

На правах рукописи

**Сафронова Светлана Сергеевна**

**СОВМЕСТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНОЛА И УГЛЕВОДОРОДОВ  
C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> НА КАТАЛИЗАТОРАХ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИПА**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Томск - 2006

Работа выполнена в Томском государственном университете

**Научный руководитель:** кандидат химических наук, доцент  
Коваль Любовь Михайловна

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
Третьяков Валентин Филиппович

доктор технических наук, профессор  
Борило Людмила Павловна

**Ведущая организация:** Институт химии нефти СО РАН,  
г.Томск

Защита состоится «19» января 2006г. в 14.00 часов в ауд. 212 на заседании диссертационного совета Д 212.267.06 в Томском государственном университете по адресу: 634050, г.Томск, пр. Ленина, 36, 6 корпус, Fax: (3822) 529-895

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Томского государственного университета.

Автореферат разослан «19» декабря 2005г.

Ученый секретарь

диссертационного совета, д.х.н. \_\_\_\_\_ О.В. Водянкина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** В настоящее время необходимость утилизации огромных выбросов газообразных углеводородов в регионах добычи нефти и газа для улучшения и сохранения экологической обстановки и решения проблем энерго- и ресурсосбережения является актуальной задачей. До недавнего времени значительная часть углеводородных компонентов природного, попутного нефтяного и нефтезаводских газов использовались лишь в качестве технологического топлива или просто сжигались на факелах и не находила применения для синтеза химических продуктов.

Одним из перспективных направлений рациональной переработки легкого углеводородного сырья является совместное превращение метанола и углеводородов  $C_3-C_4$  в алкены, арены и компоненты моторных топлив (в частности метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ)) и, кроме того, решается вопрос эффективного использования указанной фракции. Наиболее активными и селективными катализаторами синтеза МТБЭ являются сульфированные ионообменные смолы. Основные трудности, возникающие при их использовании в промышленности, связаны с низкой термической стабильностью и большим гидродинамическим сопротивлением слоя. Альтернативными катализаторами для такого рода процессов являются цеолитные катализаторы типа ZSM-5. Однако до последнего времени не выяснена роль факторов, способных определить селективность процесса, не выяснен механизм селективной адсорбции реагирующих молекул. В научной литературе отсутствуют сведения о систематических исследованиях структуры, химии поверхности цеолитов, их взаимосвязи и влиянии на реакционную способность низших углеводородов, не решена проблема молекулярно-ситовых эффектов.

**Цель настоящей работы** заключалась в выявлении факторов, обуславливающих активность сульфокатионитов и цеолитов в процессах совместного превращения метанола и углеводородов  $C_3-C_4$ .

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Установление взаимосвязи между структурными, кислотными, адсорбционными свойствами сульфокатионитов и цеолитов и их каталитической активностью в процессе взаимодействия метанола и изобутена.
2. Изучение влияния метанола на конверсию пропан-бутановой смеси на цеолитных катализаторах.
3. Исследование влияния технологических параметров на активность и селективность цеолитов в совместном превращении метанола и пропан-бутана.
4. Определение природы активных центров и установление

зависимости каталитической активности галлийсодержащих цеолитных катализаторов в процессе совместной конверсии метанола и алканов  $C_3-C_4$  от способа модифицирования.

**Научная новизна.** Впервые сформулированы факторы, определяющие высокую каталитическую активность сульфокатионитных и цеолитных систем в процессе совместного превращения метанола и изобутена в метил-трет-бутиловый эфир. Сульфокатиониты, характеризующиеся наиболее крупными мезопорами и наибольшей концентрацией сильных ( $H_0 = 2.8$ ) кислотных центров проявляют наибольшую активность и селективность в изучаемом процессе. Установлено, что среди цеолитных катализаторов с различным структурным типом (ZSM-5 и Beta) наиболее активным и селективным по МТБЭ является Beta-цеолит с наиболее развитой мезопористой структурой, наибольшим количеством кислотных центров, а также способностью в большей степени адсорбировать молекулы метанола, чем цеолит ZSM-5.

На основании сопоставления адсорбционных, кислотных и каталитических характеристик сульфокатионитов предложена схема механизма реакции синтеза метил-трет-бутилового эфира, согласно которой образование МТБЭ происходит в результате взаимодействия изобутена с метанолом, находящимся на поверхности сульфокатионита в слабосвязанной ассоциативной форме. Показано, что при низких температурах реакции (333-353 К) механизм взаимодействия метанола и изобутена на цеолитах аналогичен механизму, предложенному для сульфокатионитов. С повышением температуры реакции (от 373 К и выше) наблюдается смещение равновесия процесса в сторону протекания индивидуальных конверсий метанола и изобутена с последующим взаимодействием продуктов реакции. При  $T = 873$  К образования МТБЭ не происходит. Состав продуктов представлен широким спектром углеводородов (алкены, арены и др.).

Впервые показано преимущество осуществления конверсии пропан-бутановой смеси в присутствии метанола, за счет чего снижается температура начала активации алканов  $C_3-C_4$  и повышается селективность цеолита H/ZSM-5 по алкенам и аренам. Установлена возможность повышения в большей степени активности и селективности цеолитных катализаторов в изучаемом процессе путем введения галлия разными методами. Наибольшую селективность в образовании алкенов и аренов проявляет образец, приготовленный методом механического смешения.

#### **Практическая значимость работы.**

1. Показана перспективность использования широкопористых цеолитных катализаторов (H/Beta) в синтезе метил-трет-бутилового эфира, по сравнению с сульфокатионитами.

2. Установлено преимущество процесса конверсии пропан-бутановой смеси в присутствии метанола.

3. Результаты выявленной взаимосвязи структурных, адсорбционных, кислотных и каталитических свойств сульфокатионитов и цеолитов могут быть использованы для создания катализаторов переработки углеводородного сырья.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Установление факторов, определяющих высокую каталитическую активность и селективность по МТБЭ сульфокатионитов. Перспективность использования цеолитов в качестве катализаторов синтеза метил-трет-бутилового эфира.

2. Преимущество осуществления конверсии углеводородов  $C_3-C_4$  в присутствии метанола.

