

УДК 544.47:544.344:549.67

Zr–La-промотированные цеолиты для получения синтетического топлива – диметилового эфира

П. Г. МУСИЧ¹, Л. Н. КУРИНА¹, А. В. ВОСМЕРИКОВ²¹Томский государственный университет,
проспект Ленина, 36, Томск 634050 (Россия)E-mail: mr.mpg@mail.ru²Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
проспект Академический, 4, Томск 634021 (Россия)

(Поступила 05.08.14; после доработки 19.08.14)

Аннотация

На основе цеолита типа ZSM-5 с использованием различных способов приготовлены катализаторы, содержащие оксиды лантана и циркония. Изучено влияние промотирующей добавки и способа модификации цеолитов на их каталитические и физико-химические свойства в процессе получения диметилового эфира из синтез-газа. Показано, что введение модификатора методом пропитки приводит к увеличению выхода целевого продукта по сравнению с немодифицированным образцом в 1.7 и 1.8 раза для цирконий- и лантансодержащих катализаторов соответственно. Определены оптимальные условия проведения процесса.

Ключевые слова: цеолит, ZSM-5, катализаторы, модифицирование, синтез-газ, диметиловый эфир

ВВЕДЕНИЕ

Диметиловый эфир (ДМЭ) – синтетическая альтернатива дизельному топливу [1, 2]. Он служит важным сырьем для производства многих химических веществ (диметилсульфат, метилацетат и легкие олефины), используется как пропеллент для аэрозольных баллонов, экологически безопасен. Физические свойства ДМЭ аналогичны свойствам сжиженных нефтяных газов, поэтому он может храниться и обрабатываться в тех же условиях; легко транспортируется [3].

Интерес к ДМЭ как к альтернативному транспортному топливу обусловлен его высоким цетановым числом (55–60), которое превышает цетановое число обычного дизельного топлива (40–55) и метанола. Благодаря этому ускоряются процессы смесеобразования и сгорания, сокращается период за-

держки воспламенения и обеспечивается хороший пуск дизельных двигателей при любых температурах окружающей среды. Кроме того, существенно улучшаются экологические характеристики выбросов [4].

В качестве катализаторов процесса получения ДМЭ из синтез-газа широко используются физические смеси катализаторов синтеза метанола и кислотных катализаторов дегидратации. В настоящее время несколько кислотных катализаторов, таких как γ - Al_2O_3 , алюмосиликат, цеолит ZSM, используются для дегидратации спирта в ДМЭ. Физико-химические свойства и каталитическая активность катализаторов γ - Al_2O_3 и $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ исследовались ранее [5]. К недостаткам этих катализаторов, по мнению авторов [5], относятся низкая каталитическая активность, высокая температура реакции; максимальная степень конверсии CO составляет 56 %, вы-

ход целевого продукта – 17 %. Из-за особенностей структуры цеолиты обладают молекулярно-ситовой селективностью, т. е. способны сорбировать только вещества с определенным размером молекул. Цеолиты типа пентасил относятся к классу суперкислот и обладают необычными кислотными свойствами. Они незаменимы во многих нефтехимических процессах, поскольку проявляют большую каталитическую активность по сравнению с традиционными каталитическими системами. Модифицирование катализатора металлами позволяет эффективно изменять свойства высококремнеземных цеолитов (ВКЦ) типа ZSM-5 с целью повышения их активности и селективности в процессах нефтепереработки [6].

В данной работе изучено влияние промотирующей добавки и способа модификации цеолитов на их каталитические и физико-химические свойства в процессе получения ДМЭ из синтез-газа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный образец цеолита синтезирован в гидротермальных условиях из щелочных алюмосиликагелей с использованием гексаметилендиамина в качестве структурообразующей добавки.

Модифицирование цеолита осуществлялось методом пропитки по водопоглощению. Образец цеолита ZSM-5 предварительно подвергался вакуумной обработке с целью удаления воды, адсорбированной поверхностью цеолита. Пропиточный раствор готовили путем внесения расчетного количества модификатора, легкорастворимой соли металла (нитрата), в дистиллированную воду. Модифицирование механохимической активацией проводилось путем смешения цеолита с расчетным количеством оксидов металлов в шаровой вибромельнице КМ-1 при комнатной температуре в течение 2 ч. Модифицированные порошкообразные образцы просушивали, затем прессовали в таблетки, которые измельчали и отбирали на ситах фракцию 0.5–1 мм. Активацию катализаторов проводили в лабораторной муфельной печи с регулируемым подъемом температуры (550 °С, 5 ч).

ИК-спектры исследуемых катализаторов снимали на ИК-Фурье-спектрометре Nexus

Nikolet 5700 в области 2000–400 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 помещали в спектрофотометр.

