

На правах рукописи



Косова Наталья Ивановна

**ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА
ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА НА ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ
СИНТЕЗА И ДЕГИДРАТАЦИИ МЕТАНОЛА**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск–2011

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Научный руководитель:

доктор химических наук,
профессор

Курина Лариса Николаевна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук

Восмериков Александр Владимирович

кандидат химических наук,
доцент

Курзина Ирина Александровна

Ведущая организация:


Институт нефтехимии и катализа РАН,
г. Уфа

Защита состоится «03» ноября 2011 г. в 14.00 в ауд. 212 на заседании диссертационного совета Д 212.267.06 в Томском государственном университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36; факс (3822) 529–895.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Томского государственного университета.

Автореферат разослан «__» _____ 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.267.06 кандидат химических наук

 — Изаак Т.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Актуальным является получение и использование диметилового эфира (ДМЭ), который в качестве топлива и/или добавки к топливу улучшает качество выхлопа дизельных двигателей с уменьшением выброса вредных компонентов вследствие высокого содержания кислорода и отсутствия С–С связей в молекулярной структуре. Перспектива применения ДМЭ – использование его в качестве источника получения водорода для топливных элементов типа PEMFC (proton exchange membrane fuel cells) в автомобилях и другой технике или в качестве полупродукта при получении жидких углеводородов. Производителями ДМЭ в мире являются Дания, Япония, Великобритания, Китай, Иран, Монголия. ДМЭ в России промышленно производится дегидратацией метанола (технология дегидратации: синтез-газ → метанол → ДМЭ).

Прогрессивным и экономичным является производство ДМЭ, основанное на его прямом получении из СО и Н₂ (интегральная технология: синтез-газ → ДМЭ) на базе существующего производства метанола, что позволяет снизить затраты на новое строительство. Научные коллективы ряда стран занимаются поиском катализатора для прямого получения ДМЭ из синтез-газа. Среди исследуемых систем преобладают основные катализаторы (медьцинксодержащие), нанесенные (и/или смешанные) на твердокислотный носитель (чаще всего цеолиты или γ -Al₂O₃). Отсутствие активного и стабильного катализатора сдерживает развитие интегральной технологии в промышленности. В России нет промышленного производства ДМЭ прямым способом из синтез-газа. Не установлен единый механизм получения ДМЭ из СО и Н₂.

Цель работы. Определение параметров процесса получения диметилового эфира из СО и Н₂ на промышленных катализаторах синтеза метанола (Katalco-58, ICI) и его дегидратации (γ -Al₂O₃), а также детализация характера взаимодействия реагентов (Н₂, СО, СО₂, СН₃ОН, ДМЭ) с поверхностью катализаторов Katalco-58 и γ -Al₂O₃. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи.

1. Определить влияние параметров процесса (давление, температура, объемная скорость, мольное отношение Н₂/СО) на эффективность и стабильность работы промышленных катализаторов.

2. Исследовать влияние способа организации каталитического слоя на показатели процесса получения диметилового эфира из СО и Н₂.

3. Определить основные характеристики катализаторов и их изменение в ходе процесса (фазовый состав, морфология поверхности, удельная поверхность, пористость, кислотность).

4. Детализировать характер взаимодействия Н₂, СО, СО₂, СН₃ОН, ДМЭ с поверхностью катализаторов.

Научная новизна работы

Впервые исследован процесс получения диметилового эфира из СО и Н₂ на промышленных катализаторах синтеза метанола (Katalco-58, ICI) и его дегидратации (γ -Al₂O₃) при их послойной загрузке.

Установлено, что увеличение давления, температуры, мольного соотношения Н₂/СО, уменьшение объемной скорости приводят к увеличению конверсии СО в процессе получения ДМЭ из СО и Н₂ при послойной загрузке промышленных катализаторов синтеза метанола и его дегидратации.

Показано, что в условиях катализа происходит изменение фазового состава, уменьшение удельной поверхности и увеличение среднего диаметра пор катализатора синтеза метанола R-1. Структура γ -Al₂O₃ в ходе процесса сохраняется.

Впервые установлена оптимальная температура для получения ДМЭ из СО и Н₂ при послойной загрузке промышленных катализаторов синтеза и дегидратации метанола.