3. Влияние способа введения галлия в цеолит на структурные, адсорбционные, кислотные свойства цеолитных систем и их активность и селективность в процессе совместного превращения метанола и пропан-бутана.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались на VI Всероссийском симпозиуме с участием иностранных ученых "Актуальные проблемы теории адсорбции и синтеза адсорбентов" (Москва, 2000), 4-ой Международной конференции по химии нефти и газа (Томск, 2000), Российской конференции "Актуальные проблемы нефтехимии" (Москва, 2001), Третьей региональной молодежной конференции "Получение и свойства новых неорганических веществ и материалов, диагностика, технологический менеджмент" (Томск, 2002), VII Всероссийском симпозиуме "Актуальные проблемы теории адсорбции, модифицирования поверхности и разделения веществ" (Москва, 2002), конференции Второй межрегиональной специализированной выставки-ярмарки Газификация-2002 (Томск, 2002), XLI Международной научной студенческой конференции "Студент и научно-технический прогресс" (Новосибирск, 2003), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003), Всероссийском семинаре «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции» (Плёт, 2003), XVI международной конференции «Chemreactor-16», (Берлин, 2003), Второй международной конференции «Highly-Organized catalytic systems» (Москва, 2004), II Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Уфа, 2005).

**Публикации.** По результатам выполненных исследований опубликовано 8 статей и 14 материалов конференций и тезисов докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 179 страницах, состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы из 200 наименований; содержит 56 рисунка и 25 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Объекты и методы исследования.** В качестве объектов исследования в работе были использованы сульфированные ионообменные смолы (производства «Карболит» (г. Кемерово)) и высококремнеземные цеолиты. Высококремнеземные цеолиты получали методом гидротермального синтеза щелочных алюмокремнегелей с использованием в качестве органической добавки гексаметилендиамина (ГМДА). Идентификацию цеолитов и определение степени кристалличности образцов осуществляли методом ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Модифицирование исходных катализаторов галлием проводилось тремя способами: а) методом пропитки цеолита солями или кислотами соответствующих элементов (Ga, Pt); б) методом частичного изоморфного замещения  $Al^{+3}$  в каркасе цеолита на  $Ga^{+3}$  на стадии гидротермального синтеза; в) методом сухого механического смешения в шаровой вибромельнице КМ-1 в течение 24 часов. Beta – цеолит ( $SiO_2/Al_2O_3 = 25$ ) предоставлен фирмой «Sued Chemie» (Германия).

Процессы совместной конверсии смесей (метанол + изобутен) и (метанола + пропан-бутан (содержит массовую долю: этана – 2.2, пропана – 73.7, i- и n-бутанов – 24.1%)), а также активность и селективность сульфокатионитных и цеолитсодержащих катализаторов изучали на установках проточного типа со стационарным слоем катализатора при температурах от 333 до 873 К и объемной скорости подачи сырья  $240 \text{ ч}^{-1}$ . Продукты реакции анализировали газохроматографическим методом. Кислотные свойства сульфокатионитов изучали методом цветowych индикаторов Гаммета, а цеолитных катализаторов - методом термопрограммированной десорбции аммиака. Адсорбционные свойства образцов изучали весовым адсорбционным методом. В качестве адсорбатов использовали бензол и метанол.

### **Изучение процесса синтеза метил-трет-бутилового эфира на сульфированных ионообменных смолах**

Определение пористой структуры сульфокатионитов по адсорбции молекул бензола показало, что исследованные нами образцы обладают широким спектром мезопор от 14 до  $200 \text{ \AA}$  и одним типом микропор. Наибольший вклад в общий объем пор вносит объем мезопор.

Изучение кислотных свойств сульфокатионитов, обусловленных наличием групп –  $SO_2-OH$  на стиролдивинилбензольной матрице катионита, показало, что распределение активных центров на поверхности

смола носит немонотонный характер, что проявляется в дискретности и достаточно четкой дифференциации полос адсорбции с максимумами разной интенсивности, отвечающими определенному значению рКа. На спектрах распределения центров адсорбции (РЦА) выделяется очень интенсивная полоса для всех смол с рКа 2.5, что соответствует  $H_0 = 2.8$ . Доля этих центров из суммарной концентрации кислотных центров составляет более 50%. При этом наибольшей концентрацией кислотных центров среди изученных образцов обладают КУ-23-10/100 и КУ-23-10/60. При сравнении полученных кислотных характеристик сульфокатионитов с их структурными свойствами отмечено, что увеличение размера мезопор приводит к увлечению количества кислотных центров (табл. 1). Но ключевым вопросом все же остается участие этих активных центров в каталитическом превращении метанола и изобутена в метил-трет-бутиловый эфир.

Таблица 1.

## Кислотные свойства сульфокатионитов

Образец	Концентрация кислотных центров $\times 10^7$ , моль/м <sup>2</sup>							
	$H_0$	1.7	2.6	2.8	3.8	4.8	5.7	6.3
КУ-2-10	0.59	0.75	7.81	0.20	0.14	2.38	1.24	13.11
КУ-23-10/60	1.22	6.32	15.4	2.76	0.60	0.94	3.0	30.24
КУ-23-10/100	0.93	5.40	25.0	0.53	0.37	3.60	0.67	36.53
КУ-23-30/100	0.11	0.35	0.93	0.07	0.06	0.01	0.12	1.65
КУ-23-16/60	0.61	3.20	7.70	1.40	3.0	4.70	1.50	22.11
КУ-23-16/80	0.10	0.45	2.20	0.07	0.02	0.01	0.34	3.19

Экспериментальные данные по адсорбции метанола на сульфокатионитах показали, что количество метанола, адсорбированного на кислотных центрах изученных образцов, существенно больше, чем число центров адсорбции. При этом изотермы адсорбции метанола принадлежат к изотермам V типа (по классификации Брунауэра), что характеризует адсорбцию на мезопористых сорбентах, обусловленную взаимодействием адсорбат – адсорбат. Все эти факторы указывают на кооперативный характер адсорбции молекул метанола на сульфокатионитах. Рассчитанные теплоты адсорбции для изучаемых образцов смол находятся в хорошем соответствии с этим утверждением.

При варьировании технологических параметров процесса (температуры, давления, объемной скорости подачи метанола и соотношения  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{i-C}_4\text{H}_8$ ) синтеза МТБЭ установлено, что на катализаторах КУ-2-10, КУ-23-16/60, КУ-23-10/60, КУ-23-10/100 и КУ-23-30/100 с увеличением температуры реакции от 333 до 353 К при давлении 0.8 МПа растут степень конверсии ББФ и селективность образования МТБЭ, а при дальнейшем повышении температуры реакции до 373 К степень конверсии ББФ и селективность

образования МТБЭ снижаются (табл. 2). Наименьшей селективностью и активностью в синтезе метил-трет-бутилового эфира характеризуются узкопористые образцы КУ-23-30/100 и КУ-23-16/80.

