

УДК 544.478.12
AGRI T01

<https://doi.org/10.33619/2414-2948/49/01>

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В УГЛЕВОДОРОДЫ НА ЖЕЛЕЗО МОДИФИЦИРОВАННОМ ЦЕОЛИТЕ H-ZSM-5

©Долуда В. Ю., ORCID: 0000-0002-2865-9945, SPIN-код: 8836-6137, канд. хим. наук,
Тверской государственный технический университет, г. Тверь, Россия, doludav@yandex.ru

©Лакина Н. В., ORCID: 0000-0002-7293-8781, SPIN-код: 3871-7341, канд. хим. наук,
Тверской государственный технический университет, г. Тверь, Россия, lakina@yandex.ru

©Бровко Р. В., ORCID: 0000-0001-9945-566X, SPIN-код: 1638-1220, Тверской
государственный технический университет, г. Тверь, Россия, romanvictorovich69@mail.ru

DIETHYL ETHER TO HYDROCARBONS CATALYTIC TRANSFORMATION OVER IRON MODIFIED H-ZSM-5 ZEOLITE

©Doluda V., ORCID: 0000-0002-2865-9945, SPIN-code: 8836-6137,
Ph.D., Tver State Technical University, Tver, Russia, doludav@yandex.ru

©Lakina N., ORCID: 0000-0002-7293-8781, SPIN-code: 3871-7341, Ph.D.,
Tver State Technical University, Tver, Russia, lakina@yandex.ru

©Brovko R., ORCID: 0000-0001-9945-566X, SPIN-code: 1638-1220,
Tver State Technical University, Tver, Russia, romanvictorovich69@mail.ru

Аннотация. Уменьшение запасов традиционных источников углеводородов стимулирует повсеместное увеличение интереса к получению синтетических углеводородов из возобновляемых или малоценных источников сырья. Каталитическая трансформация метанола в углеводороды, наряду с процессом Фишера–Тропша, может рассматриваться в качестве возможного пути получения синтетических углеводородов. При этом активность и стабильность применяемых катализаторов оказывает решающее влияние на эффективность всего процесса в целом. Традиционно используемые в качестве катализаторов цеолиты и цеотипы различного строения характеризуются небольшими скоростями накопления углеводородов и непродолжительным периодом функционирования, что требует изменения их структурных характеристик или синтеза новых систем. Целью проведенной работы является получение железомодифицированных цеолитов типа H-ZSM-5 с целью увеличения скорости накопления жидких углеводородов и увеличения срока функционирования катализатора. Для выполнения поставленной цели была проведена модификация цеолита железом, определены основные физико–химические характеристики полученных катализаторов, осуществлен скрининг каталитических свойств. Модификация цеолитов железом производилась методом ионного обмена, в результате чего были синтезированы образцы с содержанием железа от 0,004 мас.% до 0,240 мас.%. При этом наблюдалось уменьшение поверхности микропор с 280 м²/г до 190 м²/г и уменьшение количества кислотных центров с 1,08 ммоль/г до 0,72 ммоль/г. Модификация цеолита железом с концентрации до 0,008 мас.% способствовала увеличению скорости трансформации диметилового эфира с 0,04 до 0,06 кг (ДМЭ)/(кг(Кат)ч) и последующему уменьшению скорости трансформации диметилового эфира до 0,03 кг (ДМЭ)/(кг(Кат)ч) при дальнейшем увеличении концентрации железа, однако при этом наблюдается увеличение селективности процесса к жидким углеводородам с 30 до 54%. Модификация цеолита хлоридом железа

способствует существенному изменению углеводородного состава. При увеличении концентрации железа с 0,004 мас.% до 0,240 мас.% происходит увеличение концентрации пропана, бутана и алифатических углеводородов с числом углеродных атомов шесть и более, также наблюдается уменьшение количества ароматических соединений.