Практическая значимость работы. Полученные результаты представляют интерес для промышленных предприятий, реализующих процессы переработки природного газа в метанол и другие продукты органического синтеза. Исследованный в работе совмещенный процесс может быть рекомендован к использованию для получения диметилового эфира из СО и Н₂.

Положения, выносимые на защиту

1. Способ организации каталитического слоя, заключающийся в послойной загрузке с промежуточным смешанным слоем промышленных катализаторов.

2. Закономерности влияния основных параметров (давление, температура, объемная скорость, мольное соотношение Н₂/СО) на эффективность процесса получения ДМЭ из СО и Н₂ при послойной загрузке с промежуточным смешанным слоем промышленных катализаторов.

3. Особенности изменения фазового состава, морфологии, удельной поверхности, пористости, кислотности катализаторов в процессе конверсии СО и Н₂ до ДМЭ.

4. Характер взаимодействия основных участников процесса получения ДМЭ с поверхностью катализаторов синтеза метанола (Katalco-58, ICI) и его дегидратации (γ -Al₂O₃).

Личный вклад автора в работу состоял в общей постановке задач, активном участии в проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных данных, написании статей.

Апробация работы. Основные результаты докладывались на следующих конференциях: на 2-й международной школе – конференции молодых ученых «Физика и химия наноматериалов» (Томск, 2009); всероссийской научной школе для молодежи «Приборное и научно-

методическое обеспечение исследований и разработок в области каталитического превращения бифункциональных органических соединений» (Томск, 2010); 24-й международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2010» (Москва, 2010); 12-й всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2011).

Работа выполнялась при поддержке гранта в НОЦ ТГУ «Физика и химия высокоэнергетических систем» в рамках BRNE и CRDF на 2008–2009 гг., тематического плана 01200903838, госконтрактов № П 959, П 998, П 1018 и ГК № 16.740.11.0604 в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг., госконтракта № 16.513.11.3026 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2012 годы».

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликованы 3 статьи в журналах из перечня ВАК, 5 – в научных трудах и материалах конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы, изложена на 120 страницах машинописного текста, содержит 42 рисунка, 14 таблиц. Список литературы включает 126 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объекты и методы исследования

В работе использован промышленный катализатор синтеза метанола Katalco-58 фирмы Johnson Matthey Catalysts состава 13%мас.СuO/27%мас.ZnO/60%мас.Аl₂O₃ (далее обозначен R-1) и промышленный γ -Аl₂O₃ (г. Новосибирск) в качестве катализатора дегидратации метанола до ДМЭ.

Исследование каталитической активности образцов проводилось на установке, позволяющей исследовать процесс при повышенных давлениях с проточным реактором в стационарном режиме (ООО «КАТАКОН», г. Новосибирск). В качестве исходной реакционной смеси использовали водород и монооксид углерода, подаваемые из баллонов и смешивающиеся на входе в реактор. Образцы испытывали в интервале давлений 1–5 МПа, температур 220–300 °С с шагом 20 °С. Хроматографический анализ продуктов проводили на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2». Содержание воды определяли по методу Карла Фишера¹.

Фазовый состав исследуемых образцов до и после каталитических испытаний определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на

¹ Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории метанольного производства ТНХК зав. лаб. Горяйневой Е.И., Иванниковой Л.М. за помощь в проведении анализа жидкой пробы.

дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с использованием CuK_α -излучения ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) без фильтра. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PCPDFWIN и программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4 и PDF 4+. Определение параметров пористой структуры и удельной поверхности образцов проводили методом Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ) на газоадсорбционном анализаторе TriStar II (3020). Удельная поверхность определялась из данных изотерм адсорбции азота, наблюдаемых при минус $197 \text{ }^\circ\text{C}$. Объем пор определяли при относительном давлении $P/P_0 = 0,99$. Морфология поверхности образцов исследовалась методом растровой электронной микроскопии на комплексе растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа структуры и вещественного состава природных объектов на базе электронного микроскопа VEGA II LMU и системы энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 350 в комплекте с оптическим поляризационным микроскопом Leica, оснащенным цветной цифровой камерой высокого разрешения DFC280 R2. Энергия первичного электронного пучка 20 кВ . Дифференциальный термический анализ (ДТА) образцов проводили на совмещенном TGA-DSC анализаторе Q-600 (TA Instruments, USA). Скорость нагрева образцов составляла $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере воздуха, стандарт – Al_2O_3 .