При исследовании влияния давления на степень конверсии изобутена и селективность процесса синтеза МТБЭ из метанола и *i*-бутена установлено, что высокой селективности по МТБЭ в области относительно низких давлений 0.8 МПа следует ожидать для образцов с малой удельной поверхностью (3-8 м<sup>2</sup>/г) и более широкими мезопорами. Оптимальные значения указанных параметров на образце КУ-23-10/60 обеспечивают наиболее благоприятные условия протекания изучаемой реакции. Однако, и на узкопористых образцах КУ-23-30/100 ( $d_{\max} = 18 \text{ \AA}$ ) и КУ-23-16/80 ( $d_{\max} = 40 \text{ \AA}$ ) можно добиться высокой селективности по МТБЭ, увеличив давление в 1.5 раза.

Таблица 2.

*Влияние температуры на каталитические свойства сульфокатионитов КУ-23 в процессе синтеза МТБЭ (P=0.8 МПа)*

Образец	Т, К	S, мас. %			$\alpha$ , мас. % (степень конверсии)
		МТБЭ	диизо- бутилен	трет- бутанол	
КУ-23- 10/60	333	95.2	0.8	3.9	59.4
	343	97.4	0.4	2.2	70.5
	353	97.9	0.5	1.6	81.7
	363	96.8	1.3	1.9	70.5
	373	91.4	5.4	3.2	60.5
КУ-23- 30/100	333	83.1	1.3	12.1	56.8
	343	85.1	1.7	13.3	57.6
	353	87.2	2.8	9.9	60.8
	363	49.8	0.6	49.6	54.9

Положительное влияние на активность и селективность по МТБЭ для всех образцов смол оказывает повышение мольного соотношения  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{i-C}_4\text{H}_8$  от 1:1 до 2:1.

Варьирование объемной скорости подачи метанола (уменьшение времени контакта) с 0.5 до 2 ч<sup>-1</sup> показывает, что наилучшие результаты в процессе синтеза МТБЭ были достигнуты при  $V = 1 \text{ ч}^{-1}$ . Наиболее активными проявили себя образцы КУ-23-10/60 и КУ-23-16/60 с  $S_{\text{МТБЭ}} \sim 97\text{-}98\%$  и  $\alpha \sim 82\text{-}84\%$ .

Сопоставление полученных адсорбционных, кислотных и каталитических результатов для сульфированных ионообменных смол марок КУ-2 и КУ-23 позволило сформулировать факторы, обуславливающие их высокую активность в отношении образования МТБЭ. Для мезопористых сульфокатионитов КУ-23-10/60, КУ-23-10/100, КУ-23-16/60 высокая каталитическая активность связана с наличием, как большого количества сильных кислотных центров, так и крупными мезопорами, обеспечивающими легкий доступ молекул метанола к активным центрам катализатора. Молекула метанола, адсорбированная на сильном кислотном центре, в качестве которого выступает сульфогруппа  $\text{SO}_2\text{-OH}$  катионита, частично поляризуется и служит центром адсорбции для



последующих молекул метанола (рис. 1). Так происходит образование ассоциатов молекул метанола, связанных водородными связями, а пористая структура катализатора обеспечивает эту возможность. Образование эфира происходит в результате взаимодействия изобутилена с метанолом, который находится на поверхности в слабосвязанной ассоциативной форме. На узкопористых образцах КУ-23-30/100 ( $d < 20 \text{ \AA}$ ), КУ-23-16/80 ( $d < 40 \text{ \AA}$ ) затрудняется протекание ассоциативной адсорбции метанола, увеличивается селективность процесса в отношении образования побочных продуктов *t*-бутанола и диизобутилена. Следовательно, метанол, адсорбированный на этих образцах, не образует ассоциатов в порах, а превращается в диметилвый эфир. Образующаяся вода взаимодействует с изобутиленом с образованием *t*-бутанола (рис. 2). Учитывая вышеизложенное, была предложена следующая схема превращения метанола и изобутилена на сульфокатионитах:

