

КОНВЕРСИЯ МЕТАНОЛА НА ОТЕЧЕСТВЕННОМ ПЕНТАСИЛЕ ТИПА ЦВМ: ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ БЕНЗИНА

Плахотник В.А.¹, Ермаков Р.В.²

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Рассмотрены результаты испытаний гетерогенных катализаторов конверсии метанола в высокооктановые компоненты бензина. Катализаторы приготовлены на основе необработанного и обработанного модификаторами отечественного цеолита типа ЦВМ. Модификаторами служили оксид цинка и водный раствор гидроксида тетрапропиламмония. Индукционный период, наблюдаемый на модифицированном цеолитом образце катализатора, снимается добавкой оксида цинка. Рассмотрена реакция распада метанола на монооксид углерода и водород. Эта реакция не является ведущей при конверсии метанола в углеводороды, однако ее роль велика в пусковой период процесса МТГ.

Природный газ служит альтернативным источником сырья с целью получения углеводородов топливного назначения. Традиционно для этого перерабатывают углеводороды нефти. Метан с высокой эффективностью может быть превращен в метанол через синтез-газ. Последующая конверсия метанола в углеводороды бензинового ряда (процесс МТГ) требует применения мезопористых цеолитных катализаторов пентасилового типа. Хотя условия проведения процесса МТГ разработаны достаточно успешно, в том числе и с участием отечественных исследователей [1], рентабельность конверсии метанола в высокооктановые компоненты бензина (ВКБ) определяется ценой исходного сырья и эффективностью катализатора конверсии. Между тем условия конверсии – температура 643-653 К, давление 3-5 МПа, объемная скорость подачи метанола 1-2 ч⁻¹ – могут быть существенно улучшены путем увеличения скорости подачи сырья до 5-9 ч⁻¹. С этой целью мы исследовали катализаторы конверсии метанола в ВКБ, приготовленные на основе самого массового отечественного пентасила типа ЦВМ. Известно, что образцы катализаторов конверсии метанола, полученные формованием декатионированного цеолита ЦВМ с гидроксидом алюминия [1] имеют короткое время жизни, измеряемое сотней часов пробега, сопровождаемого падением начальной активности на 15-40 % к концу испытаний. Используемая в работе [1] методика структурного модифицирования цеолитов

типа ЦВМ позволила увеличить время жизни катализаторов конверсии метанола до 600 ч с сохранением конверсии спирта на уровне, по крайней мере, 97 %. Однако эта методика не позволяет добиться 100 %-ной воспроизводимости эксплуатационных свойств получаемых катализаторов конверсии, не говоря уже о значительном количестве сточных вод, сопровождающих процесс модифицирования цеолита. Поэтому нами был разработан способ структурного модифицирования цеолита ЦВМ, лишенный вышеуказанных недостатков. Кроме того, катализаторы готовились на основе аморфной двуокиси кремния в качестве связующего, с основными размерами пор 100 – 2000 нм. Это позволило увеличить подачу метанола до 5 – 9 л/л_{кат}·ч при конверсии спирта 97– 99 %.

Испытания катализаторов типа использованных в работе [1] на пилотной установке с объемом катализатора 100 мл в одном из опытов сопровождались резким сокращением и индукционного периода, характерного для стандартных условий процесса MTG. Параметры составляли 623 – 653 К, давление в реакторе 3 МПа, объемная скорость подачи метанола 1-2 ч⁻¹. В отходящих газах из реактора было обнаружено 15-20 % об. смеси монооксида углерода (МО) и водорода в смеси с легкими парафинами C₂ – C₄. В стандартных условиях процесса MTG на долю МО обычно приходится около 1 масс. %, а водород отсутствует. Катализаторы конверсии метанола достигают 98 – 100 % конверсии спирта спустя 25-30 мин после пуска сырья в реактор. В описанном выше опыте полная конверсия метанола была достигнута спустя 5 мин с момента пуска. Было установлено, что предварительное испарение метанола вследствие обрыва контролирующей термопары происходило при температуре 673 К вместо заданных 473 К под давлением 3 МПа. Контрольный опыт без катализатора конверсии метанола в ВКБ в стандартных условиях процесса MTG показал следующее. В реакторе, заполненном 2-х мм стеклянными шариками метанол при объемной скорости подачи 1 ч⁻¹ и температуре 653 К разлагается на МО и водород с конверсией на эти вещества, не превышающей 20 %. Увеличение объемной скорости подачи спирта до 5-9 ч⁻¹ в этих же условиях прекращает разложение метанола полностью. Таким образом, возникла необходимость установить роль продуктов разложения метанола на продолжительность индукционного периода, поскольку при скорости подачи 5-9 ч⁻¹ индукционный период достигал 10-15 ч.

