

УДК 544.47
AGRIS P33

<https://doi.org/10.33619/2414-2948/54/02>

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ
МЕТАНОЛА / ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В УГЛЕВОДОРОДЫ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Zn-МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА H-ZSM-5**

©Дзюба М. А., Тверской государственный технический университет,
г. Тверь, Россия, maria.dziuba2017@yandex.ru

©Навроцкая И. В., Тверской государственный технический университет, г. Тверь, Россия

©Бровко Р. В., ORCID: 0000-0001-9945-566X, SPIN-код: 1638-1220, Ивановский химико-технологический университет, г. Иваново, Россия, romanvictorovich69@mail.ru

©Долуда В. Ю., ORCID: 0000-0002-2865-9945, SPIN-код: 8836-6137, д-р хим. наук, Ивановский химико-технологический университет, г. Иваново, Россия, doludav@yandex.ru

**METHANOL / DIMETHYL ETHER CATALYTIC TRANSFORMATION
OVER Zn-MODIFIED H-ZSN-5 ZEOLITE**

©Dziuba M., Tver State Technical University, Tver, Russia, maria.dziuba2017@yandex.ru

©Navrotskaya I., Tver State Technical University, Tver, Russia

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

©Doluda V., ORCID: 0000-0002-2865-9945, SPIN-code: 8836-6137, Dr. habil., Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, Russia, doludav@yandex.ru

Аннотация. Повсеместно истощающиеся запасы традиционных углеводородов требуют разработки технологии получения синтетических углеводородов из возобновляемых источников или отходов производства и жизнедеятельности человека. В настоящее время среди возможных способов получения синтетических углеводородов необходимо отметить метод Фишера–Тропша и метод каталитической трансформации метанола / диметилового эфира. При этом получение синтетических углеводородов из синтез-газа, метод Фишера–Тропша, пригоден для получения углеводородов линейного строения. Синтез углеводородов с использованием метанола / диметилового эфира пригоден для получения олефинов, разветвленных парафинов, ароматических и полиароматических углеводородов. При этом в зависимости от условий проведения синтеза возможно преимущественное получение определенного типа углеводородов, что существенно повышает ценность этого процесса. В представленной статье исследуется модификация цеолита типа H-ZSM-5 цинком с целью увеличения выхода жидких углеводородов, для чего цеолит в кислотной форме обрабатывался растворами ацетата цинка разной концентрацией с последующим кальцинированием образцов. Эффективность работы катализаторов исследована в проточной трубчатой установке, также определена поверхностная кислотность образцов. Увеличение содержания цинка в цеолите способствовало уменьшению кислотности образцов и модификации их активных центров. Однако, при высоком содержании цинка происходит образование отдельной оксидной фазы, что способствует некоторому увеличению кислотности. Модификация цеолита цинком приводит к уменьшению скорости трансформации диметилового эфира и скорости образования жидких углеводородов. Однако, общее уменьшение кислотности и модификация цеолита цинком способствует

существенному уменьшению количества образующихся тяжелых ароматических соединений, при этом наблюдается увеличение количества образующихся газообразных и жидких углеводородов.

Abstract. The universally depleting reserves of traditional hydrocarbons require the development of a technology for producing synthetic hydrocarbons from renewable sources or human waste. Currently, among the possible methods for producing synthetic hydrocarbons, it is necessary to note the Fischer–Tropsch method and the method of methanol / dimethyl ether catalytic transformation. Moreover, the production of synthetic hydrocarbons from synthesis gas — the Fischer–Tropsch method, is suitable for the production of linear hydrocarbons. The hydrocarbons synthesis using methanol / dimethyl ether is suitable for the production of olefins, branched paraffins, aromatic and polyaromatic hydrocarbons. Depending on the synthesis conditions, it is possible to preferentially obtain a certain type of hydrocarbon, which significantly increases the value of this process. In this article modification of zeolite type H-ZSM-5 with zinc is studied in order to increase the yield of liquid hydrocarbons. Zeolite in acid form was treated with zinc acetate solutions of different concentrations, followed by calcination of the samples. The efficiency of the catalysts was studied in a flow tube reactor set-up, and the surface acidity of the samples was also determined. An increase in the zinc content in zeolite contributed to a decrease in the acidity of the samples and modification of their active centers. However, at high zinc content, a separate oxide phase forms, which contributes to a slight increase in acidity. Modification of zeolite with zinc leads to a decrease in the rate of transformation of dimethyl ether and the rate of liquid hydrocarbons formation. However, a general decrease in acidity and modification of zeolite with zinc contributes to a significant decrease in the amount of heavy aromatic compounds formed, with an increase in the amount of gaseous and liquid hydrocarbons being formed.