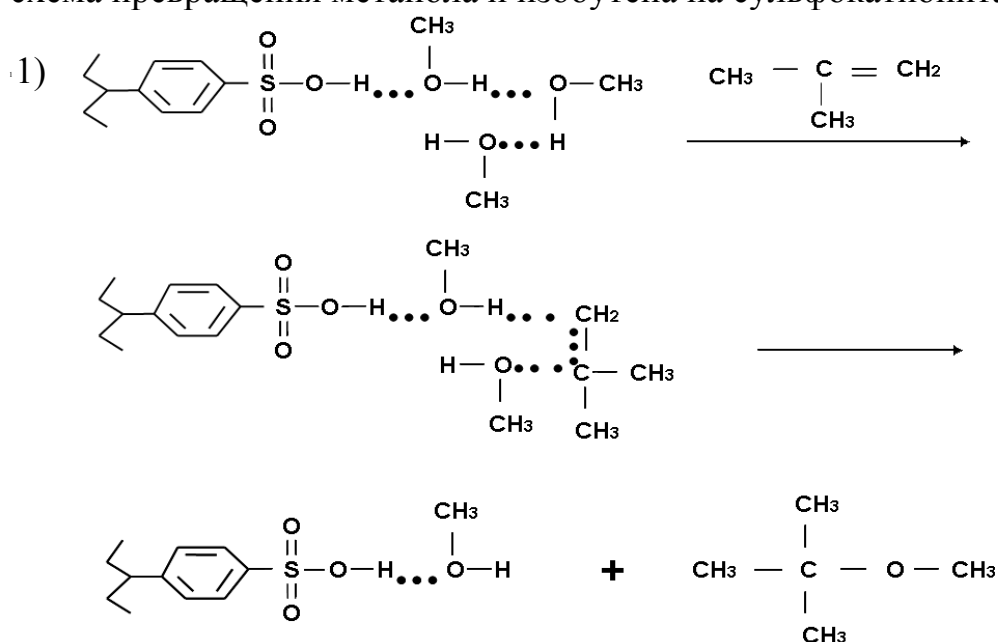


Рис. 1. Схема образования МТБЭ

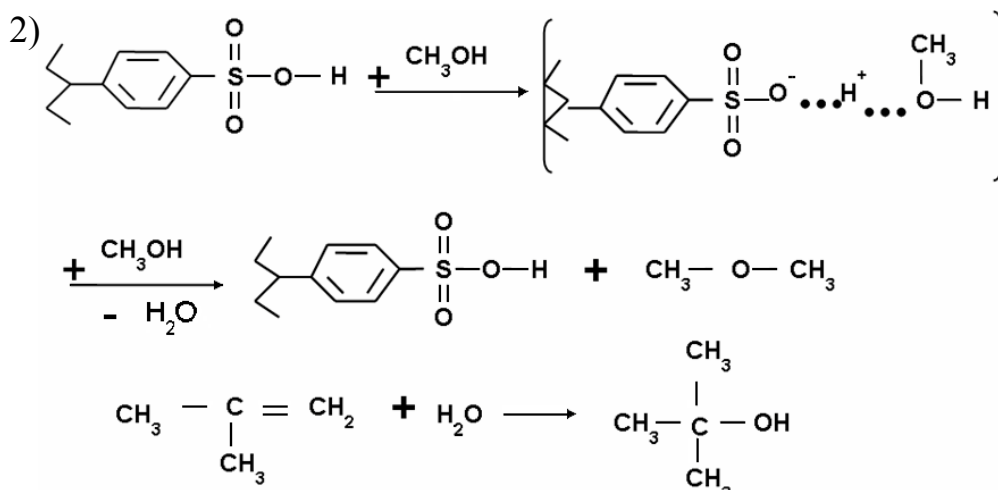


Рис. 2. Схема образования *t*-бутанола

## Исследование процесса синтеза метил-трет-бутилового эфира из метанола и изобутена на цеолитных катализаторах

Основные трудности, возникающие при использовании сульфокатионитов в промышленности для получения метил-трет-алкиловых эфиров, связаны с большим гидродинамическим сопротивлением слоя и низкой термостабильностью смол. В качестве альтернативных катализаторов для изучаемого процесса могут быть применены цеолитные катализаторы различной структуры: ZSM-5 и Beta.

Данные по изучению пористой структуры образцов показали, что H/Beta цеолит по сравнению с H/ZSM-5 и KY-23 имеет более развитую микро- и мезопористую структуру. Рассчитанные эквивалентные диаметры мезопор свидетельствуют о большей разнородности мезопор H/Beta цеолита по сравнению с другими образцами.

При тестировании кислотных свойств поверхности цеолитов методом ТПД аммиака установлено, что их кислотные спектры характеризуются двумя пиками: низкотемпературный пик в области 418-467 К, и высокотемпературный пик в области 633-722 К. При сравнении кислотных характеристик образцов, различающихся геометрией каналов (ZSM-5 и Beta), можно отметить, что кислотные центры I и II пиков на H/Beta-цеолите обладают меньшей силой, но большей концентрацией, чем на H/ZSM-5.

Результаты по адсорбции метанола на этих двух катализаторах позволили выявить, что по сравнению с сульфокатионитом адсорбция метанола на цеолитах характеризуется более сильным взаимодействием адсорбат – адсорбент, причем наибольшую адсорбционную способность проявляет широкопористый H/Beta цеолит. Кроме того, следует отметить, что количество адсорбированного метанола ( $P/P_s = 0.02$ ) значительно выше, чем концентрация кислотных центров (как и в случае сульфокатионита), что указывает на ассоциативную адсорбцию молекул метанола при низких температурах опыта. С ростом температуры адсорбция метанола резко снижается.

Согласно результатам каталитических исследований отмечено, что для H/Beta – образца степень конверсии изобутена увеличивается от 52 до 95 мас.% с ростом температуры от 333 до 363 К, а селективность образования эфира уменьшается с 93 до 68 мас.% (табл. 3). Цеолит H/ZSM-5 является менее активным и селективным в отношении образования МТБЭ ( $S_{\text{МТБЭ}} = 68.1$  мас.%, при  $T = 353$  К), по сравнению с H/Beta цеолитом и с сульфокатионитом. Уменьшение селективности по МТБЭ связано с образованием побочных продуктов: t-бутанола и диизобутилена.

Повышение давления (0.6; 0.8; 1 и 1.2 МПа) на цеолитах привело к значительному росту образующихся продуктов олигомеризации изобутена, что в свою очередь снизило конверсию последнего в метил-трет-бутиловый эфир.

Таблица 3.

Влияние температуры на каталитические свойства цеолитов в синтезе МТВЭ

Катализатор	T, K	Селективность (S), мас.%			$\alpha$ мас.%
		МТВЭ	ДИБ	ТБ	
H/Beta	323	93.1	0.2	6.7	52.4
	343	89.3	4.8	5.9	85.2
	353	75.3	6.8	17.9	92.3
	363	68.2	8.0	23.8	95.1
H/ZSM-5	353	68.1	0	31.9	12.4
	373	82.0	0	18.0	18.0
	423	82.8	5.9	11.3	24.7
	473	48.5	24.3	27.2	12.8
	523	31.0	11.0	60.2	10.1

Влияние соотношения  $\text{CH}_3\text{OH}/i\text{-C}_4\text{H}_8$  (1; 1.5 и 2) для изучаемых цеолитных катализаторов: H/Beta и H/ZSM-5 не приводит к существенным изменениям в селективности образования эфира и конверсии исходного сырья. Положительное влияние на рост в селективности процесса по МТВЭ оказывает увеличение скорости подачи метанола, но степень превращения при этом уменьшается.

Таким образом, в ходе проведенных исследований синтеза МТВЭ на катализаторах различной природы: цеолитах (Beta, ZSM-5) и сульфокатионитах, было установлено, что наиболее активными катализаторами проявили себя H/Beta и КУ-23-10/60. Однако, кислотная смола более селективна в синтезе эфира, чем цеолиты, на которых преимущественно протекают реакции олигомеризации.

На основании сопоставления структурных, адсорбционных, кислотных характеристик цеолитных катализаторов и их каталитических свойств, сделан вывод о том, что механизм превращения метанола и изобутена на цеолитных образцах при низких температурах реакции аналогичен механизму превращения на смолах: молекулы метанола, адсорбированные в ассоциативной форме на L- и V-центрах, взаимодействуют с изобутеном с образованием МТВЭ.

При высоких температурах реакции ( $T = 873 \text{ K}$ ) на цеолитах не происходит синтеза МТВЭ. В продуктах образуются различные классы углеводородов, среди которых алкены составляет 35 мас.%, арены - 13 мас.%, что указывает на существенное изменение механизма конверсии метанола и углеводородов  $\text{C}_3\text{-C}_4$ .

Поскольку изобутен содержится в бутан-бутиленовых фракциях (ББФ) продуктов пиролиза отходящих нефтезаводских газов и его активация не представляет сложности, то наибольший интерес представляет изучение конверсии алканов, а именно бутана в присутствии метанола на цеолитных катализаторах.

