

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

Валентин Юрьевич Долуда (✉), Михаил Геннадьевич Сульман, Валентина Геннадьевна Матвеева, Наталия Валерьевна Лакина, Эсфирь Михайловна Сульман

Кафедра биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, 170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22

E-mail: doludav@yandex.ru (✉), science@science.tver.ru, matveeva@science.tver.ru, lakina@yandex.ru, sulman@online.tver.ru

МОДИФИКАЦИЯ АЛЮМОСИЛИКАТА H-ZSM-5 И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В ПРОЦЕССЕ ТРАНСФОРМАЦИИ МЕТАНОЛА В УГЛЕВОДОРОДЫ

Приведены результаты исследования каталитической активности модифицированного алюмосиликата H-ZSM-5 в процессе трансформации метанола в углеводороды. Представлены результаты физико-химического анализа модифицированного H-ZSM-5 методами хемосорбции аммиака, сорбции азота, Рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей микроскопии. Показана зависимость активности модифицированного алюмосиликата H-ZSM-5 от его структурных характеристик.

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

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

Valentin Yu. Doluda (✉), Mikhail G. Sulman, Valentina G. Matveeva, Nataliay V. Lakina, Esfir M. Sulman

Department of Biotechnology and Chemistry, Tver State Technical University, 170026 Tver, nab. A. Nikitina, 22, Russia

E-mail: doludav@yandex.ru (✉), science@science.tver.ru, matveeva@science.tver.ru, lakina@yandex.ru, sulman@online.tver.ru

MODIFICATION OF ALUMOSILICATE H-ZSM-5 AND INVESTIGATION OF ITS CATALYTIC ACTIVITY IN TRANSFORMATION PROCESS OF METHANOL TO HYDROCARBONS

In given article the results of studies of modified aluminosilicate H-ZSM-5 catalytic activity in transformation process of methanol to hydrocarbons are described. The results of physico-chemical characterization of modified H-ZSM-5 samples by ammonium chemisorption, XPC, nitrogen phisorption and TEM are presented. The dependence of activity of modified aluminosilicate H-ZSM-5 on its structural characteristics was shown.

Key words: aluminosilicate, H-ZSM-5, methanol transformation to hydrocarbons

ВВЕДЕНИЕ

Разработка методов получения синтетических топлив является важной задачей современной химической технологии. В настоящее время широко известно два основных метода получения углеводородов на основе синтез газа – это синтез Фишера-Тропша [1], и получение углеводородов путем образования метанола [2] из синтез-газа с последующей трансформацией метанола в угле-

водороды [3-4]. Оба метода получили применение в промышленности для производства синтетического топлива [4]. В основе метанольного пути получения углеводородов лежит превращение метанола в диметиловый эфир и трансформация смеси метанола и диметилового эфира в олефины и ароматические углеводороды [3]. Олефины в свою очередь также трансформируются в ароматические углеводороды (рис. 1). В результате синтеза образуется равновесная смесь олефинов, аро-

матических углеводородов, воды и балластных газов (CO, CO₂, CH₄).

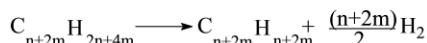
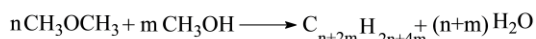
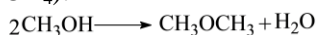


Рис. 1. Схема химических превращений метанола в углеводороды

Fig. 1. Scheme of methanol chemical transformation to hydrocarbons

Превращение метанола в углеводороды на алюмосиликатных катализаторах является более перспективным по сравнению с процессом Фишера-Тропша в связи с высоким выходом целевых углеводородов [3-4]. Однако стабильность используемых в настоящее время каталитических систем является недостаточной, что требует разработки новых катализаторов и модификации промышленных существующих каталитических систем.

МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Методика модификации катализаторов

Исходный H-ZSM-5 со средним диаметром кристаллов 70 мкм кальцинировали при 550 °С и помещали в эксикатор для охлаждения. В дальнейшем образец суспендировали в растворе NaOH с концентрацией 0,05; 0,1; 0,2 моль/л. После этого цеолит отфильтровывали и отмывали дистиллированной водой на фильтре до нейтральной реакции слива и высушивали при 105 °С. В дальнейшем высушенный образец обрабатывали раствором NH₄NO₃ с концентрацией 0,1 моль/л, сушили при 105 °С и кальцинировали при 550 °С. Полученные образцы были обозначены ZSM-0,01, ZSM-0,05, ZSM-0,1, ZSM-0,2 в зависимости от концентраций использованной для модификации NaOH. Средний диаметр кристаллов цеолита после проведения модификации составил 67-64 мкм.

