

# ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА

Сафаров Б.Ж.

Бухарский инженерно-технологический институт

*В результате проведенного исследования показано, что при использовании цеолитов в смеси с катализатором синтеза метанола возможно прямое получение диметилового эфира из синтез-газа. Охарактеризованы кислотные свойства и текстурные параметры цеолитных катализаторов. Наибольший выход диметиловый эфир ДМЭ 43 об.% получен при однократном прохождении синтез-газа через последовательно загруженные катализаторы R-1.*

**Ключевые слова:** диметиловый эфир (ДМЭ), диметилсульфат, метилацетат синтез-газ, метанол, цеолит, бифункциональный катализатор, конверсия, силикатный модуль HZSM-5.

*Олиб борилган тадқиқотлар шуни кўрсададики, цеолитлар аралашмасидаги катализаторлар ёрдамида синтез газидан метанол синтез қилишда тўғридан-тўғри диметил эфирини олиши имконияти мавжудлиги аниқланиб топилди. Цеолитли катализаторларнинг кислоталик ва текстуралли параметрлари тавсифлаб берилди. Энг кўп миқдордаги диметил эфири ДМЭ 43 % кетма-кет тартибда юкланган R-1 катализаторлардан синтез газини бир қаррали ўтишида ҳосил қилиниб олинди.*

**Таянч иборалар:** диметил эфири (ДМЭ), диметилсульфат, метилацетат синтез-газ, метанол, цеолит, бифункционал катализатор, конверсия, силикатли модуль HZSM-5.

*As a result of the study, it was shown that when using zeolites mixed with a methanol synthesis catalyst, it is possible to directly obtain dimethyl ether from synthesis gas. The acidic properties and texture parameters of zeolite catalysts are characterized. The highest yield of dimethyl ether DME 43 vol.% Obtained with a single passage of synthesis gas through sequentially loaded catalysts R-1.*

**Key words:** dimetilovyye efiry (DME), dimetilsul'fat, metilatsetat, sintez-gaz, metanol, tseolit, bifunksional'nyy katalizator, konversiya, silikatli modul' HZSM-5.

Известно, что в настоящее время с целью получения высокооктанового бензина служить диметиловый эфир. В химическом промышленности диметиловый эфир является важным сырьем для производства таких химических веществ, как диметилсульфат, метилацетат и легкие олефины, а также используется как экологически безопасный пропеллент для аэрозольных баллонов. По физическим свойствам ДМЭ аналогичен сжиженным нефтяным газам и, соответственно, может храниться в тех же условиях, легко транспортируется [1].

ДМЭ может использоваться в качестве замены метанола в производстве легких олефинов важно то, что ДМЭ можно использовать как экологически чистое топливо для двигателей внутреннего сгорания. Он хорош тем, что полностью укладывается в рамки самых жестких европейских требований по содержанию твердых частиц в автомобильных выхлопах. По теплотворной способности ДМЭ уступает традиционному дизельному топливу - пропану и бутану, но его цетановое число гораздо выше: для обычного дизельного топлива оно 40-55, а для ДМЭ - 55-60. Так что преимущество ДМЭ перед дизельным топливом при запуске холодного двигателя очевидно. Кроме того, для горения ДМЭ необходимо меньше кислорода, чем для горения дизельного топлива.

В настоящее время ДМЭ рассматривается учеными разных стран как альтернатива нефти, поскольку считается, что добыча нефти в мире достигла своего пика и ее потребление опережает разработку новых месторождений. Использование ДМЭ в качестве топлива или добавки к топливу улучшает экологические показатели выхлопа дизельных двигателей вследствие высокого содержания кислорода и отсутствия C-S связей в его молекулярной структуре.

Крупно тоннажные производство ДМЭ является актуальной задачей. В настоящее время ДМЭ производят путем дегидратации метанола на кислотных катализаторах, таких как  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и цеолиты. Метанол синтезируют из синтез-газа на  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$

катализаторах. Промышленный интерес представляет прямое получение ДМЭ из синтез-газа на смешанных катализаторах. Получение диметилового эфира в одну стадию использованием бифункциональных катализаторов позволяет значительно увеличить выход диметилового эфира [2]. По экономическим оценкам, стоимость производства ДМЭ путем прямого синтеза составляет около двух третей затрат от производства ДМЭ в процессе дегидратации метанола. По литературным данным, наиболее распространенными смешанными катализаторами процесса получения диметилового эфира из синтез-газа являются смеси катализаторов синтеза метанола, в частности  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ , и кислотных катализаторов дегидратации. Механизм реакции и роль каждого компонента катализатора  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  рассмотрены в работах [3].