## Исследование процесса совместной конверсии метанола и пропан-бутана на цеолитных катализаторах

В качестве катализаторов процесса совместной конверсии метанола и пропан-бутана исследовали образцы H/ZSM-5 с различным силикатным модулем и H/Beta цеолит. При изучении их пористой структуры показано, что образцы H/ZSM-5 с различным силикатным модулем имеют приблизительно одинаковый размер мезопор со средним диаметром 32-35 Å. Размеры наиболее крупных мезопор для этих катализаторов имеют больший разброс от 63 до 80 Å. Интересен тот факт, что размер мелких мезопор с  $d = 13-20$  Å и размер микропор уменьшаются с увеличением модуля цеолита, что позволяет говорить об уменьшении размера его кристаллов с увеличением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Важным является и то, что при увеличении силикатного модуля цеолита от 30 до 90 наблюдается тенденция уменьшения суммарной концентрации кислотных центров с 1.17 до 0.48 ммоль·г<sup>-1</sup>. При этом сила кислотных центров также ослабевает.

При изучении конверсии пропан-бутановой смеси в присутствии метанола на цеолитных катализаторах наблюдается существенное снижение температуры начала активации алканов: уже при 773 К степень конверсии составляет 66 мас.% (H/ZSM-5, M = 50), а селективность по алкенам значительно выше, чем селективность при индивидуальных конверсиях (18 мас.% против 2 мас.% (конверсия метанола) и 18 мас.% против 13 мас.% (конверсия пропан-бутана)). Изменения селективности по алкенам и аренам зависят от модуля цеолита и эта зависимость изменяется с ростом температуры. На основании сопоставления кислотных и каталитических свойств отмечено, что для процесса совместной конверсии пропан-бутана и метанола существенным является не столько концентрация В- и L- центров, сколько их, по-видимому, оптимальное соотношение. Немаловажную роль в конверсии пропан-бутана и метанола будет играть структурный фактор: наличие узких микро- и мезопор затрудняет диффузию продуктов реакции, что способствует образованию аренов. При 773 К, когда процесс совместной конверсии осуществляется в относительно мягких условиях на H/ZSM-5 с M = 90, характеризующемся соотношением L/V = 0.71 и узкими порами, замедляются процессы дегидрирования и крекинга алканов. Вклад этих процессов увеличивается при повышении температуры до 873 К. Степень конверсии возрастает с 60 до 90 мас.% на ZSM-5 (M = 90), увеличивается селективность по алкенам, селективность по аренам снижается. Рост селективности образования алкенов происходит, по-видимому, и за счет увеличения скорости отвода образующихся алкенов с изменением температуры с 773 до 873 К, в связи с чем возможность последних вступать в дальнейшие реакции ароматизации уменьшается, в результате

чего селективность по толуолу и ксилолам снижается.

### **Каталитические свойства галлийсодержащих цеолитных катализаторов в процессе совместной конверсии метанола и низших алканов**

Исследования последних лет показали, что среди модифицированных пентасилов ароматизация парафинов  $C_2-C_5$  с наибольшей селективностью протекает на галлийсодержащих катализаторах, а в процессе конверсии метанола цеолиты, модифицированные галлием, повышают селективность по алкенам и снижают коксообразование. В связи с этим, представляло интерес изучить каталитические и адсорбционные свойства Ga-содержащих катализаторов в процессе совместной конверсии метанола и алканов  $C_3-C_4$ , а также роль кислотных центров в осуществлении этого процесса.

При введении галлия в цеолит (H/ZSM-5 ( $M = 90$ )) методом пропитки было установлено, что размер более крупных микропор уменьшается, а размер мелких пор практически не изменяется. Расчеты в рамках двухчленного уравнения Дубинина-Астахова при описании изотерм адсорбции метанола на цеолитах с использованием оптимизационных методов расчета Розенброка, Хука-Дживса подтвердили полученные результаты: характеристическая энергия увеличивается с введением модифицирующей добавки, что также свидетельствует об уменьшении размеров пор.

Введение Ga и Ga+Pt в цеолит приводит к уменьшению количества кислотных центров II типа, концентрация кислотных центров I типа практически не изменяется, а сила кислотных центров обоих типов уменьшается (табл. 4). При этом результаты адсорбционных исследований показывают значительно увеличивающуюся адсорбционную способность образцов по метанолу, что может свидетельствовать об образовании новых кислотных центров.

*Таблица 4.*

*Кислотные свойства высококремнеземных цеолитов*

Образец	Tmax, К		Количество кислотных центров, ммоль·г <sup>-1</sup>		
	1	2	1	2	1+2
H/ZSM-5	457	664	0.48	0.50	0.98
Ga- H/ZSM-5	418	621	0.52	0.42	0.94
Ga-Pt-H/ZSM-5	433	621	0.50	0.24	0.74

Природа новых центров, образующихся при модифицировании, может быть предложена исходя из химических свойств используемых

добавок:  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{GaOH}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$  Последующее нагревание до  $500^\circ\text{C}$  приводит к образованию  $\text{GaOOH}$ , обладающей амфотерными свойствами и способной диссоциировать по схеме:



Образующиеся ионы  $\text{GaO}^+$  могут обмениваться на  $\text{H}^+$  брэнстедовских кислотных центров, а ионы  $\text{GaO}_2^-$  локализуются около В-центров. В силу своего электронного строения эти частицы не способны взаимодействовать с молекулой  $\text{NH}_3$ , являющегося акцептором электронов, но в тоже время, могут адсорбировать молекулы метанола или пропана. Часть фазы  $\text{GaOOH}$  может при прокаливании переходить в оксид галлия  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , который может распределяться на внешней поверхности и внутри пор цеолита и частично блокировать активные центры. Введение платины в модифицированный галлием цеолит приводит, по-видимому, к образованию более сложного активного центра, включающего как галлий, так и платину.

Модифицирование H/ZSM-5 галлием методом пропитки существенно изменяет его каталитические свойства: степень конверсии  $\text{C}_3$ - $\text{C}_4$  углеводородов при температуре 823 К возрастает до 91% (против 60 мас.% для H/ZSM-5), обусловлено реакциями крекинга и дегидрирования углеводородов, в то же время снижается селективность по легким углеводородам (метану и этану), увеличивается селективность по алкилароматическим углеводородам (толуолу и ксилолу). В общем же изменения в селективности по отдельным классам углеводородов зависят от температуры: при температуре 673 К селективность по алкенам выше, а по аренам ниже, чем на исходном цеолите, однако при более высоких температурах это соотношение изменяется.

