Влияние скорости подачи метанола на состав образующейся парогазовой смеси (1 – CH₃OH, 2 – CH₃OCH₃, 3 – CH₄, CO, CO₂, H₂, H₂O, 4 – C₃H₆, C₄H₈, 5 – C₆H₆, C₆H₅CH₃, C₆H₄(CH₃)₂, C₆H₃(CH₃)₃). Условия проведения процесса трансформации метанола: общее давление в системе 20 атм, температура проведения процесса 350 °С

Увеличение начальной скорости подачи метанола также приводит к увеличению содержания метанола и диметилового эфира в составе образующейся парогазовой смеси.

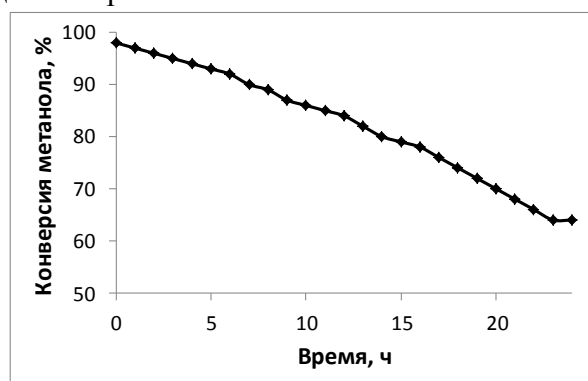


Рис. 5. Исследование влияния времени проведения процесса трансформации метанола на конверсию метанола. Условия проведения процесса трансформации метанола: общее давление в системе 20 атм, температура проведения процесса 350 °С, скорость подачи метанола 1 г(мет)/(г(кат)*ч)

Исследование влияния времени проведения процесса трансформации метанола на начальную конверсию метанола (рис. 5)

показало уменьшение активности катализатора, что является результатом адсорбции углерода на поверхности катализатора.

Физико-химические исследования исходного образца H-ZSM-5 (таблица) и образца катализатора после проведения процесса трансформации метанола показывают значительное уменьшение количества мезо и микропор, а также уменьшение количества кислотных центров и соотношения Si/Al в процессе трансформации метанола.

Физико-химические характеристики образцов исходного H-ZSM-5 и H-ZSM-5 после проведения процесса трансформации метанола

Образец	Si/Al ^a	S _{кисл.} ^б , ммоль/г	S ^в _{мезопор} , м ² /г	S ^в _{микропор} , м ² /г
H-ZSM-5	57	0.41	154	170
H-ZSM-5 ^г	37	0.27	100	66

а - по данным РФЭ спектроскопии, б – определено по результатам хемосорбции аммиака, в – определено по результатам исследования сорбции азота, г – катализатор после проведения процесса трансформации метанола.

Выводы

Синтез углеводородов с использованием метанола в качестве исходного вещества является сложным каталитическим процессом, сопровождающимся формированием углеводородов ароматического ряда, легких олефинов, воды и балластных газов. Используемый для проведения процесса цеолит H-ZSM-5 характеризуется высокой конверсией метанола в углеводороды, однако подвержен существенной дезактивации, связанной с формированием углерода на поверхности катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

1. Киргина М.В., Левашова А.И., Попок Е.В., Чеканцев Н.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. №. 11. С. 57–59.
2. Писаренко В.Н., Писаренко Е.В., Саркисов П.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. №. 1. С. 111–113.
3. Li J., Wang Y, Jia W., Xi Z., Chen H., Zhu Z., Hu Z., // Journal of Energy Chemistry, 2014. V. 23, № 6. P. 771–780.
4. Galadima A., Muraza O. // Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015. V. 25, P. 303–316.

CATALYTIC METHNOL TRANSFORMATION TO HYDROCARBONS

V.Yu. Doluda, M.G. Sulman, V.G. Matveeva, N.V. Lakina,
A.V. Bykov, E.M. Sulman

Tver State Technical University
Department of Biotechnology and Chemistry

The article contains results of H-ZSM-5 zeolite application as a catalysts for methanol transformation to hydrocarbons. The influence of reaction temperature, system pressure, methanol feed rate on reaction products formation is discussed. The results of physicochemical characterization of initial and used H-ZSM-5 by liquid nitrogen physisorption, X-ray photoelectron spectroscopy and ammonium chemisorption are presented.

Keywords: *alumosilicates, H-ZSM-5, methanol transformation to hydrocarbons, zeolite*

Об авторах:

ДОЛУДА Валентин Юрьевич – кандидат химических наук, доцент, кафедра биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, doludav@yandex.ru, science@science.tver.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадиевич – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой, кафедра стандартизации сертификации и управления качеством, Тверской государственный технический университет, science@science.tver.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор, кафедра биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, science@science.tver.ru

ЛАКИНА Наталья Валерьевна - кандидат химических наук, доцент, кафедра биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, science@science.tver.ru

БЫКОВ Алексей Владимирович – кандидат химических наук, доцент, кафедра биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, science@science.tver.ru

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, sulman@science.tver.ru