Abstract. Decrease of traditional hydrocarbon feed stock stimulates a widespread interest in the development hydrocarbons synthesis from renewable or low-value sources. The catalytic transformation of methanol into hydrocarbons, along with the Fischer–Tropsch process, can be considered as a possible way to obtain synthetic hydrocarbons. At the same time, the activity and stability of the catalysts have a decisive influence on the efficiency of the whole process. Zeolites and zeotypes of various structures traditionally used as catalysts are characterized by low rates of hydrocarbon accumulation and a short period of functioning, which requires a change in their structural characteristics or the synthesis of new systems. The aim of this work is to obtain iron-modified H-ZSM-5 type zeolites in order to increase the rate of liquid hydrocarbons accumulation and increase the lifetime of the catalyst. To achieve this goal zeolite was modified with iron, the main physicochemical characteristics of the obtained catalysts were determined and the catalytic properties were screened. Modification of zeolites by iron was carried out by the ion exchange method, as a result samples with an iron content of 0.004 wt.% to 0.240 wt.% were synthesized. In this case the decrease in the micropores surface from 280 m²/g to 190 m²/g and decrease in the number of acid sites from 1.08 mmol/g to 0.72 mmol/g was noticed. Modification of zeolite with iron of concentration up to 0.008 wt. % contributed to an increase in transformation rate of dimethyl ether from 0.04 to 0.06 kg (DME)/(kg (Cat)h) and decrease to 0.03 kg (DME)/(kg (Cat) h) during further increasing of iron content, however process selectivity to liquid hydrocarbons increase from 30% to 54%. Modification of zeolite with iron contributes to a significant change in hydrocarbon composition. With an increase in the iron concentration from 0.004 wt.% to 0.017 wt.%, the increase in the concentration of propane, butane and aliphatic hydrocarbons with the number of carbon atoms of six or more was noticed along with a decrease in the concentration of aromatic compounds.

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

Keywords: dimethyl ether, hydrocarbons, zeolites, H-ZSM-5.

Введение

Постепенное истощение традиционных источников углеводородов, таких как нефть и природный газ, требует поиска и апробации технологий получения синтетических углеводородов из возобновляемого и малоценного сырья [1]. Среди широкодоступных в настоящее время путей переработки углеродсодержащего сырья необходимо выделить методы термической переработки включая: пиролиз, газификацию и ликвификацию сырья [1], однако в результате таких способов трансформации образуется широкий перечень углеводородов, кроме этого выход углеводородов не велик и варьируется в пределах 10–50% от массы исходного сырья. К более сложным методам получения углеводородов необходимо отнести синтез Фишера–Тропша и получение углеводородов путем каталитической трансформации метанола или его эфира на поверхности цеолитов в углеводороды [2–4]. Метод Фишера–Тропша включает газификацию любого углеродсодержащего сырья в синтез–газ, с последующей его трансформацией в углеводороды на катализаторах содержащих переходные металлы [1–2]. При использовании этого метода формируется преимущественно

синтетические углеводороды линейного строения. Метод трансформации диметилового эфира в углеводороды также включает в себя стадию образования синтез-газа, однако на последующей стадии синтез-газ трансформируется в смесь метанола и диметилового эфира, которые в дальнейшем превращаются в смесь углеводородов различного строения, включающие олифины, ароматические и алифатические углеводороды [1–4]. При этом получаемый широкий спектр углеводородов позволяет использовать их не только в качестве топлива, но и в качестве сырья для основного и тонкого органического синтеза. Синтезированные олифины и ароматические углеводороды могут быть использованы для получения полимеров, фармацевтических препаратов, а алифатические углеводороды могут быть использованы в качестве топлива [3–4]. Основным преимуществом трансформации диметилового эфира в углеводороды над процессом Фишера–Тропша является возможность осуществления процесса при сравнительно низких давлениях с существенно большим выходом целевого продукта [5–6]. Однако, применяемые в настоящее время в качестве катализаторов цеолиты [5–9] характеризуются быстрой дезактивацией, в результате образования углеродных отложений [10], что в свою очередь требует разработки методов увеличения стабильности применяемых катализаторов.