Для создания эффективных катализаторов этого процесса необходимо особое внимание уделять подбору носителя (оксид алюминия, диоксид кремния или кизельгур) и проведению предварительной термообработки катализатора. Воздействуя на активную часть катализатора путем предварительной термообработки, приводящей к усилению взаимодействия активной фазы с носителем, или вводя в состав катализатора модифицирующие оксидные добавки, можно усилить полимеризационные свойства катализатора и, следовательно, увеличить селективность реакции в отношении образования жидких углеводородов. Синтез Фишера-Тропша сильно экзотермический процесс. Отвод большого количества тепла в ходе синтеза представляет собой важнейшую проблему при проектировании промышленных установок. Селективное превращение синтез-газа в метанол хорошо освоенный промышленный технологический процесс.

Для дегидратации спирта в ДМЭ используются такие кислотные катализаторы, как  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , алюмосиликат и ZSM цеолит. Каталитические свойства цеолитов связывают с наличием кислотных центров различной природы. Можно предполагать, что использование цеолитных катализаторов типа HZSM в реакции получения ДМЭ позволит получить целевой продукт с высоким выходом.

Целью данной работы являлось изучение каталитической активности смешанных катализаторов на основе катализатора синтеза метанола  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  и цеолитов с различным силикатным модулем в процессе прямого получения диметилового эфира из синтез-газа.

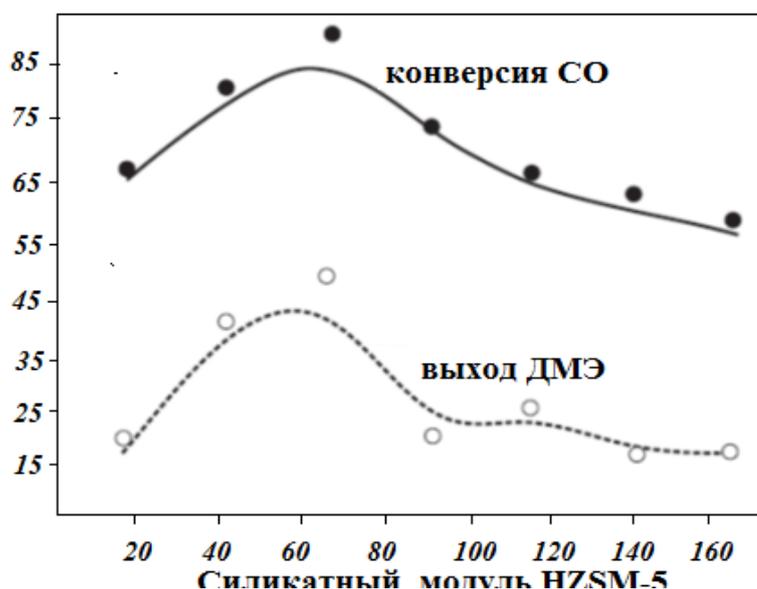
Процесс прямого получения ДМЭ из синтез-газа проводили на каталитической установке высокого давления в реакторе диаметром 11 мм при следующих параметрах: насыпной объем катализатора  $5 \text{ см}^3$ , температуры от 483 до 563 К, рабочее давление 3 МПа, скорость сырьевого потока ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) 48 мл/мин, молярное соотношение исходных газов  $\text{CO:H}_2 = 1:2$ . Катализатор синтеза метанола (далее обозначен как R-1) имел состав, масс. %: 11 – CuO, 28 – ZnO, 61 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В качестве катализатора дегидратации метанола до ДМЭ были использованы высоко-кремнеземные цеолиты типа HZSM-5. Перед загрузкой в реактор образцы (смесь порошков) прессовали в таблетки и посредством дальнейшего дробления получали фракцию катализатора 0,5–1 мм. Предварительно проведенные опыты с различной схемой загрузки показали, что наиболее целесообразна следующая схема: первый слой– $2 \text{ см}^3$  катализатора синтеза метанола R-1, второй слой– $1 \text{ см}^3$  физической смеси катализаторов R-1 и катализатор дегидратации (HZSM-5), третий слой– $2 \text{ см}^3$  цеолита. Единая схема в сравнительных экспериментах необходима, так как состав и количество катализатора и цеолита влияют на состав реакционной смеси на выходе из реактора. Перед началом работы катализатор восстанавливали в потоке водорода при давлении 3 МПа и температуре 573 К в течение 3–5 ч. По данным температурно-программированного восстановления переход меди из окисленного состояния в металлическое происходит в температурном интервале 473–573К.