Был подготовлен торговый образец отечественного цеолита ЦВМ в порошкообразном состоянии, содержащий обменные катионы натрия на уровне 6 % от полной ионообменной емкости с величиной атомного отношения $Si/Al = 20,0$. Размер кристаллов образца 1-10 мкм, содержание аморфной фазы не более 5 масс. %. Из такого цеолита методом экструзии формовали цилиндрические гранулы катализатора К1, содержащего 30 масс. % аморфной двуокиси кремния. Полученный образец прокаливали в муфельной печи 3 ч при температуре 823 К. Затем половину всего количества гранул катализатора К1 модифицировали пропиткой водным раствором ацетата цинка. После сушки и повторной термообработки 1 ч при 823 К получали катализатор К2, содержащий 2 масс. % оксида цинка.

Модифицирование исходного ЦВМ цеолита в щелочном водном растворе гидроксида тетрапропиламмония (ГТПА) осуществляли при температуре водяной бани 370-371 К с механическим перемешиванием в течение 1 ч. Концентрация раствора ГТПА 1,0 М/л, отношение жидкость/твердое составляло 3,0 по массе. После обработки отфильтрованный образец цеолита промывали до нейтральной реакции водой, сушили и формовали, как было описано выше для К1. Половину полученного таким образом катализатора К3 модифицировали 2 масс. % оксида цинка, аналогично образцу К2, получая катализатор К4. Все четыре катализатора (К1-К4) затем одновременно подвергали термопаровой обработке в течение 3 ч при температуре 823 К. По результатам химического анализа установлено, что после обработки щелочным раствором содержание обменных ионов натрия в цеолите ЦВМ возрастает до 7 % от ионообменной емкости, а величина отношения Si/Al снижается до 19,5.

Насыпная масса гранул катализатора в безводном состоянии равна 550 кг/м³. В стальной вертикальный трубчатый реактор с внутренним диаметром 14 мм помещали 5 мл гранул катализатора. Реактор изготовили из стали марки 18Х5Н1Т и помещали в электрическую печь с точностью поддержания температуры ± 5 К. Загерметизированный реактор с катализатором продували под давлением 3МПа гелием высокой чистоты, подаваемым со скоростью 10 мл/мин при одновременном подъеме температуры до заданной 623-653 К в течение 40-50 мин. По достижении заданной температуры подачу гелия прекращали и начинали

подавать в верхнюю часть реактора водный раствор метанола квалификации х.ч., содержащий 91,0 масс. % основного вещества и 9,0 масс. % воды. Теоретически каждые 100,0 масс. частей водного метанола дают при 100 % конверсии 60,0 масс. частей воды и 40,0 масс. частей углеводородов условного состава C_nH_{2n} .

Известно, что при конверсии метанола олефиновые углеводороды состава C_nH_{2n} образуются на кислотно-основных катализаторах из диметилового эфира (ДМЭ) в результате реакции дегидратации ДМЭ. Эта стадия является лимитирующей в процессе MTG. При более низкой температуре 563 – 573 К в наших опытах метанол с селективностью не хуже 97 % превращался в равновесную смесь ДМЭ – метанол – вода. Расчетный состав такой смеси следующий: ДМЭ 53,7 масс. %, метанол 16,3 масс. %, вода 30 масс. %. Дезактивированные в испытательном пробеге цеолитные катализаторы при температуре процесса MTG 643 – 653 К также селективно превращают метанол в названную равновесную смесь. Свежие катализаторы в состоянии селективно направлять процесс как в сторону образования ДМЭ, так и в сторону образования олефиновых углеводородов при изменении условий проведения реакции.