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

Keywords: methanol, dimethyl ether, zeolites, catalyst, H-ZSM-5.

Введение

Повсеместное истощение запасов традиционных углеводородов способствует широкому поиску альтернативных путей их получения [1–2]. На сегодняшний день среди возможных способов синтеза углеводородов необходимо выделить синтезы Фишера–Тропша и каталитическую трансформацию метанола [3–5]. Синтез Фишера–Тропша заключается в последовательной трансформации синтез газа в углеводороды преимущественно линейного строения, в то время как основными продуктами каталитической трансформации метанола / диметилового эфира являются ароматические углеводороды, олефины и разветвленные алифатические углеводороды (Рисунок 1) [6–8]. Широкий перечень образующихся продуктов, в том числе большое количество ароматических углеводородов (Рисунок 1) является отличительной особенностью, каталитической трансформации метанола/ диметилового эфира в углеводороды. В качестве катализаторов трансформации метанола/ диметилового эфира в углеводороды необходимо отметить цеолиты различного строения: в том числе цеолиты с кристаллической решеткой типа MFI и SAPO [9–10]. Каталитическая трансформации метанола / диметилового эфира в углеводороды на цеолитах заключается в последовательной трансформации метанола / диметилового эфира в олефины, которые в свою очередь трансформируются в метил замещенные производные бензола. В дальнейшем возможно удлинение боковых цепей метил замещенных бензолов и их циклизация с

образованием полициклических соединений, в том числе нафталина, антрацена, фенантрена. Углеводороды насыщенного ряда образуются в результате трансмолекулярного присоединения водорода, в процессе образования ароматических углеводородов [1–3]. В зависимости от размеров реакционной ячейки цеолита возможно преимущественное образование олефинов, алифатических углеводородов или ароматических углеводородов. Кроме того, направление химических превращений, возможно, изменить модификацией каналов цеолитов, как при помощи металлов, так и неметаллов варьируя кислотные свойства, так и сродство поверхности к водороду, а также запуская дополнительные реакции [5, 7].