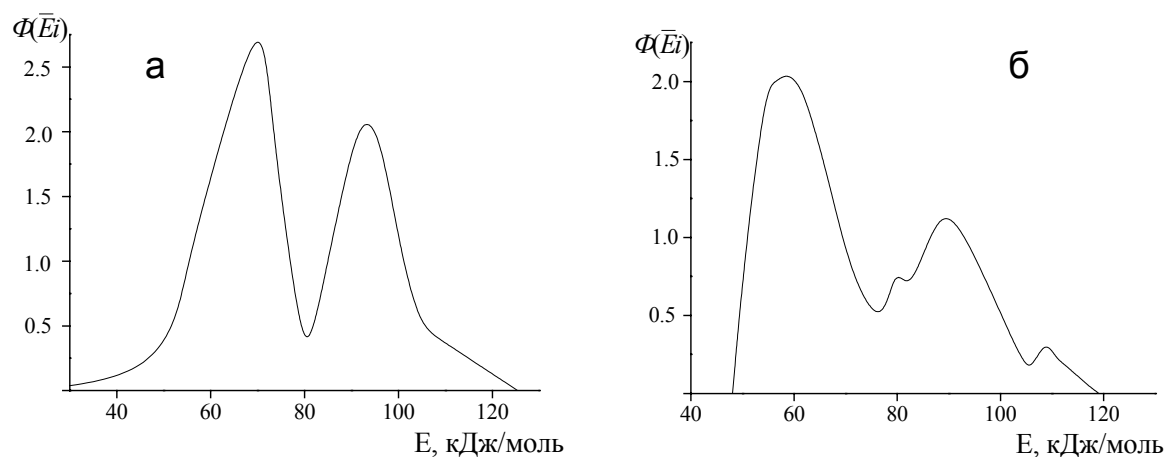
Модифицирование цеолита Ga+Pt приводит к увеличению степени конверсии алканов  $\text{C}_3$ - $\text{C}_4$  до 95%, а изменения в селективности по продуктам, имеющие место для цеолита, модифицированного Ga, аналогичны и усиливаются еще в большей степени. Максимальная  $S_{\text{Ag}}$  на Ga-Pt-HZSM-5 составляет 49 мас.% при  $T = 673$  К, уменьшающаяся с ростом температуры.

Существенные изменения в пористой структуре, а, следовательно, и в каталитических свойствах цеолитов были отмечены при модифицировании их галлием методами механического смешения и изоморфного замещения. Механическое смешение исходного цеолита с  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  приводит к разрыхлению не только вторичной, но и первичной структуры цеолита. Размеры микропор изменяются в сторону их укрупнения. При введении Ga на стадии синтеза, также наблюдается увеличение размера крупных микропор.

Введение галлия в цеолит механическим смешением и изоморфным замещением приводит к увеличению количества слабых кислотных

центров (L-), уменьшению сильных (B-) центров цеолита почти в 2 раза и снижению суммарной концентрации кислотных центров. При этом температуры максимумов для первого типа кислотных центров смещаются в низкотемпературную область, а для второго типа – в высокотемпературную область спектра.

Для получения дополнительных сведений о распределении по силе кислотных центров на поверхности катализаторов из экспериментальных ТПД-кривых был применен метод оценки неоднородности адсорбционных центров, основанный на нахождении функции распределения адсорбционных центров по энергиям активации десорбции (рис. 3). На основании проведенных расчетов показано, что кривые, принадлежащие теоретически рассчитанным кривым, хорошо



*Рис. 3. Функция распределения кислотных центров по энергиям активации десорбции на а) H/ZSM-5 и б) Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+H/ZSM-5*

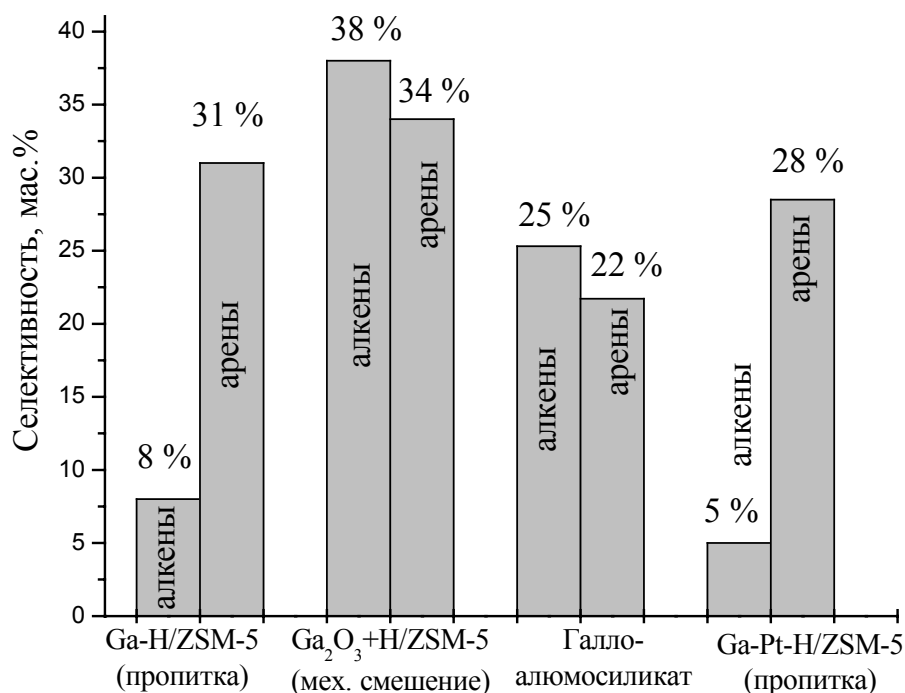
соответствуют экспериментальным. Для исходного цеолита наблюдается двухпиковая картина, свидетельствующая о преобладании центров двух разновидностей. На модифицированных образцах наблюдаются

дополнительные полосы, при анализе которых сделан вывод, что независимо от способа модифицирования на поверхности цеолита происходит: 1) частичное встраивание галлия в решетку цеолита с образованием мостиковых групп Si-OH-Ga, значительно менее кислых, чем гидроксилы в алюмосиликатах; 2) образование фазы оксида галлия, локализованной на внешней поверхности цеолита; 3) частичная локализация галлия вблизи В-центров с образованием сложного активного центра.

При введении галлия методом механического смешения оксида галлия  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  с цеолитной матрицей удалось достичь заметного увеличения селективности Н-пентасила по алкенам и аренам в процессе совместной конверсии метанола и пропан-бутана. Неожиданным оказался тот факт, что при совместной конверсии пропан-бутана с метанолом при увеличении температуры с 773 до 873 К снижается выход метана с 21 мас.% ( $T = 773 \text{ K}$ ) до 4 мас.% ( $T = 873 \text{ K}$ ). Одновременно увеличивается селективность по алкенам с 15.5 до 38 мас.% и по аренам с 24.7 до 34.1 мас.%. С увеличением температуры степень конверсии пропан-бутана увеличивается с 44 до 50 мас.%.