Удельную поверхность образцов цеолитов измеряли с помощью анализатора Tristar 3100 (Micromeritics, США): три рабочих адсорбера, рабочий объем ампулы адсорбера 3.5 см³, предел допускаемой погрешности температур ±10 °С. В качестве газа-адсорбата использовали азот, в качестве газа-носителя – гелий. Навеска образца составляла 0.1–0.2 г. Предварительная дегазация образцов осуществлялась в условиях вакуума при температуре 350 °С в течение 5 ч.

Расчет удельной поверхности исследуемого образца проводили по модели БЭТ многооточечного метода STSA. Объем и размер пор определены с использованием модели ВЖ (Barett – Joyner – Halenda) из данных изотерм адсорбции и десорбции при относительном давлении $p/p_0 = 0.99$. Расчет удельной поверхности и объема микропор проводили также методом t-plot.

Каталитическую активность исследовали с использованием проточной каталитической установки при послойной загрузке реактора. Внутренний диаметр реактора равен 11 мм, высота слоя катализатора 50 мм. Первый слой – 2 см³ катализатора синтеза метанола; второй слой – 1 см³ физической смеси метанольного катализатора и катализатора дегидратации; третий слой – 2 см³ катализатора дегидратации (исходный цеолит и модифицированные катализаторы, приготовленные двумя методами). Насыпной объем катализатора составлял 5 см³, температурный интервал реакции 200–280 °С, скорость нагрева 5 °С/мин, давление 3 МПа, скорость подачи сырья 48 мл/мин, молярное отношение H₂/CO = 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование каталитических свойств

Ранее в работе [5] с использованием метанольного катализатора и Al₂O₃ было установлено, что максимальный выход диметилового эфира равен 17 об. % при степени кон-

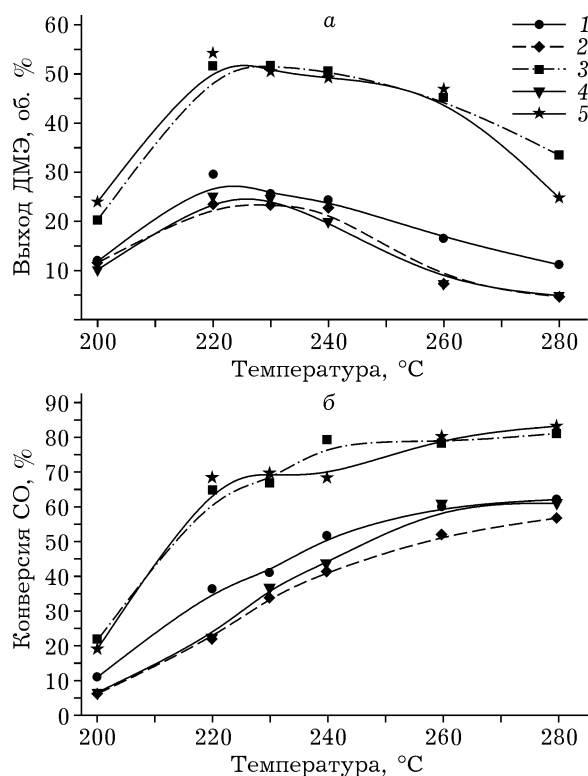


Рис. 1. Температурная зависимость выхода диметилового эфира (а) и степени конверсии СО (б) на различных цеолитных катализаторах: 1 – исходный ZSM-5, 2 – 5 % Zr/ZSM-5MC, 3 – 5 % Zr/ZSM-5П, 4 – 5 % La/ZSM-5MC, 5 – 5 % La/ZSM-5П.

версии СО 56 %. Замена катализатора Al_2O_3 на цеолиты позволила снизить температуру процесса и получить более высокие результаты (рис. 1).

Изучение каталитической активности показало, что модифицирование ZSM-5 существенно изменяет его каталитические свойства. Введение в исходный цеолит модификаторов методом механического смешения (MC) приводит к снижению каталитической активности по сравнению с исходным цеолитом. Содержание ДМЭ в образцах 5 % Zr/ZSM-5MC, 5 % La/ZSM-5MC и немодифицированном образце ZSM-5 составляет 24, 25 и 30 об. % соответственно; степень конверсии СО – 22, 23 и 36 % соответственно. Введение в исходный цеолит модификатора методом пропитки (П) способствует повышению выхода целевого продукта: если для исходного ZSM-5 оно равно 30 об. %, то для образцов 5 % Zr/ZSM-5П и 5 % La/ZSM-5П оно достигало 52 и 54 об. % соответственно, а степень конверсии – 65 и 68 % соответственно. Кривая вы-

хода ДМЭ имеет параболический вид, с максимумом в области температур 220–240 °С. Прохождение кривой выхода целевого продукта через максимум объясняется скоростью адсорбции – десорбции метанола с поверхности катализатора. При увеличении температуры скорость десорбции возрастает, что сокращает время контакта реагента с поверхностью катализатора. Адсорбированный метанол практически сразу десорбируется с поверхности ZSM-5; растет выход побочных продуктов.