Контроль процесса каталитической конверсии метанола осуществляли методом ГЖХ. Для этого использовали 1 м насадочную колонку, заполненную активированным молекулярным ситом 0,5 нм. Эта колонка с детектором-катарометром позволяет проанализировать газообразные продукты реакции на содержание MO , водорода, ДМЭ и легких олефинов. Капиллярная колонка с неподвижной фазой SE-54 была использована с ПИД для анализа жидкой части катализата (углеводородный и водный слои). Полный анализ отходящих газов с измерением их объема с помощью газовых часов и анализ жидких компонентов катализата позволяли свести баланс процесса конверсии метанола с относительной погрешностью, не превышавшей 15 % при доверительной вероятности 0,95. Влияние MO на эксплуатационные свойства катализаторов проверяли, обрабатывая образцы в токе MO (MO 98 об. %, по 1 об. % диоксида углерода и азота) или в токе синтез-газа следующего состава: MO 20 об. %, диоксид углерода 2 об. %, водород 72 об. %, метан 6 об. %, при температуре 643 – 653 К, давлении 3 МПа и скорости потока 10 мл/мин. Эту же скорость поддерживали при совместной подаче в реактор MO и метанола.

Кислотные свойства катализаторов исследовали методом ИКС диффузного отражения света в диапазоне валентных колебаний ОН-групп $3000 - 4000 \text{ см}^{-1}$ после вакуумной тренировки образцов цеолитов при 773 К. Полосы поглощения регистрировали на спектрофотометре “Шимадзу 435”. Отнесение соответствующих полос поглощения хорошо известно [2].

Таблица 1

Конверсия метанола и селективность образования ВКБ на катализаторах К1– К4. Объемная скорость подачи метанола $5,43 \text{ мл/мл}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$ (масс. $9,88 \text{ г/г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$), 653 К, 3 МПа.

| Время, ч | Селективность, отн. % | | | |
|-----------------------------|-----------------------|----------|---------|----------|
| | К1 | К2 | К3 | К4 |
| 0 | – | – | – | – |
| 1 | 0,0 | 60,7 | 0,0 | 48,0 |
| 2 | – | 61,7 | – | 49,0 |
| 3 | 1,0 | 62,0 | 0,0 | 50,0 |
| 4 | – | 61,7 | – | 51,0 |
| 5 | – | 60,7 | – | 52,0 |
| 6 | 5,0 | 58,7 | 0,0 | 52,0 |
| 7 | – | 55,7 | – | 51,5 |
| 8 | – | 51,6 | – | 52,5 |
| 9 | 30,0 | 46,6 | 1,0 | 51,0 |
| 10 | – | 40,5 | – | 53,0 |
| 11 | – | 34,4 | – | 53,0 |
| 12 | 40,0 | 28,3 | 15,0 | 52,0 |
| Конверсия метанола, масс. % | 76 – 81 | 97 – 100 | 76 – 81 | 97 – 100 |

В табл. 1 представлены результаты длительных испытаний катализаторов К1 – К4. Как видно, лишь катализаторы К2 и К4, модифицированные оксидом цинка, обеспечивали близкую к 100 % конверсию метанола в углеводороды практически с первого часа испытаний. Максимальная селективность образования фракции ВКБ наблюдалась для катализатора К2 на третьем, а для катализатора К4 на пятом часе испытаний, составляя 62,0 и 52,0 % соответственно. Отходящие газы для этих катализаторов в течение всего времени испытаний содержали, наряду с углеводородами $C_2 - C_4$, 0,2 – 0,4 масс. % МО. Образование ВКБ на образце К2 спустя 3 – 4 ч испытаний сопровождается снижением количества жидких углеводородов за счет возрастания доли легких компонентов газовой

фазы, в том числе ДМЭ, хотя конверсия метанола в течение всего срока испытаний держалась на уровне порядка 100 %. Фракция ВКБ для третьего часа пробега катализатора К2 содержала 50 масс. % алкилароматических углеводородов. Их доля к 12 часу пробега составила всего 15 масс. %. Напротив, в случае образца К4 содержание метилбензолов среди ВКБ сохранялось на уровне 38 – 45 масс. % в течение всего периода испытаний.