Результаты исследований по изучению совместной конверсии низших алканов и метанола на галлоалюмосиликате свидетельствуют о том, что при низких температурах ( $T = 773 \text{ K}$ ) протекания процесса данный катализатор более селективно превращает исходную смесь углеводородов и метанола в алкены ( $S_{\text{Alk}} = 28 \text{ мас.}\%$ ), чем исходный цеолит, однако менее селективен по ароматическим углеводородам. Рост температуры с 773 до 873 К приводит на галлоалюмосиликате к увеличению протекания нежелательных побочных реакций: селективность образования метана и водорода (36.8 и 5.5 мас.%, соответственно,  $T = 873 \text{ K}$ ). В продуктах при  $T = 873 \text{ K}$  уменьшается содержание в катализате БТК-фракции.





*Рис. 4. Селективность образования алкенов и аренов на галлийсодержащих цеолитных катализаторах в процессе совместной конверсии метанола и пропан-бутана ( $T = 873 \text{ K}$ )*

Суммируя рассмотренные каталитические данные, можно выделить следующие особенности Ga-содержащих пентасилов в реакции совместного превращения пропан-бутана с метанолом. Весьма существенно, что активность и селективность Ga-пентасилов зависят от способа введения галлия. Сравнительные характеристики по селективности алкенов и аренов на галлийсодержащих цеолитных катализаторах, представленные на рис. 4, свидетельствуют о том, что цеолит, модифицированный механическим смешением с Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более селективно превращает смесь пропан-бутана и метанола одновременно в алкены ( $S_{\text{Алк}} = 38 \text{ мас.}\%$ ) и арены ( $S_{\text{Ар}} = 34 \text{ мас.}\%$ ) по сравнению с другими образцами, чему способствует наибольшее соотношение концентрации L- и V-центров (L/V), равное 3.1, и доступность этих центров для молекул реагентов, большая адсорбционная способность.

## ВЫВОДЫ

1. Выявлено влияние структурных, адсорбционных, кислотных характеристик сульфокатионитов на их активность и селективность по метил-трет-бутиловому эфиру в процессе конверсии метанола и изобутена. Установлено, что наибольшую активность и селективность по

МТБЭ в изучаемом процессе проявляют образцы с наиболее крупными мезопорами и наибольшей концентрацией сильных кислотных ( $H_0 = 2.8$ ) центров: КУ-23-10/60, КУ-23-16/60.

2. На основании сопоставления адсорбционных, кислотных и каталитических характеристик сульфокатионитов предложена схема механизма реакции синтеза метил-трет-бутилового эфира на их поверхности, согласно которому образование МТБЭ происходит в результате взаимодействия изобутена с метанолом, находящимся на поверхности сульфокатионита в слабосвязанной ассоциативной форме.

3. Показана перспективность использования широкопористых цеолитов (H/Beta), позволяющих расширить температурный интервал взаимодействия метанола и изобутена в синтезе метил-трет-бутилового эфира, по сравнению с сульфокатионитами. При низких температурах реакции механизм взаимодействия метанола и изобутена на цеолитах аналогичен механизму, предложенному для сульфокатионитов. При высоких температурах реакции происходит смещение направления конверсии в сторону образования ДМЭ  $\longrightarrow$  углеводороды.

4. Впервые установлено преимущество процесса совместной конверсии метанола и пропан-бутана, по сравнению с их индивидуальным превращением: введение метанола в пропан - бутановую смесь позволяет снизить температуру процесса конверсии алканов  $C_3-C_4$  и повысить селективность процесса по алкенам и аренам.

5. Метод оценки неоднородности адсорбционных центров позволил выявить, что независимо от способа модифицирования на поверхности цеолита происходит: 1) частичное встраивание галлия в решетку цеолита с образованием мостиковых групп Si-OH-Ga; 2) образование фазы оксида галлия, локализованной на внешней поверхности цеолита; 3) частичная локализация галлия вблизи В-центров с образованием сложного активного центра, химизм образования которого показан впервые.

6. Показано, что наибольшую селективность в образовании алкенов и аренов проявляет образец, приготовленный методом механического смешения, в результате которого достигается разрыхление вторичной пористой структуры, увеличение размера микропор и максимальное соотношение L/V центров.

### **Основное содержание диссертации изложено в работах:**

1. Л.М. Коваль, Е.В. Шеверденкин, О.Г. Шеверденкина, С.С. Сафронова. Адсорбция метанола на сульфокатионитах // Материалы V всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых по вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии. "Современные теоретические модели адсорбции в пористых средах". - Москва, 1999. -

С.144

2. Л.М. Коваль, А.М. Бажина, С.С. Сафронова, О.Г. Шеверденкина, В.В. Болотов. Особенности адсорбции метанола на сульфокатионитных смолах типа КУ-23 // Материалы VI Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии "Актуальные проблемы теории адсорбции и синтеза адсорбентов". - Москва, 2000. - С.174-175

3. Л.М. Коваль, А.М. Бажина, С.С. Сафронова, С.А. Перевезенцев. Взаимосвязь физико-химических свойств полимерных ионообменников типа КУ-23 и их каталитическая активность в процессе синтеза метил-трет-бутилового эфира // Материалы 4-ой Международной конференции по химии нефти и газа. - Томск, 2000. - С.354-357

4. Л.М. Коваль, А.М. Бажина, С.С. Сафронова, В.В. Болотов, В.В. Косухин. Процесс получения метил-трет-бутилового эфира на полимерных и цеолитных катализаторах // Материалы региональной научно-практической конференции "Полифункциональные химические материалы и технологии". - Томск, 2000. - С.74-75

5. Л.М. Коваль, А.М. Бажина, С.С. Сафронова, С.А. Перевезенцев, В.В. Косухин, В.И. Ерофеев, Ю.В. Рябов. Каталитическая активность полимерных и цеолитсодержащего катализаторов в процессе получения метил-трет-бутилового эфира // Журнал прикладной химии. - 2001. - Т.74. - Вып.1. - С.69-71

6. А.М. Бажина, Л.М. Коваль, С.С. Сафронова, В.В. Косухин. Каталитический синтез топливных присадок на основе изобутилена // Материалы Российской конференции "Актуальные проблемы нефтехимии". - Москва, 2001. - С.256

7. Л.М. Коваль, Т.С. Минакова, А.М. Бажина, С.С. Сафронова. Физико-химические свойства сульфокатионитов КУ-23 и их каталитическая активность в процессе синтеза метил-трет-бутилового эфира // Журнал физической химии. - 2001. - Т.75. - № 9. - С.1569-1572

8. Л.М. Коваль, Т.С. Минакова, Е.Б. Чернов, С.С. Сафронова. Особенности адсорбции метанола на сульфокатионитных и цеолитных катализаторах // Известия Вузов. Химия и химическая технология. - 2004. - Т.46. - Вып.6. - С.148-152