Методика исследования хемосорбции аммиака

Определение количества кислотных центров катализатора основано на измерении количества аммиака, адсорбированного на поверхности катализатора. Для проведения исследования был использован анализатор хемосорбции газов Chemisorb 4580. Образец помещали в кварцевую кювету и продували гелием при температуре 300 °С, после охлаждения образца до температуры 25 °С производилась импульсная подача газовой смеси аммиака и гелия. Количество адсорбированного аммиака определялось при помощи катарометра по предварительно рассчитанной калибровочной прямой.

Определение площади поверхности катализаторов методом низкотемпературной сорбции азота

Изотерма адсорбции азота была построена с использованием волюмометрического метода, реализованного в анализаторе сорбции газов Beckmancoulter. Расчет площади поверхности микро и мезопор катализатора производили с использованием модели Т-графика.

Рентген фотоэлектронная спектроскопия катализаторов

РФЭ спектры были получены с помощью спектрометра ЭС 2403 М-Т. Для фотоэлектронного возбуждения использовалось характеристическое MgK излучение (h = 1253,6 эВ). Математическое моделирование пиков Si и Al проведено в соответствии с учетом параметров подуровней.

Методика проведения реакции трансформации метанола

Схема каталитической установки для проведения трансформации метанола в углеводороды представлена на рис. 2.

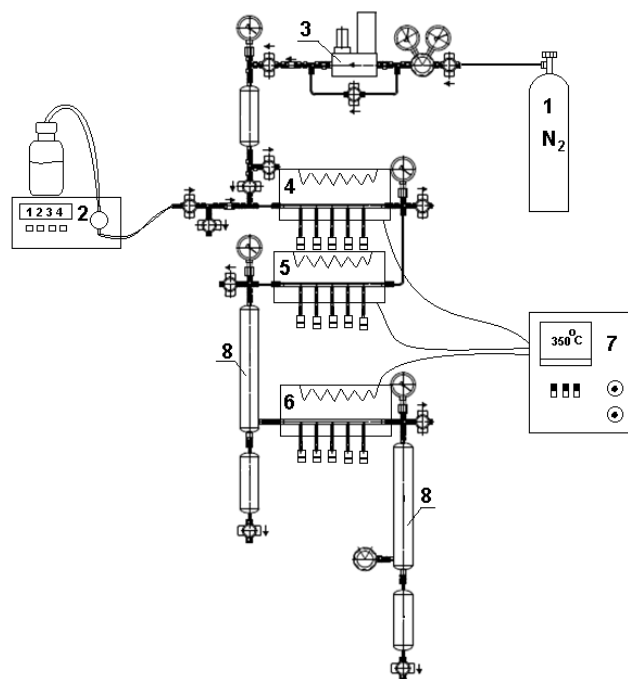


Рис. 2. Установка каталитического трансформации метанола в углеводороды (1- баллон с азотом, 2 – насос для метанола, 3- система дозирования газов, 4 – смеситель нагреватель, 5 – реактор синтеза диэтилового эфира, 6 – реактор получения углеводородов, 7-контроллер, 8 –холодильник конденсатор)
Fig. 2. Catalytic set-up of methanol transformation to hydrocarbons (1-balloon with nitrogen, 2 – methanol pump, 3 –gas mass flow control system, 4 – mixture heater, 5 – reactor of diethyl ether synthesis, 6 – hydrocarbons synthesis reactor, 7 – controller, 8 – reflux condenser)

Для проведения реакции нагреватель-смеситель 4 предварительно заполнялся стеклянными шариками с диаметром 0,5-1 мм, реактор 5

синтеза диметилового эфира заполнялся оксидом алюминия (фракция 0,1-0,2 мм), а реактор б заполнялся изучаемым цеолитом. В дальнейшем систему продували азотом в течение 1 ч для полного удаления кислорода, после в систему закачивали метанол со скоростью 0,1 мл/мин. В дальнейшем систему постепенно разогревали до температуры 370 °С. Отбор жидких проб производили из конденсатора 8.