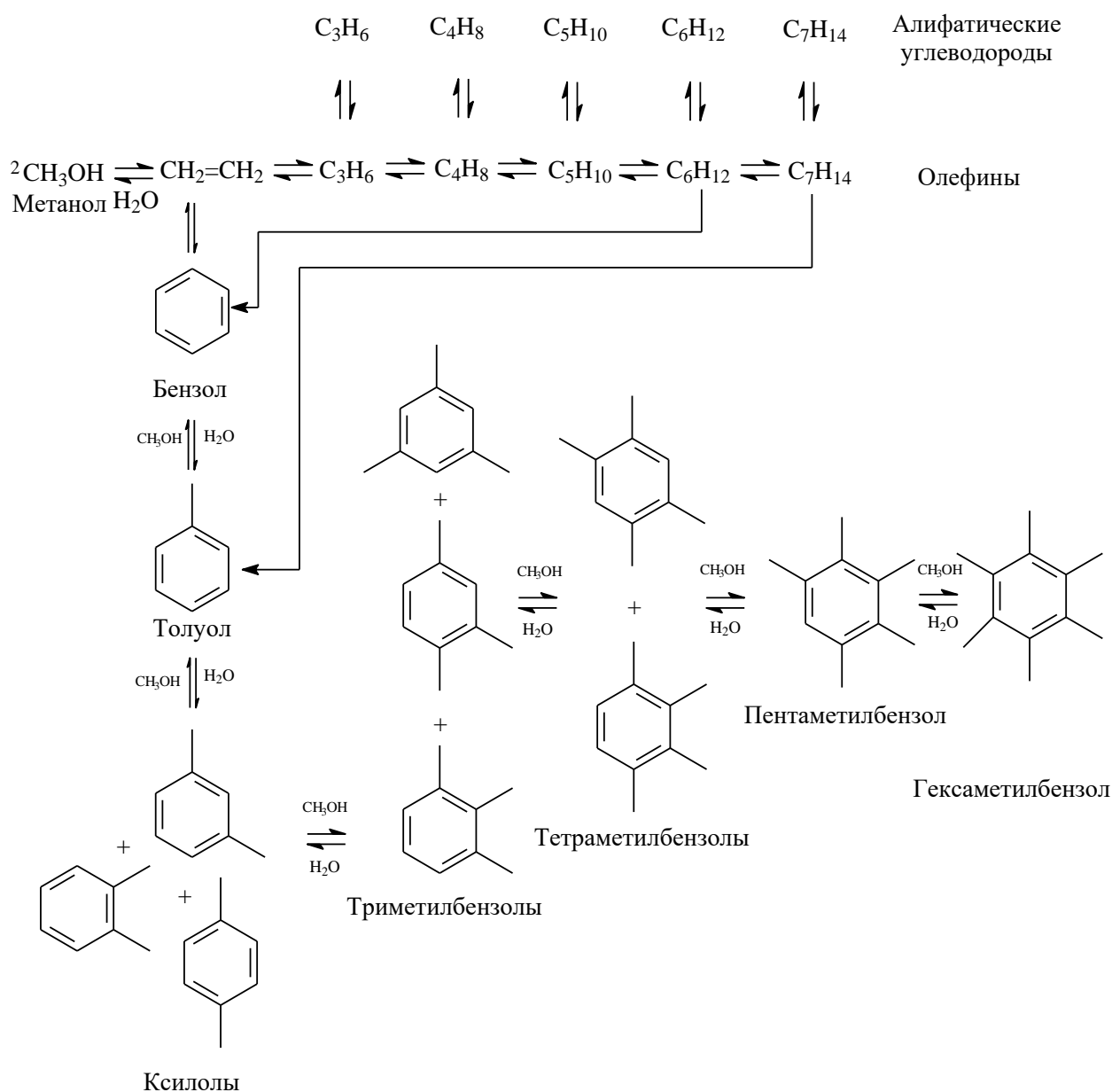


Рисунок 1. Каталитическая трансформация метанола / диметилового эфира в углеводороды.

Одним из недостатков процесса трансформации метанола / диметилового эфира в углеводороды является достаточно быстрая дезактивация катализаторов, связанная с отложением тяжелых ароматических соединений на активных центрах. Основным способом решения вышеуказанной проблемы является уменьшение количества образующихся полициклических углеводородов как в результате уменьшения скорости их образования, так

и в результате включения дополнительных реакций, расходуемых образующиеся полициклические углеводороды, для чего катализаторы могут быть также модифицированы металлами.