Исследование цеолитов методом ИК-спектроскопии

Химический состав образцов катализаторов дегидратации определяли по характерным для них полосам поглощения. Изучена область полос поглощения (п. п.) цеолитов 450–2000 cm^{-1} , так как основные п. п. колебаний тетраэдров каркаса AlO_4 , SiO_4 располагаются именно в

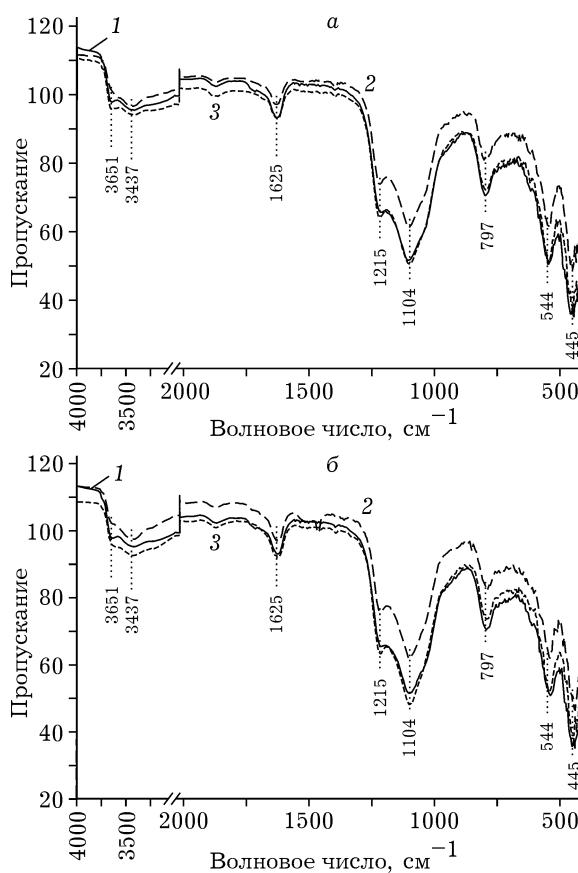


Рис. 2. ИК-спектры образцов Zr- (а) и La-содержащих (б) цеолитов, модифицированных методом MC и П. а – исходный ZSM-5 (1), 5 % Zr/ZSM-5MC (2), 5 % Zr/ZSM-5П (3); б – исходный ZSM-5 (1), 5 % La/ZSM-5MC, 5 % La/ZSM-5П (3).

этом диапазоне. На рис. 2 представлены ИК-спектры пропускания образцов цеолитов.

Видно, что все синтезированные образцы имеют полосы поглощения в области 450 и 559 см^{-1} , идентичные спектрам цеолитов типа ZSM-5 [7]. Полоса поглощения в области 550–560 см^{-1} , определяющая структуру цеолита, относится к колебаниям по внешним связям тетраэдров AlO_4 и SiO_4 и обусловлена присутствием сдвоенных четырех-, пяти- и шестичленных колец в каркасе. По отношению интенсивностей полос поглощения 550/450 см^{-1} можно судить о чистоте синтезированных образцов и степени их кристалличности, %: ZSM-5 95.9, 5 % Zr/ZSM-5MC 90.2, 5 % Zr/ZSM-5П 96.0, 5 % La/ZSM-5MC 89.8, 5 % La/ZSM-5П 95.8. Судя по отсутствию полосы поглощения при 960 см^{-1} , образцы характеризуются высокой степенью кристалличности и не содержат примеси аморфной фазы.

Спектры поглощения исходного ZSM-5 и образцов 5 % Zr/ZSM-5П и 5 % La/ZSM-5П практически совпадают по интенсивности и положению пиков. Также уменьшается интенсивность пика при 3651 см^{-1} , что свидетельствует об уменьшении числа кислотных центров Бренстеда.

По-видимому, снижение каталитической активности образцов, модифицированных механическим смешением, обусловлено их низкой кристалличностью в результате механического воздействия.

Удельная поверхность и пористость цеолитов

Методом низкотемпературной адсорбции азота установлено, что исходный образец цеолита мезопористый. Приведенная на рис. 3 изотерма адсорбции – десорбции с петлей гистерезиса относится к 4-му типу изотерм ад-

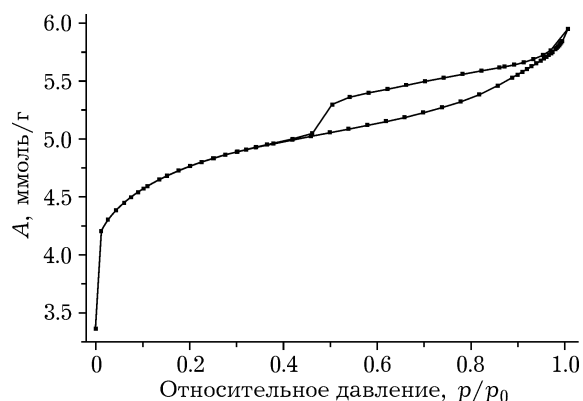


Рис. 3. Зависимость величины адсорбции A от относительного давления p/p_0 .