Материал и методы исследования

Получение железосодержащих цеолитов проводилось с использованием исходного образца H-ZSM-5 (HKC Corp Hong (Китай), $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25$). Для чего образец массой 20 г со средним диаметром кристаллов 70 мкм кальцинировался при 550 °С на воздухе и помещался в эксикатор для охлаждения. В дальнейшем высушенный образец обрабатывался 250 мл раствора NH_4NO_3 с концентрацией 0,1 моль/л, сушился при 105 °С и кальцинировался при 550 °С для перевода цеолита в H форму. После чего образец суспендировался в 250 растворе хлорида железа с концентрацией 0,01, 0,1, 0,5 моль/л на шейкере. В дальнейшем цеолит отфильтровывался и отмывался дистиллированной водой на фильтре и высушивался при 105 °С.

Определение удельной поверхности образцов катализаторов осуществлялось методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора площади поверхности и распределения пор по размерам *Beckman coulter SA 3100* (Coulter corporation, Miami, Florida). Для анализа изотермы адсорбции использовались модель t-графика.

Определение содержания железа выполнено на Рентген флуоресцентном спектрометре *Спектроскан Макс* (Россия).

Определение поверхностного соотношения Si/Al производилось с помощью метода Рентгенфотозлектронной спектроскопии, спектры были получены с помощью спектрометра ЭС 2403 М-Т (СКБ АП РАН). Для фотоэлектронного возбуждения использовалось характеристическое $\text{MgK}\alpha$ излучение ($h\nu = 1253,6$ эВ).

Для определения количества и силы Бренстедовских кислотных центров находящихся на поверхности синтезированных катализаторов была проведена термопрограммируемая десорбция аммиака на анализаторе хемосорбции газов *Chemosorb 4580* (Micrometrics, USA).

Проведение процесса трансформации диметилового эфира в углеводороды проводилось на установке, представленной на Рисунке 1.

В смеситель 6, нагретый до необходимой температуры (350 °С) и заполненный стеклянными шариками (или катализатором) в зависимости от режима проведения эксперимента, подается метанол с расходом 0,01 мл/мин насосом 7, при этом происходит образование паровой смеси.

Газовая смесь метанола и/или азота попадает в реактор 8, также нагретый до 350 °С, заполненный оксидом алюминия (6,4 г) (или цеолитом), где происходит синтез диметилового эфира, который отделяется от воды и метанола в холодильнике 9 и поступает в реактор 10, нагретый до необходимой реакционной температуры (350 °С), заполненный цеолитом (6,4 г).

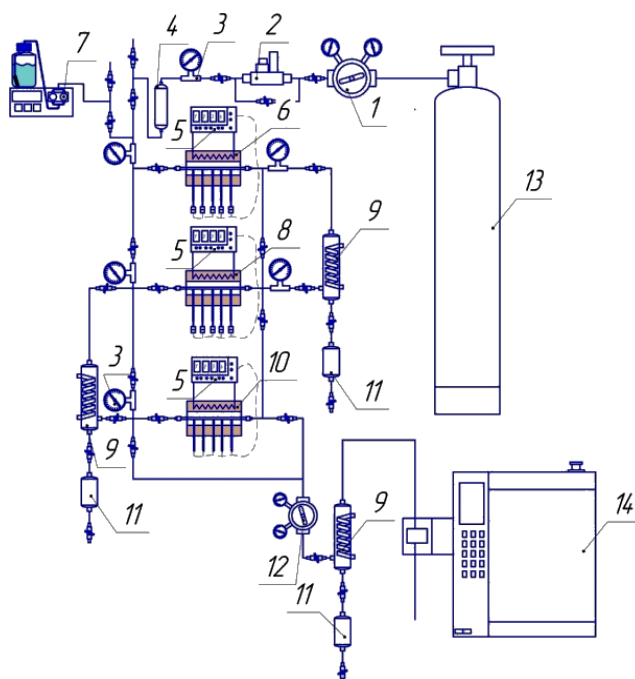


Рисунок 1. Установка каталитического трансформации диметилового эфира/метанола: 1 — редуктор давления азота; 2 — дозатор массового расхода азота; 3 — манометр; 4 — буферная емкость; 5 — контроллер температуры; 6 — испаритель; 7 — насос для подачи метанола; 8 — реактор синтеза диметилового эфира; 9 — холодильник; 10 — реактор синтеза углеводородов; 11 — коллектор фракций; 12 — регулятор давления в системе; 13 — баллон с азотом; 14 — хроматограф.