Материал и методы исследования

В экспериментах использовался цеолит типа H-ZSM-5 (HKC, Hong-Kong) в натриевой форме. Для перевода цеолита в кислотную форму 20 г цеолита помещались в 250 мл 1M раствора NH_4Cl и перемешивались в течение 4 ч, после чего проводилось центрифугирование при 4000 об/мин в течение 15 минут. Осадок промывался три раза дистиллированной водой и сушился при 105 °C и кальцинировали при 700 °C в течение 6 ч. Для дальнейшей модификации 10 г высушенного цеолита H-ZSM-5 суспендировалось в 250 мл раствора ацетата цинка (масса ацетата цинка 1,5 г, 3 г, 6 г). После чего раствор отделялся центрифугированием, осадок троекратно промывался дистиллированной водой, затем осадок высушивался при 105 °C и кальцинировался при 700 °C. Катализаторы обозначались в зависимости от количества вносимого ацетата цинка: ZSM-5-Zn-1.5, ZSM-5-Zn-3, ZSM-5-Zn-6. Количество и тип кислотных центров был изучен методом десорбции аммиака с поверхности цеолита с использованием хемосорбера AutoChem 2950 HP (Micrometrics, USA). Для чего в пластиковую кювету вносилось 0,3 г цеолита, через который продувался гелий со скоростью 10 мл/мин, при этом кювета нагревалась до 750 °C и выдерживалась при заданной температуре в течение часа. Впоследствии производилось переключение замена гелия на 10 мас.% аммиака в гелии, катализатор выдерживался в течение часа смеси аммиака в гелии. Затем проводилось переключение потока газа на гелий и производилась запись, во время которой кювета догревалась до 750 °C.

Исследование активности синтезированных каталитических систем производилась в трубчатой реакторной установке непрерывного действия, состоящей реактора получения диметилового эфира и реактора трансформации диметилового эфира в углеводороды. В реакторе трансформации метанола в диметиловый эфир помещалось 10,2 г оксида алюминия в качестве катализатора, в реактор синтеза углеводородов помещалось 6,3 г исследуемых катализаторов. Реактора догревались до 350 °C. Скорость подачи диметилового эфира (ДМЭ) поддерживалась на уровне 0,2 г(ДМЭ)/(г(Кат)*ч). Анализ продуктов реакции проводили методом газовой хроматографии с использованием газового хроматографа Кристалл-2000 (Россия, Хроматэк), оснащенного пламенно ионизационным детектором и детектором по теплопроводности. Количество образующихся жидких углеводородов также определялось гравиметрическим методом.

Результаты и обсуждение

Модификация цеолита цинком приводит к изменению количества кислотных центров (Рисунок 2). Так при добавлении 1,5 и 3 г ацетата цинка наблюдается уменьшение количества кислотных центров, как в низкотемпературной, так и в высокотемпературной области, что является результатом адсорбции ионов цинка на поверхности кислотных центров цеолита. При дальнейшем увеличении количества ацетата цинка до 6 г, образец ZSM-5-Zn-6, наоборот наблюдается увеличение кислотности поверхности, что является результатом образования выраженной фазы оксида цинка в каналах цеолита.

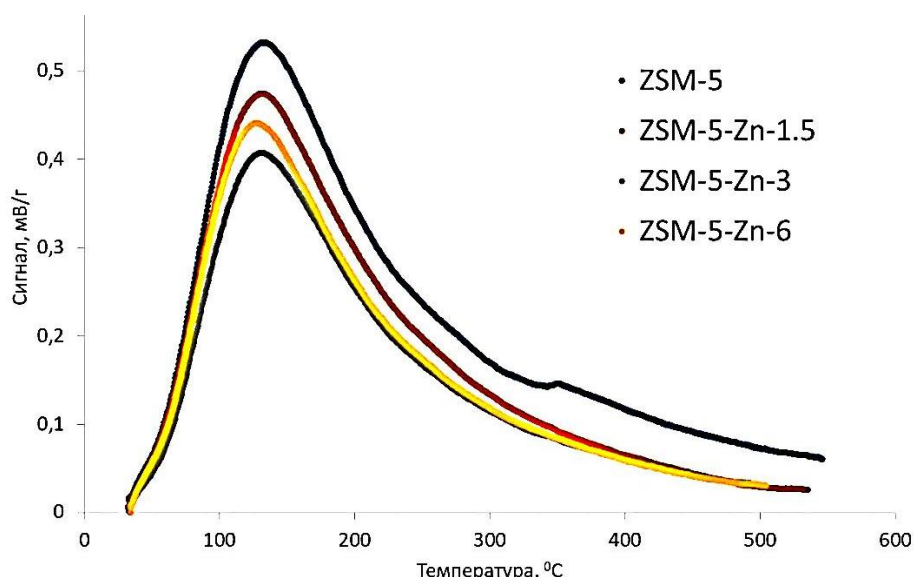


Рисунок 2. Кривые десорбции аммиака с поверхности цеолита при модификации поверхности цеолита H-ZSM-5 цинком.