9. С.С. Сафронова, А.М. Искандаров, С.А. Перевезенцев, В.В. Болотов, В.В. Козлов. Совместная конверсия метанола и низших алканов  $C_3-C_4$  на цеолитсодержащих катализаторах // Материалы Третьей региональной молодежной конференции "Получение и свойства новых неорганических веществ и материалов, диагностика, технологический менеджмент". - Томск, 2002. - С.90-91

10. Л.М. Коваль, Е.Б. Чернов, Т.С. Минакова, С.С. Сафронова, В.В. Козлов Адсорбционно-структурные свойства сульфокатионитов и

модифицированных цеолитов // Материалы VII Всероссийского симпозиума “Актуальные проблемы теории адсорбции, модифицирования поверхности и разделения веществ”. – Москва, 2002. - С.62

11. В.И. Ерофеев, Л.М. Коваль, А.С. Трофимова, Л.В. Адяева, С.С. Сафронова, Л.Б. Шабалина, В.В. Красовский. Альтернативные процессы получения олефинов, аренов и моторных топлив из легкого углеводородного сырья // Материалы конференции Второй межрегиональной специализированной выставки-ярмарки Газификация-2002. – Томск, 2002. - С.108-109

12. М.Н. Потуданская, С.С. Сафронова. Изучение адсорбционных свойств цеолитсодержащих катализаторов с использованием методов компьютерной оптимизации // Материалы XLI Международной научной студенческой конференции “Студент и научно-технический прогресс”, Новосибирск, 2003. - С.64-65

13. В.В. Косухин, С.С. Сафронова, Р.А. Трегубкин Влияние модифицирующей добавки на кислотные свойства цеолитов. // Материалы Российской молодежной научно-практической конференции “Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент”, Томск, 2003. - С.92-93

14. Л.М. Коваль, С.С. Сафронова, Е.Б. Чернов, В.В. Болотов, Н.В. Жукова. Сопряженный процесс конверсии метанола и низших алканов C3-C4 на цеолитсодержащих катализаторах // Журнал прикладной химии. – 2003. - Т.76. - Вып.9. - С.1500-1504

15. С.С. Сафронова, Л.М. Коваль. Адсорбционные и каталитические свойства модифицированных цеолитсодержащих катализаторов // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. Казань, 2003. - С.463

16. С.С. Сафронова, Л.М. Коваль. Исследование адсорбции метанола на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах типа ZSM-5 // Всероссийский семинар «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции». Тезисы докладов. Плёт, 2003. - С.60-61

17. S.S. Safronova, L.M. Koval Physicochemical properties of modified zeolite-containing catalysts and their catalytic activity in the process of coupled conversion of methanol and low molecular alkanes // Proceedings XVI International Conference on Chemical reactors «Chemreactor-16». - Berlin, Germany, 2003. – P.410-411

18. S. Safronova, L.M. Koval. Liquid Phase Synthesis of MTBE from Methanol and Isobutene over Acid Zeolites and sulfonated ion-exchange resins KU-23 // The Second International Conference «Highly-Organized catalytic systems». Proceedings. - Moscow, Russia, 2004. - P.105

20. Е.Б. Чернов, С.С. Сафронова, Л.М. Коваль Математическое описание изотерм адсорбции на цеолитах // Журнал физической химии. –

2004. - № 9. - С.1725-1726

19. Л.Н. Восмери́кова, А.В. Восмери́ков, Л.Л. Кори́бицына, Л.М. Вели́чкина, С.С. Сафро́нова, Л.М. Кова́ль, Я.Е. Барба́шина. Влияние силикатного модуля на свойства кристаллических галлоалюмосиликатов. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004. - № 5. - С.36-41

20. С.С. Сафро́нова, Л.М. Кова́ль, Е.Б. Чернов, В.В. Болотов. Физико-химические свойства модифицированных цеолитных катализаторов и их каталитическая активность в процессе совместной конверсии метанола и алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> // Журнал физической химии. – 2005. - № 1. - С.1-6

21. Л.М. Кова́ль, В.В. Болотов, Н.В. Жу́кова, С.С. Сафро́нова, Р.А. Трегубки́н. Изучение процесса конверсии метанола и алканов на цеолитсодержащих катализаторах, модифицированных d-металлами // Журнал прикладной химии. - Т.78. - Вып.5. – 2005. - С.783-786

22. Л.М. Кова́ль, В.В. Болотов, С.С. Сафро́нова, Н.В. Жу́кова. Адсорбционные и кислотные свойства цеолитов, модифицированных различными способами // Материалы II Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии». - Уфа, 2005. - С.146

Работа выполнена в соответствии с ФЦП МО РФ «Интеграция науки и высшего образования России 2002-2006 годы» по направлениям 1.2. (проект № 33272), 2.8. (проект № Д3177), в рамках финансирования исследований для поддержки научно-исследовательской работы аспирантов высших учебных заведений Минобразования России (грант № А03–2.11–699); в соответствии с ФЦНТП Роснауки по «Выполнению научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ молодыми учеными и преподавателями во время проведения стажировок в российских научно-образовательных центрах» (грант № РИ-111/001/034), а также при частичной финансовой поддержке DAAD по программе «Михаил Ломоносов».

Автор диссертационной работы выражает особую благодарность своему научному руководителю *к.х.н., доценту Л.М. Коваль* за выбор интересной темы, огромную помощь в обсуждении работы, внимательное отношение и моральную поддержку. Автор искренне благодарит *д.т.н., проф. В.И. Ерофеева* (УНТР ООО «Томскнефтехим») за помощь в проведении синтеза цеолитных катализаторов, исследовании каталитических свойств сульфокатионитов и цеолитов в процессе синтеза метил-трет-бутилового эфира, за ценные замечания, советы и поддержку в работе; *проф. Г. Гельма* (Фрайбургский университет, Германия) за предоставленную возможность для экспериментальной работы и сбора литературных данных; *к.х.н. Е.Б. Чернова* за разработку программы для

полного описания изотерм адсорбции на цеолитах, ценные замечания и советы в работе; *к.х.н. Т.С. Минакову* за предоставленную возможность в проведении изучения кислотных свойств сульфокатионитов методом индикаторов Гаммета, помощь в обсуждении результатов; *д.мат.н. В.В. Поддубного и магистранта Н.В. Францеву* за разработку компьютерной программы для расчета спектров кислотности катализаторов, помощь в интерпретации полученных результатов, а также всех сотрудников, аспирантов и студентов кафедры физической и коллоидной химии за ценные советы, замечания и моральную поддержку. Автор выражает также свою благодарность директору Молодежного центра Томского государственного университета *В.И. Масловскому* за существенную помощь и поддержку, оказанную при оформлении заявок на гранты.