Газовые пробы отбираются с частотой раз в час автоматическим дозатором хроматографом. Жидкие пробы отбираются в соответствии с методикой эксперимента, определяется масса, доля фракции и состав углеводородной фракции. Анализ жидких углеводородов проводился с использованием газового хроматомасс-спектрометра Shimadzu HPMS2010, хроматографов кристаллюкс 4000М и кристалл 2000М в соответствии с ГОСТ Р 52714-2007.

Результаты и обсуждение

Результаты физико-химических исследований свидетельствуют о существенной модификации поверхности цеолита в процессе модификации железом (Таблица 1). Так введение железа в матрицу цеолита H-ZSM-5 приводит к уменьшению количества микропор с 280 до 190 м²/г, площадь поверхности мезопор при этом уменьшается с 75 до 50 м²/г при увеличении концентрации железа с 0,004 мас.% до 0,24 мас.% (Таблица).

Уменьшение количества микропор (Рисунок 2а) возможно объяснить кристаллизацией наночастиц железа в микропорах цеолита и как следствие их блокировкой. Также по данным исследования хемосорбции аммиака наблюдается уменьшение количества кислотных центров с 1,24 ммоль/г до 0,06 ммоль/г (Таблица, Рисунок 2б), соотношение кремний алюминий незначительно увеличивается с 95 до 140, что свидетельствует о вымывании алюминия в процессе синтеза катализатора (Таблица).

Таблица.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
 ОБРАЗЦОВ ЦЕОЛИТА H-ZSM-5 МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗА

Образцы	Площадь поверхности, м ² /г		Количество активных центров, ммоль/г		Скорость трансформации ДМЭ, кг (ДМЭ)/(кг(Кат)×ч)	Селективность образования жидких углеводородов, %
	Микропоры	Мезопоры	t=310 °C	t=560 °C		
ZSM-5-Fe-0,004 масс. %	280	75	0,72	0,36	0,06	30
ZSM-5-Fe-0,08 масс. %	216	70	0,45	0,25	0,04	36
ZSM-5-Fe-0,24 масс. %	190	45	0,05	0,01	0,03	54