Модификация цеолита H-ZSM-5 1,5 г ацетатом цинка практически не оказывает влияния на скорость трансформации диметилового эфира и скорость накопления жидких углеводородов (Рисунок 3).

В то время как увеличение количества ацетата цинка до 3 и 6 г приводит к снижению скорости конверсии диметилового эфира с 0,1 г (ДМЭ)/(г(Кат)*ч) до 0,06 (ДМЭ)/(г(Кат)*ч) и скорости образования жидких углеводородов (ЖУВ) с 0,06 до 0,04 г (ЖУВ)/(г(Кат)*ч) (Рисунок 3), что является результатом уменьшения кислотности поверхности цеолита.

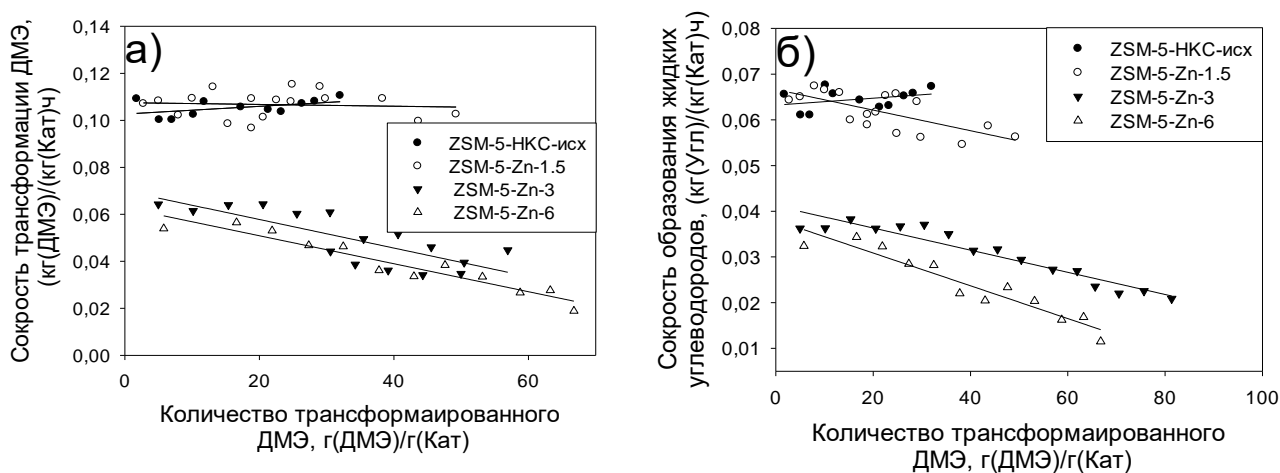


Рисунок 3. а) Зависимость скорости трансформации диметилового эфира, б) скорости образования жидких углеводородов от количества трансформированного диметилового эфира.

При модификации поверхности цеолита происходит значительное изменение состава образующейся смеси углеводородов (Рисунок 4). Так увеличение содержания цинка способствует значительному уменьшению количества образующихся тяжелых углеводородов.