Для катализаторов К1 и К3 МО полностью отсутствовал в отходящих газах, которые содержали ДМЭ в количестве, соответствующем 76 – 81 масс. % конверсии метанола в равновесную смесь ДМЭ – метанол – вода. Образование ВКБ на этих катализаторах становится заметным на 3 часе для образца К1 и на 9 часе для образца К3. Таким образом, образование ВКБ происходит с задержкой во времени на катализаторах, не содержащих оксид цинка. Задержка заметно больше на образце, обработанном ГТПА. ИКС такого образца не содержит полосы поглощения 3720 – 3740 см⁻¹, принадлежащих силанольным группам цеолита [2]. Из данных табл. 1 также следует, что необработанный щелочью образец К2, хотя и был промотирован оксидом цинка, не проявил стабильной активности, характерной для образца К4, обработанного ГТПА и модифицированного оксидом цинка. Отсюда следует, что силанольные группы катализаторов конверсии метанола в ВКБ отрицательно сказываются на стабильной активности цеолита ЦВМ, что согласуется с результатами других исследователей [1]. Быстрое установление равновесия реакции образования ВКБ на образцах катализаторов, промотированных цинком, а также наличие МО в продуктах реакции конверсии метанола на таких образцах наводит на мысль о важности реакции разложения метанола в процессах МТО/MTG. Термодинамический расчет, основанный на справочных данных [3], показал, что в условиях процесса MTG логарифм константы реакции разложения метанола:



с учетом погрешности данных [3] и с поправками на неидеальность лежит, в пределах 5,10 – 5,21, а эндотермический эффект составляет 102 кДж/моль. Это значит, что равновесная смесь для реакции (1) должна содержать всего 10 млн⁻¹ мольных долей метанола. Более того, оксид цинка является хорошим катализатором для реакции (1) [4]. Сокращение индукционного периода

конверсии метанола после введения в систему метанол – катализатор МО [5], появление МО при 523 К в ходе превращения метанола на пентасиле в смесь ДМЭ – метанол – вода [6], явное вовлечение углерода МО в углеродный скелет образующихся из метанола молекул углеводородов [5] сделали достаточно убедительным механизм конверсии метанола с монооксидом углерода в качестве интермедиата [7]. Такая роль МО в процессе MTG представляется нам сомнительной, поскольку действие МО обнаружено в начальный период реакции и для низкой конверсии молекул субстратов [8].

Предварительная активация образцов К1 и К3 в атмосфере МО или синтез-газа с последующей продувкой гелием также не влияет на продолжительность индукционного периода. Подача МО на катализаторы К2 и К4 в установившемся процессе не влияет ни на выход ВКБ, ни на его качественный состав. Однако введение МО или синтез – газа в поток сырья, подаваемого на катализаторы К1 и К4, резко сокращает индукционный период до 10-15 мин и повышает селективность образования ВКБ до 35 – 45 %.

В рамках модели “углеводородного котла” [9] следует предположить, что МО промотирует образование продуктов уплотнения углеводородов, ответственных за синтез молекул олефинов или других производных углеводородов [6] на поверхности гетерогенных катализаторов. Такое действие МО проявляется лишь в начальный период процессов МТО/MTG.

Полученные нами результаты демонстрируют целесообразность модифицирования отечественного цеолита ЦВМ путем обработки в щелочном растворе гидроксида тетрапропиламмония с последующим нанесением на обработанный цеолит оксида цинка. Сформованный затем с двуокисью кремния в качестве связующего образец модифицированного цеолита ЦВМ проявляет постоянство образования жидких углеводородов бензинового ряда во времени.

Литература

1. Коновальчиков Л.Д., Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Ростанин Н.Н. // Химия и технология топлив и масел. – 1987. – №4. – с.17.
2. Кустов Л.В. Диссертация в форме научного доклада на соискание ученой степени д.х.н. – М.: ИОХ РАН, 1992. – 54с.
3. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. – Л.: Химия, 1977. – 392с.
4. Morelli F., Giorgini M., Guerrini R., Fartarelli R. // J. Catal. – 1972. – v.27. – p. 471.
5. Nagy J.B., Gilson J.P., Derouane E.G. // J. Mol. Cat. – 1979. – v.5. – p. 393.
6. Anderson M.W., Klinowski J. // J. Am. Chem. Soc. – 1990. – v.112. – p. 10.
7. Jackson J.E., Bertsch F.M. // J. Am. Chem. Soc. – 1990. – v.112. – p. 9085.
8. Hutchings G.J., Gottschalk F., Hall M.V.M., Hunter R. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. – 1987. – v.83. – p. 571.
9. Arstad B., Kolboe S. // Catal. Lett. – 2001. – v.71. – p. 209.