Хроматографический анализ продуктов реакции выполняли на газовом хроматографе «Agilent 6890» в АО «Бухорнефтьгазтаджикот». Идентификацию CO,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  проводили на колонке, заполненной адсорбентом (активированный уголь)

идентификацию воды, диметилового эфира и метанола. В качестве газа-носителя использовали аргон и гелий.

Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора. что максимальный выход диметилового эфира составляет 38 об.% при конверсии CO 62 об.%.

Замена  $Al_2O_3$  на цеолиты при послойной загрузке катализатора приводит к повышению выхода диметилового эфира (рис.1). Использование цеолитов позволяет проводить процесс при температуре 487 К, в то время как с  $Al_2O_3$  процесс проводили при 563 К. Каталитические показатели процесса зависят от силикатного модуля цеолита (см. рис.1). Наибольший выход ДМЭ (34 %) наблюдается при использовании в качестве катализатора дегидратации HZSM-5. Предварительная термическая обработка данного цеолита при 583 К в течение 5 ч в потоке воздуха приводит к повышению выхода ДМЭ с 37 до 43 об.%. Это объясняется удалением при прокалке присутствующих в исходном образце молекул воды, блокирующих активные центры. В области температур выше 498 К при тех же условиях реакции выход ДМЭ снижается практически до нуля, при этом конверсия CO не уменьшается и составляет 86 об.%, что связано с протеканием побочных процессов.



**Рис. 1.** Каталитические характеристики процесса получения ДМЭ из  $CO + H_2$  при использовании смеси катализатора R-1 с цеолитами HZSM-5, имеющими разных силикатный модуль. Условия реакции: 493 К, 3 МПа,  $H_2/CO = 2$  (HZSM-5 с модулем 30 был предварительно прокален)

Так, цеолиты с мольным соотношением  $SiO_2/Al_2O_3 = 20 \div 30$  имеют более развитую поверхность, чем цеолиты, полученные из реакционных смесей с относительно низким содержанием Al ( $SiO_2/Al_2O_3 = 60 \div 80$ ). При увеличении силикатного модуля цеолита до 20<sup>о</sup> наблюдается значительное уменьшение удельной площади поверхности микропор образцов. Данные о поверхности цеолитов согласуются с результатами их каталитических испытаний в синтезе ДМЭ.

Тестирование кислотных свойств цеолитов проводили методом температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака. Навеску образца (0,5 г) помещали в кварцевый реактор и прокачивали в токе газа-носителя (He) в течение 3 ч при температуре 873 К и скорости газа-носителя 0,7 мл/с. После «тренировки» образца реактор охлаждали до 373 К и проводили адсорбцию аммиака до полного насыщения образца. Затем для удаления слабосвязанного аммиака (физическая адсорбция) образец продували гелием.

Степень кристалличности исследуемых цеолитов рассчитывали из данных ИК-спектроскопии по соотношению интенсивностей полос поглощения 550 и 450  $cm^{-1}$  [3].

На цеолитах, характеризующихся наибольшей микро-пористостью, наблюдаются максимальная конверсия СО и наибольший выход целевого продукта (см.рис. 1), исключая образец с силикатным модулем 20. Кислотные характеристики цеолитных катализаторов по данным ТПД аммиака (табл.1.) показывают, что все образцы имеют два типа кислотных центров – слабые и сильные, с температурными максимумами десорбции аммиака Т<sub>I</sub> и Т<sub>II</sub> соответственно.

Высокотемпературный пик Т<sub>II</sub> обычно относят к кислотным ОН-группам, связанным с атомами Al каркаса цеолита. Они обуславливают брэнстедовскую кислотность цеолита и ответственны за активность цеолитов в реакциях превращения углеводов.

Исследование цеолитов методом ТПД аммиака показало, что их кислотные свойства зависят от содержания Al в каркасе цеолита. Так, цеолиты с мольным соотношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=20÷30 содержат наибольшее количество кислотных центров, и их сила существенно выше, чем в случае цеолитов, полученных из реакционных смесей с относительно низким содержанием Al(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=60÷80).