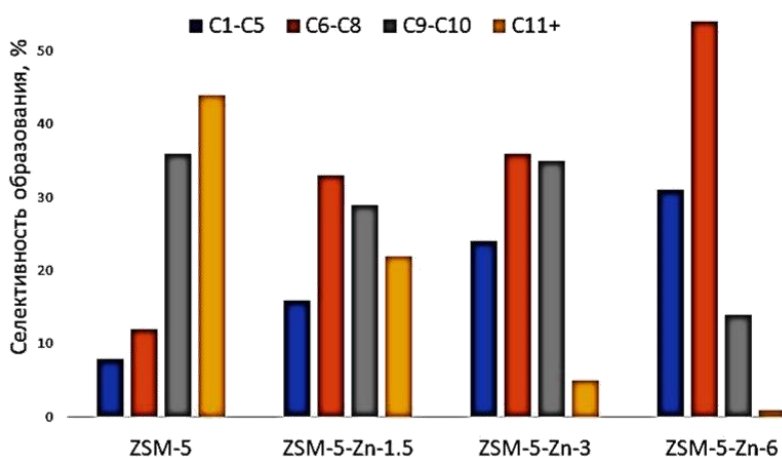


Рисунок 4. Изменение состава образующихся углеводородов для модифицированных цеолитов.

При этом наблюдается увеличение значительное увеличения количества образующихся газообразных углеводородов, что свидетельствует о сдвиге равновесия в сторону образования легких углеводородов. При этом наибольший выход жидких углеводородов с числом углеродных атомов 6–8 наблюдается для образца ZSM-5-Zn-3.

Заключение

Исследование влияния модификации цеолита типа H-ZSM-5 цинком позволило выявить уменьшение кислотности поверхности цеолита, как в низкотемпературной, так и в высокотемпературной областях, что является результатом адсорбции цинка на поверхности кислотных центров цеолита. Однако, при высоких содержаниях цинка происходит образование отдельной оксидной фазы, что приводит к некоторому увеличению кислотности. Модификация цеолита цинком приводит к некоторому уменьшению скорости трансформации диметилового эфира и скорости образования жидких углеводородов. Общее уменьшение кислотности и модификация цеолита цинком способствует существенному уменьшению количества образующихся тяжелых ароматических соединений, при этом наблюдается увеличение количества образующихся газообразных и жидких углеводородов.

Исследование выполнено в рамках проекта РНФ 18-79-10157.

Список литературы:

1. Zhang J., Xu L., Zhang Y., Huang Z., Zhang X., Zhang X., ... et Xu L. Hydrogen transfer versus olefins methylation: On the formation trend of propene in the methanol-to-hydrocarbons reaction over Beta zeolites // Journal of Catalysis. 2018. V. 368. P. 248-260. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.10.015>
2. Долуда В. Ю., Сульман М. Г., Матвеева В. Г., Лакина Н. В., Быков А. В., Сульман Э. М. Каталитическая трансформация метанола в углеводороды // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2015. №4. С. 60-66.
3. Chotiwan S., Somwongsa P., Laoubol S., Laoauporn P., Attanatho L., Laosombut T., Larpiattaworn S. Two-step catalytic hydrogenation of methanol to hydrocarbons conversion // Materials Today: Proceedings. 2019. V. 17. P. 1362-1369. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.156>
4. Arora S. S., Bhan A. The critical role of methanol pressure in controlling its transfer dehydrogenation and the corresponding effect on propylene-to-ethylene ratio during methanol-to-

hydrocarbons catalysis on H-ZSM-5 // *Journal of Catalysis*. 2017. V. 356. P. 300-306. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.10.014>

5. 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>

6. Lee S., Choi M. Unveiling coke formation mechanism in MFI zeolites during methanol-to-hydrocarbons conversion // *Journal of catalysis*. 2019. V. 375. P. 183-192. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.05.030>

7. Zhang Z., Liu B., Liu F., Zhao Y., Xiao, T. Effect of nickel loading on the performance of nano-and micro-sized ZSM-5 catalysts for methanol to hydrocarbon conversion // *Catalysis Today*. 2018. V. 317. P. 21-28. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.044>

8. Li L. P., Ling G. U., Chun J. I. N., Peng, F. E. I. Synthesis of SiGeAl-ITQ-13 and SiAl (B)-ITQ-13 and their catalytic performance in the conversion of methanol to hydrocarbons // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2017. V. 45. №10. P. 1244-1250. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(17\)30056-7](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(17)30056-7)

9. Grahn M., Faisal A., Öhrman O. G., Zhou M., Signorile M., Crocellà V., ..., Hedlund J. Small ZSM-5 crystals with low defect density as an effective catalyst for conversion of methanol to hydrocarbons // *Catalysis Today*. 2020. V. 345. P. 136-146. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.09.023>