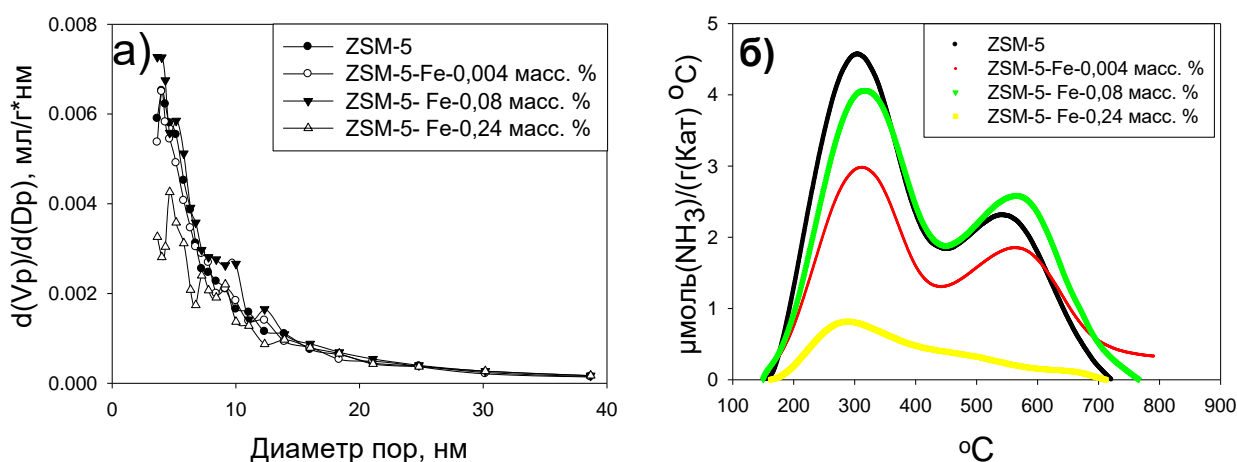


Рисунок 2. Кривые а) распределения пор по размерам; б) хемосорбции аммиака на поверхности железомодифицированных цеолитов.

Увеличение содержания железа в цеолите с 0 мас.% до 0,004 мас.% способствовало существенному увеличению конверсии диметилового эфира в углеводороды с 35–38% до 48–50% (Рисунок 3). Дальнейшее увеличение содержания железа до 0,24 мас.% привело к понижению конверсии диметилового эфира до 18–20%, что может являться результатом как понижения кислотности активных центров, так и некоторым уменьшением их доступности.

В процессе трансформации диметилового эфира в углеводороды на исходном цеолита H-ZSM-5 общее количество образующихся парафинов составляет 42–43 мас.% от общего количества синтезированных углеводородов, количество образовавшихся олефинов составило 25–26 мас. %, а доля различных ароматических соединений составила 32–33 мас.% (Рисунок 4). При этом жидкая органическая фаза состоит из 1–7 мас.% парафинов, 1–2 мас.% олефинов и 90–95 мас.% различных ароматических соединений. При этом состав жидкой органической фазы не постоянен и варьируется в зависимости от количества трансформированного диметилового эфира. Так в течение реакции наблюдается увеличение содержания алифатических углеводородов с числом углеродных атомов шесть и более, начальное же количество образующихся алифатических углеводородов более зависит от количества активных кислотных центров.

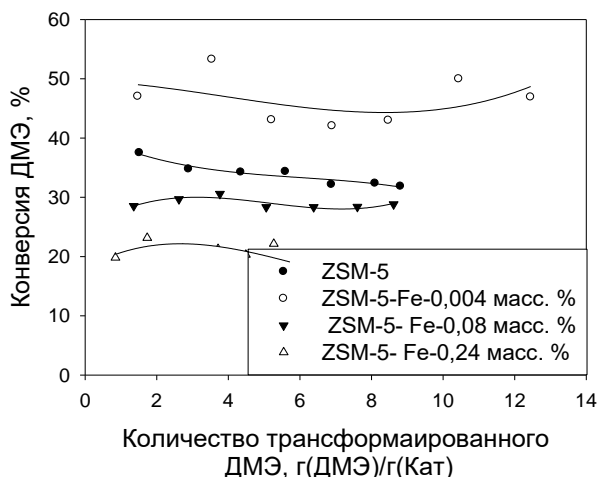


Рисунок 3. Кривые а) распределения пор по размерам; б) хемосорбции аммиака на поверхности железомодифицированных цеолитов.

Введение железа в структуру цеолита способствует существенному изменению углеводородного состава (Рисунок 4). При увеличении концентрации железа с 0,004 мас.% до 0,24 мас.% происходит увеличение концентрации пропана, бутана и алифатических углеводородов с числом углеродных атомов шесть и более, также наблюдается уменьшение количества ароматических и полиароматических соединений.