Дальнейшее увеличение силикатного модуля цеолита до 100 и 200 приводит к снижению кислотности катализатора – уменьшению силы и концентрации кислотных центров обоих типов. Можно отметить, что с ростом силикатного модуля цеолита сила низко- и высокотемпературных кислотных центров снижается, одновременно снижается и общая концентрация кислотных центров, что связано с уменьшением содержания Al<sub>3+</sub> в

*Таблица-1*

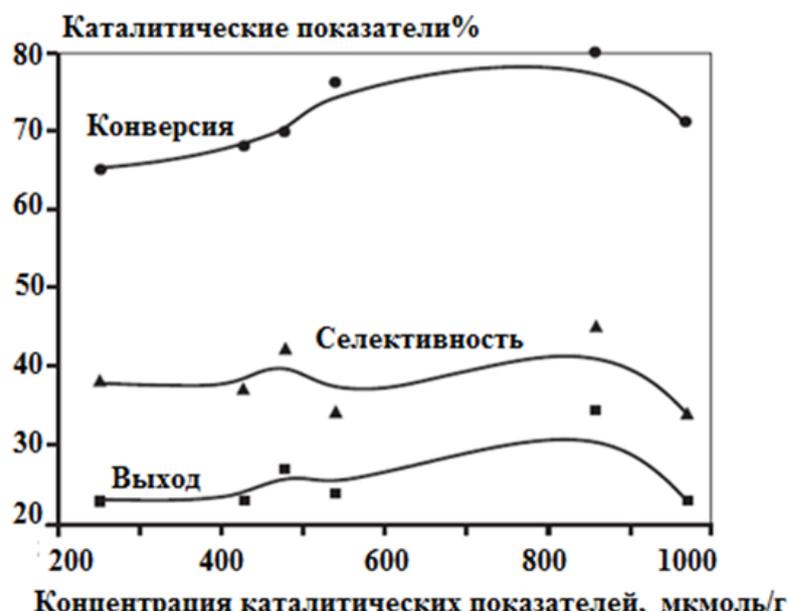
**Кислотные свойства цеолитных катализаторов по данным ТПД аммиака и степень их кристалличности**

Цеолит модули	$T_{max} K$		Концентрация кислотных центров, мкмоль/г			Степень кристалличности цеолитов, %
	T <sub>I</sub>	T <sub>II</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>Σ</sub>	
20	458	743	637	332	969	85
30	453	708	546	311	857	100
60	453	688	335	203	538	95
80	453	688	278	199	477	89
100	448	678	250	177	427	81
200	443	658	162	88	250	85

*Примечание. C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub>- концентрация слабых и сильных кислотных центров соответственно, C<sub>Σ</sub>- суммарная концентрация кислотных центров.*

кристаллической решетке цеолита. Полученные данные по кислотности цеолитов согласуются с результатами их каталитических испытаний в синтезе ДМЭ. На (рис.2) представлена графическая зависимость каталитических показателей (активность, селективность, выход ДМЭ) исследуемых образцов от их кислотности. Можно отметить, что выход диметилового эфира и конверсия СО увеличиваются с увеличением кислотности образцов. Наибольшие значения конверсии СО и выхода диметилового эфира достигаются при использовании образцов с кислотностью 850–900 мкмоль/г. Более высокая активность цеолита HZSM-5 (модуль 30) с кислотностью 857 мкмоль/г по сравнению с образцом HZSM-5 (модуль 20), имеющим кислотность 969 мкмоль/г, обусловлена, по-видимому, более низкой степенью кристалличности последнего, которая составляет 85 против 100 % для первого образца.

В результате проведенного исследования показано, что при использовании цеолитов в смеси с катализатором синтеза метанола возможно прямое получение диметилового эфира из синтез-газа. Охарактеризованы кислотные свойства и текстурные параметры цеолитных



**Рис.2. Зависимость каталитических показателей цеолитов от концентрации кислотных центров**

катализаторов. Установлено, что выход целевого продукта зависит от кислотности и текстурных параметров катализатора. Наибольший выход ДМЭ 43 об.% получен при однократном прохождении синтез-газа через последовательно загруженные катализаторы R-1 и цеолит HZSM-5 с модулем 30 при температуре 493 К, давлении 3 МПа и соотношении  $H_2/CO=2$ . Результаты данной работы послужат основой для создания высокоэффективного бифункционального катализатора прямого превращения синтез-газа в диметилвый эфир.

### Литература

1. Розовский А.Я., Лин Г.И. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 6. С. 84-878.
2. Шуб В.С., Кузнецов В.Д., Иванова Р.А., Снаговский Ю.С., Темкин М.И. // Кинетика и катализ. 1985. Т.26. №2. С. 349-355.
3. Косова Н.И., Шахов Н.В., Курина Л.Н., Шиляева Л.П., Белоусова В.Н., Мусич П.Г. // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. №19. С. 211-215.

Сафаров Бахри Жумаевич – техника фанлари номзоди, Бухоро муҳандислик технология институти, «Нефтни қайта ишлаш технологияси» кафедраси доценти. Тел.: (+99895) 600-02-50(и), (+99899) 669-10-21 (у), **E-mail:** safarov.baxri@mail.ru