10. Kim S., Park G., Kim S. K., Kim Y. T., Jun K. W., Kwak G. Gd/HZSM-5 catalyst for conversion of methanol to hydrocarbons: effects of amounts of the Gd loading and catalyst preparation method // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. V. 220. P. 191-201. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.056>

References:

1. Zhang, J., Xu, L., Zhang, Y., Huang, Z., Zhang, X., Zhang, X., ... & Xu, L. (2018). Hydrogen transfer versus olefins methylation: On the formation trend of propene in the methanol-to-hydrocarbons reaction over Beta zeolites. *Journal of Catalysis*, 368, 248-260. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.10.015>

2. Doluda, V., Sulman, M., Matveeva, V., Lakina, N., Bykov, A., & Sulman, E. (2015). Catalytic methanol transformation in hydrocarbons. *Bulletin of Tver State University. Dev: Chemistry*, 4. 60-66. (in Russian).

3. Chotiwan, S., Somwongsa, P., Laoubol, S., Laoauyporn, P., Attanatho, L., Laosombut, T., & Larpkiattaworn, S. (2019). Two-step catalytic hydrogenation of methanol to hydrocarbons conversion. *Materials Today: Proceedings*, 17, 1362-1369. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.156>

4. Arora, S. S., & Bhan, A. (2017). The critical role of methanol pressure in controlling its transfer dehydrogenation and the corresponding effect on propylene-to-ethylene ratio during methanol-to-hydrocarbons catalysis on H-ZSM-5. *Journal of Catalysis*, 356, 300-306. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.10.014>

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

6. Lee, S., & Choi, M. (2019). Unveiling coke formation mechanism in MFI zeolites during methanol-to-hydrocarbons conversion. *Journal of catalysis*, 375, 183-192. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.05.030>



7. Zhang, Z., Liu, B., Liu, F., Zhao, Y., & Xiao, T. (2018). Effect of nickel loading on the performance of nano- and micro-sized ZSM-5 catalysts for methanol to hydrocarbon conversion. *Catalysis Today*, 317, 21-28. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.044>

8. Li, L. P., Ling, G. U., Chun, J. I. N., & Peng, F. E. I. (2017). Synthesis of SiGeAl-ITQ-13 and SiAl (B)-ITQ-13 and their catalytic performance in the conversion of methanol to hydrocarbons. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 45(10), 1244-1250. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(17\)30056-7](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(17)30056-7)

9. Grahn, M., Faisal, A., Öhrman, O. G., Zhou, M., Signorile, M., Crocellà, V., ..., & Hedlund, J. (2020). Small ZSM-5 crystals with low defect density as an effective catalyst for conversion of methanol to hydrocarbons. *Catalysis Today*, 345, 136-146. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.09.023>

10. Kim, S., Park, G., Kim, S. K., Kim, Y. T., Jun, K. W., & Kwak, G. (2018). Gd/HZSM-5 catalyst for conversion of methanol to hydrocarbons: effects of amounts of the Gd loading and catalyst preparation method. *Applied Catalysis B: Environmental*, 220, 191-201. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.056>

Работа поступила
в редакцию 08.03.2020 г.

Принята к публикации
11.03.2020 г.

Ссылка для цитирования:

Дзюба М. А., Навроцкая И. В., Бровко Р. В., Долуда В. Ю. Каталитическая трансформация метанола / диметилового эфира в углеводороды с использованием Zn-модифицированного цеолита H-ZSM-5 // Бюллетень науки и практики. 2020. Т. 6. №5. С. 21-28. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/54/02>

Cite as (APA):

Dziuba, M., Navrotskaya, I., Brovko, R., & Doluda, V. (2020). Methanol / Dimethyl Ether Catalytic Transformation Over Zn-modified H-ZSN-5 Zeolite. *Bulletin of Science and Practice*, 6(5), 21-28. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/54/02>