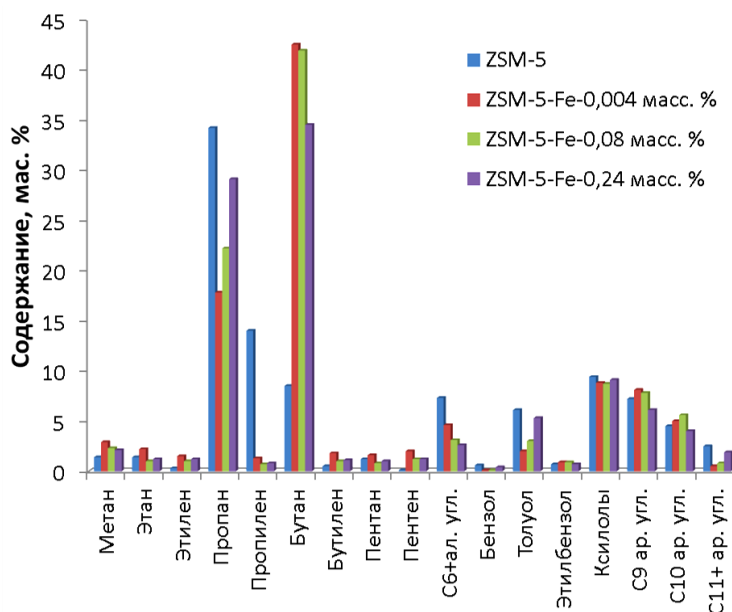


Рисунок 4. Состав углеводородов, образовавшихся в процессе трансформации диметилового эфира в углеводороды.

Уменьшение количества тяжелых ароматических углеводородов при использовании образцов катализаторов содержащих железо, может быть объяснено как уменьшением количества кислотных центров, так и форматированием смешанных метало–кремниевых активных центров, уменьшающих скорость образования конденсированных ароматических соединений.

Заключение

Модификация цеолита типа H-ZSM-5 железом приводит к изменению структурных характеристик поверхности цеолита, в том числе к некоторому уменьшению кислотности поверхности и количества микропор. Также введение железа в состав цеолита способствует образованию смешанных железо содержащих активных центров, что в свою очередь приводит к увеличению конверсии диметилового эфира до 50%, при содержании железа 0,004 мас.%. Кроме того для всех железомодифицированных цеолитов наблюдается существенное уменьшение количества образующихся тяжелых полиароматических углеводородов, что также имеет важное значение, как для технических показателей жидкой фракции углеводородов, так и для обеспечения долгосрочной работы самих катализаторов.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ №17-08-00568 А.

Список литературы:

1. Deimund M. A., Schmidt J. E., Davis M. E. Effect of pore and cage size on the formation of aromatic intermediates during the methanol-to-olefins reaction // Topics in Catalysis. 2015. V. 58. №7-9. P. 416-423. <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0384-y>
2. Wu L., Hensen E. J. M. Comparison of mesoporous SSZ-13 and SAPO-34 zeolite catalysts for the methanol-to-olefins reaction // Catalysis Today. 2014. V. 235. P. 160-168. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.02.057>
3. Hwang A., Kumar M., Rimer J. D., Bhan A. Implications of methanol disproportionation on catalyst lifetime for methanol-to-olefins conversion by HSSZ-13 // Journal of catalysis. 2017. V. 346. P. 154-160. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.12.003>
4. Bialek R., Meier W. M., Davis M., Annen M. J. The synthesis and structure of SSZ-24, the silica analog of APO4-5 // Zeolites. 1991. V. 11. №5. P. 438-442. [https://doi.org/10.1016/S0144-2449\(05\)80114-9](https://doi.org/10.1016/S0144-2449(05)80114-9)
5. Zones S. I., Yuen L. T. Chapter 25 - AFI SSZ-24 Si(100) // Verified Syntheses of Zeolitic Materials. Amsterdam: Elsevier Science, 2001. pp. 99-101. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-50703-7.X5094-7>
6. Kubota Y., Maekawa H., Miyata S., Tatsumi T., Sugi Y. Hydrothermal synthesis of metallosilicate SSZ-24 from metallosilicate beta as precursors // Microporous and mesoporous materials. 2007. V. 101. №1-2. P. 115-126. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.11.037>
7. Han L., Zhao X., Yu H., Hu Y., Li D., Sun D., ... Wang J. Preparation of SSZ-13 zeolites and their NH₃-selective catalytic reduction activity // Microporous and Mesoporous Materials. 2018. V. 261. P. 126-136. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.11.012>
8. Bohström Z., Arstad B., Lillerud K. P. Preparation of high silica chabazite with controllable particle size // Microporous and Mesoporous Materials. 2014. V. 195. P. 294-302. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.03.030>
9. Bohström Z., Lillerud K. P. Crystal growth kinetics of unseeded high silica chabazite // Journal of Crystal Growth. 2018. V. 498. P. 154-159. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.06.016>
10. Zhu Q., Kondo J. N., Ohnuma R., Kubota Y., Yamaguchi M., Tatsumi T. The study of methanol-to-olefin over proton type aluminosilicate CHA zeolites // Microporous and Mesoporous Materials. 2008. V. 112. №1-3. P. 153-161. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.09.026>