Гравиметрическое определение образовавшегося углерода

Определение количества образовавшегося углерода на поверхности катализаторов проводилось гравиметрическим методом, путем прокаливания образцов в муфельной печи при 600 °С в среде воздуха с последующим взвешиванием.

Просвечивающая электронная микроскопия

Для получения электронных микрофотографий катализаторов использовался просвечивающий микроскоп JEOL JEM1010, при ускоряющем напряжении 80 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Модификация образцов катализатора раствором NaOH привела к увеличению содержания алюминия (табл. 1), при этом соотношение Si/Al по данным РФЭ спектроскопии уменьшается с 57 для исходного образца до 15 для образца, обработанного раствором гидроксида натрия с концентрацией 0,2 моль/л.

Таблица 1

Физико-химические характеристики синтезированных катализаторов

Table 1. Physicochemical parameters of synthesized catalysts

Образец	Si/Al ^a	S _{кисл.} ^б , ммоль/г	S _{мезо.} ^б , м ² /г	S _{микро.} ^б , м ² /г
ZSM	57	0,41	154	170
ZSM-0.01	42	0,42	169	193
ZSM-0.05	36	0,43	194	217
ZSM-0.1	24	0,44	215	235
ZSM-0.2	15	0,45	244	250

Примечание: а - по данным РФЭ спектроскопии, б – определено по результатам хемосорбции аммиака, в – определено по результатам исследования сорбции азота
Notes: a – the data were found by XPC, б - was determined by ammonium chemisorption, c -was determined by nitrogen physisorption

Вымывание кремния из исходного цеолита способствует образованию дополнительных микро и мезопор, что приводит к увеличению их площади поверхности (табл. 1). Также наблюдается незначительное увеличение количества кислотных центров с 0,41 ммоль/г до 0,45 ммоль/г.

Тестирование катализаторов показало формирование смеси углеводородов практически

идентичного состава для всех образцов. В состав реакционной смеси продуктов входили: фракция легких олефинов (этилен, пропилен, бутен, изобутен) в количестве 21-25 мас. %, ароматическая фракция (бензол, толуол, диметилбензол, триметилбензол) в количестве 18-21 вес. % и 40-50 вес. % воды и легких балластных газов (CO₂, CO, CH₄).

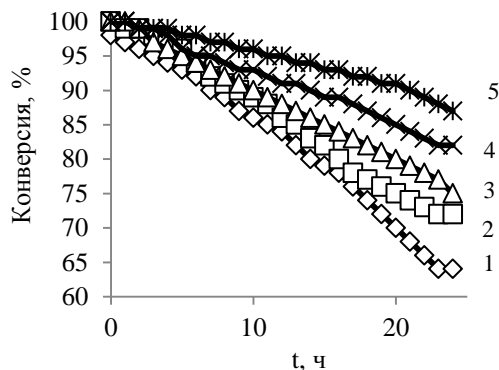
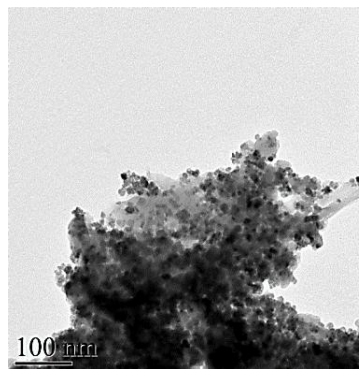
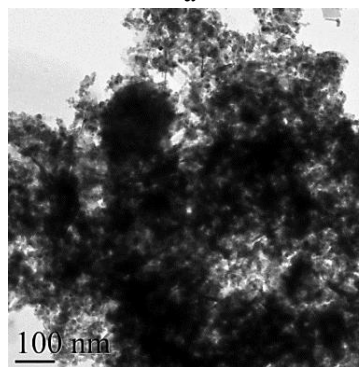


Рис. 3. Результаты исследования трансформации метанола на катализаторах 1) исходный H-ZSM-5, образец H-ZSM-5 обработанный раствором NaOH с концентрацией 2) 0,01 моль/л, 3) 0,05 моль/л, 4) 0,1 моль/л, 5) 0,2 моль/л

Fig. 3. Results of study of methanol transformation to hydrocarbons on catalysts 1) initial H-ZSM-5, H-ZSM-5 samples treated with NaOH solution of 2) 0.01 mol/l concentration, 3) 0.05mol/l concentration, 4) 0.1 mol/l concentration, 5) 0.2mol /l concentration