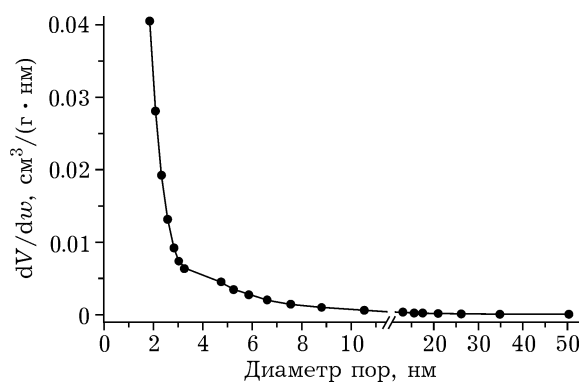


Рис. 4. Зависимость распределения пор по размерам для ZSM-5.

сорбции по классификации БДДТ. Область значений относительного давления $p/p_0 = 0.5-0.9$ указывает на наличие мелких мезопор с размером 2–50 нм. Из данных рис. 4 следует, что преобладают поры с размером от 2 до 10 нм.

В табл. 1 приведены данные по изменению удельной поверхности модифицированных образцов. Видно, что при введении модификаторов методом смешения снижается удельная поверхность, уменьшается объем мезопор при практически одинаковом объе-

ТАБЛИЦА 1

Удельная поверхность A и объем V пор исследуемых образцов

Характеристики	ZSM-5	5 % Zr/ZSM-5MC	5 % Zr/ZSM-5П	5 % La/ZSM-5MC	5 % La/ZSM-5П
$A_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	330	299	325	279	327
$A_{\text{микро}}, \text{ м}^2/\text{г}$	241	214	241	205	238
$A_{\text{мезо}}, \text{ м}^2/\text{г}$	89	85	84	75	89
$V_{\text{микро}}, \text{ м}^3/\text{г}$	0.206	0.192	0.210	0.197	0.212
$V_{\text{мезо}}, \text{ м}^3/\text{г}$	0.126	0.112	0.126	0.107	0.125

ме микропор. Фазы оксидов локализуются в порах, блокируя места для адсорбции. Введение модификаторов методом пропитки незначительно влияет на удельную поверхность, объемы микро- и мезопор практически не изменяются. Таким образом, можно предположить, что модификатор входит в структуру цеолита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено модифицирование катализатора ZSM-5 методами механического смешения и пропиткой по водопоглощению. В качестве модификаторов выступали оксиды и соли Zr и La. Изучение каталитических свойств показало, что по сравнению с немодифицированным образцом введение в исходный цеолит модификатора методом пропитки приводит к увеличению выхода целевого продукта в 1.7 раза для образца 5 % Zr/ZSM-5П и в 1.8 раза для 5 % La/ZSM-5П. В результате модифицирования путем механического смешения выход ДМЭ снижается для образцов 5 % Zr/ZSM-5МС и 5 % La/ZSM-5МС по сравнению с исходным образцом.

В катализаторах, приготовленных методом механического смешения, имеются оксидные фазы, которые локализуются в порах цеолита. За счет этого уменьшаются их удельная поверхность и степень кристалличности, что приводит к блокировке активных центров цеолита. В образцах, приготовленных методом пропитки по водопоглощению, эти параметры практически не изменяются. По-видимому, вводимый модификатор равномерно распределяется по поверхности цеолита, взаимодействуя с кислотными центрами исходного цеолита. Как следствие, снижается суммарная кислотность катализатора и возрастает его селективность по ДМЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-98129 р_сибирь_а) с привлечением оборудования ЦКП СКИ ТГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Колбановский Ю. А. Нефтехимия. 2002. Т. 42, № 2. С. 54–59.
- 2 Бовин А. // Московский топливный рынок. 2003. № 3. С. 10–17.
- 3 Semelsberger T., Borup R., Greene H. // J. Power Sources. 2006. No. 156. P. 497–511.
- 4 Розовский А. Я. // Катализ в пром-сти. 2001. № 1. С. 33–38.
- 5 Косова Н. И., Курина Л. Н. // Химия уст. разв. 2011. Т. 19, № 2. С. 211–215.
- 6 Jong S. J. // Appl. Catal. A. Gen. 1995. Vol. 126, No. 1. P. 51–66.
- 7 Weitkamp J. // Solid State Ionics 2000. Vol. 131, No. 1–2. P. 175–188.