References:

1. Deimund, M. A., Schmidt, J. E., & Davis, M. E. (2015). Effect of pore and cage size on the formation of aromatic intermediates during the methanol-to-olefins reaction. *Topics in Catalysis*, 58(7-9), 416-423. <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0384-y>
2. Wu, L., & Hensen, E. J. (2014). Comparison of mesoporous SSZ-13 and SAPO-34 zeolite catalysts for the methanol-to-olefins reaction. *Catalysis Today*, 235, 160-168. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.02.057>
3. Hwang, A., Kumar, M., Rimer, J. D., & Bhan, A. (2017). Implications of methanol disproportionation on catalyst lifetime for methanol-to-olefins conversion by HSSZ-13. *Journal of catalysis*, 346, 154-160. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.12.003>
4. Bialek, R., Meier, W. M., Davis, M., & Annen, M. J. (1991). The synthesis and structure of SSZ-24, the silica analog of AIPO4-5. *Zeolites*, 11(5), 438-442. [https://doi.org/10.1016/S0144-2449\(05\)80114-9](https://doi.org/10.1016/S0144-2449(05)80114-9)
5. Zones S. I., Yuen L. T. (2001) Chapter 25 - AFI SSZ-24 Si(100) // Verified Syntheses of Zeolitic Materials. Amsterdam: Elsevier Science, 99-101. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-50703-7.X5094-7>
6. Kubota, Y., Maekawa, H., Miyata, S., Tatsumi, T., & Sugi, Y. (2007). Hydrothermal synthesis of metallosilicate SSZ-24 from metallosilicate beta as precursors. *Microporous and mesoporous materials*, 101(1-2), 115-126. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.11.037>
7. Han, L., Zhao, X., Yu, H., Hu, Y., Li, D., Sun, D., ... & Wang, J. (2018). Preparation of SSZ-13 zeolites and their NH₃-selective catalytic reduction activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 261, 126-136. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.11.012>
8. Bohström, Z., Arstad, B., & Lillerud, K. P. (2014). Preparation of high silica chabazite with controllable particle size. *Microporous and Mesoporous Materials*, 195, 294-302. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.03.030>
9. Bohström, Z., & Lillerud, K. P. (2018). Crystal growth kinetics of unseeded high silica chabazite. *Journal of Crystal Growth*, 498, 154-159. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.06.016>
10. Zhu, Q., Kondo, J. N., Ohnuma, R., Kubota, Y., Yamaguchi, M., & Tatsumi, T. (2008). The study of methanol-to-olefin over proton type aluminosilicate CHA zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 112(1-3), 153-161. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.09.026>

Работа поступила
в редакцию 20.11.2019 г.

Принята к публикации
25.11.2019 г.

Ссылка для цитирования:

Долуда В. Ю., Лакина Н. В., Бровко Р. В. Каталитическая трансформация диметилового эфира в углеводороды на железо модифицированном цеолите H-ZSM-5 // Бюллетень науки и практики. 2019. Т. 5. №12. С. 12-19. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/49/01>

Cite as (APA):

Doluda, V., Lakina, N., & Brovko, R. (2019). Diethyl Ether to Hydrocarbons Catalytic Transformation Over Iron Modified H-ZSM-5 Zeolite. *Bulletin of Science and Practice*, 5(12), 12-19. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/49/01> (in Russian).