а



б

Рис. 4. Микрофотографии образца ZSM-0,2 а) до проведения процесса трансформации метанола, б) после проведения процесса трансформации метанола

Fig. 4. Micro photo of ZSM-0.2 sample а) before the methanol transformation process б) after transformation process

Начальная конверсия метанола при использовании исследуемых катализаторов составляет 98-100% для всех катализаторов, что может быть объяснено практически одинаковым количеством активных центров (0,41-0,45 ммоль/г) для всех изучаемых образцов (табл. 1). В дальнейшем наблюдалось уменьшение активности катализаторов. При этом исходный образец H-ZSM-5 потерял 35% своей начальной активности в течение 24 ч. Уменьшение отношения Si/Al и увеличение площади мезопор в образцах катализатора до проведения реакции трансформации метанола (табл. 1) способствует уменьшению потери активности исследуемых катализаторов.

Электронно-микроскопическое исследование наиболее стабильного образца катализатора ZSM-0.2 до и после проведения процесса трансформации метанола (рис. 4), показывает образование аморфного углерода на всей поверхности катализатора.

Исследование физико-химических характеристик катализаторов после реакции указывает на блокировку как части микро, так и мезопор (табл. 2) для всех образцов катализаторов.

Таблица 2

Физико-химические характеристики катализаторов после проведения реакции трансформации метанола
Table 2. Physical-chemical parameters of catalysts after the reaction of methanol transformation

Образец	Si/Al ^a	S _{кисл.} ^б , ммоль/г	S ^в _{мезо} , м ² /г	S ^в _{микро} , м ² /г
ZSM	37	0,27	100	66
ZSM-0.01	31	0,31	123	84
ZSM-0.05	27	0,33	147	99
ZSM-0.1	20	0,36	176	115
ZSM-0.2	11	0,40	196	132

Примечание: а - по данным РФЭ спектроскопии, б - определено по результатам хемосорбции аммиака, в - определено по результатам исследования сорбции азота

Notes: a – the data were found by X-Ray photoelectron spectroscopy, б – determined by ammonium chemisorption, в – determined by nitrogen physisorption

При этом также происходит уменьшение количества активных центров до 0,27-0,4 ммоль/г и соотношения Si/Al, что в свою очередь ведет к частичной потере активности катализаторов. Так-

же необходимо отметить, что диаметр кристаллов модифицированных цеолитов после проведения процесса трансформации метанола практически не изменился и составил 66-62 нм.

Гравиметрические измерения количества образовавшегося углерода на поверхности показали, что на поверхности исходного катализатора образуется 0,7 мг/(г·ч) углерода, а на поверхности образца H-ZSM-5, обработанного раствором NaOH с концентрацией 0,2 моль/л, образуется только 0,35 мг/(г·ч) углерода.

ВЫВОДЫ

Трансформация метанола в углеводороды является сложным каталитическим процессом, сопровождающимся формированием углеводородов ароматического ряда, легких олефинов, воды и балластных газов. Используемый для проведения процесса цеолит H-ZSM-5 характеризуется образованием на поверхности катализатора большого количества углерода, что в свою очередь приводит к блокировке пор и потере активности катализатора. Модификация исходного H-ZSM-5 раствором гидроксида натрия, приводит к образованию дополнительного количества мезопор, что в свою очередь способствует увеличению скорости диффузии продуктов реакции с поверхности катализатора, а также способствует уменьшению скорости накопления углерода на поверхности катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Киргина М.В., Левашова А.И., Попок Е.В., Чеканцев Н.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 11. С. 57-59;
Kirigina M.V., Levashova A.I., Popok E.V., Chekantsev N.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 11. P. 57-59 (in Russian).
2. **Писаренко В.Н., Писаренко Е.В., Саркисов П.Д.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 1. С. 111-113;
Pisarenko V.N., Pisarenko E.V., Sarkisov P.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 1. P. 111-113 (in Russian).
3. **Li J., Wang Y., Jia W., Xi Z., Chen H., Zhu Z., Hu Z.** // J. Energy Chem. 2014. V. 23. N 6. P. 771-780.
4. **Galadima A., Muraza O.** // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2015. V. 25. P. 303-316.