Температурно-программированное восстановление (ТПВ) проводили на хемосорбционном анализаторе Chemisorb 2750. Навеску образца восстанавливали в потоке смеси ($10\% \text{ об. } \text{H}_2 + \text{Ar}$) с линейной скоростью нагрева $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ до $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Исследование ТПВ CO проводили на хемосорбционном анализаторе Chemisorb 2750. Рабочая газовая смесь – $2,7\% \text{ об. } \text{CO}/\text{He}$ – подавалась с линейной скоростью нагрева $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ до $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Определение кислотных свойств образцов выполняли на ИК-спектрометре FTIR-8300. ИК-спектры исходного вакуумированного образца и после напуска CO регистрировали при температуре жидкого азота в области $400\text{--}6000 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} и накоплением $100\text{--}400$ сканов.

Изучение характера взаимодействия реагентов с поверхностью катализаторов проводилось на термодесорбционной установке методом температурно-программированной десорбции с масс-спектрометрическим анализом (ТПД–МС). Скорость программируемого нагрева $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, скорость потока газов $20 \text{ мл}/\text{мин}$. Перед проведением эксперимента образец тренировали, нагревая его со скоростью $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в потоке гелия до температуры десорбции и прокаливая при этой температуре в течение 1 ч . Адсорбцию вели при температуре $100 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин . Исследование качественного состава продуктов термодесорбции с поверхности катализаторов проводилось на квадрупольном масс-спектрометре QMS 300, позволяющем определять компоненты газовых смесей при давлениях от 10 мбар до 1 бар с пределом обнаружения веществ менее 1 ppm .

Каталитические свойства образцов

Исследовалась каталитическая активность послойно загруженных промышленных катализаторов в реакции совмещенного процесса получения ДМЭ из синтез-газа:



Перед проведением каталитических экспериментов катализаторы в реакторе восстанавливали в потоке водорода при 300 °С в течение 3 ч. Методика выбиралась на основе данных ТПВ водорода. Время обработки катализаторов в потоке реакционной смеси CO+H₂, определенное как необходимое для выхода на стационарный режим, составляло 480 мин. В случае загрузок 2:1:2 и 1:1 (физическая смесь) образуется значительное количество воды – 55–64 %. При уменьшении содержания кислотного катализатора γ-Al₂O₃ образуется значительное количество CO₂. Сравнение способов загрузки (рисунок 1) показало, что оптимальным является способ, обозначенный как 2:1:2. Непосредственное участие CO₂ в процессе синтеза ДМЭ доказывается тем, что с увеличением концентрации CO₂ в газовой фазе увеличивается выход ДМЭ. Метан образуется по реакциям гидрирования C, CO и CO₂:

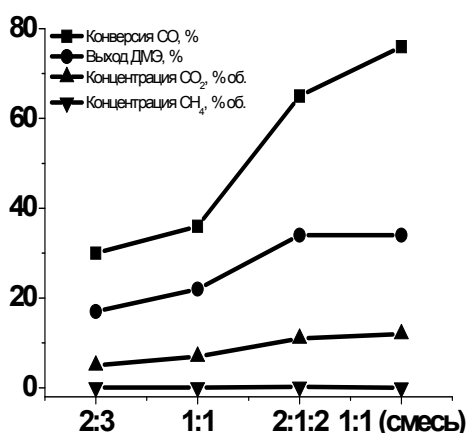
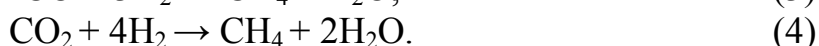
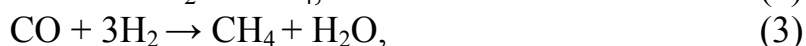


Рисунок 1 – Влияние способа загрузки катализаторов на конверсию CO, выход ДМЭ: P=3 МПа, T = 280 °С, H₂/CO = 2, объемная скорость 576 ч⁻¹, общий объем загрузки 5 см³. Обозначение загрузки катализаторов:
 2:3 – 2 см³ R-1:3 см³ γ-Al₂O₃;
 1:1 – 2,5 см³ R-1:2,5 см³ γ-Al₂O₃;
 2:1:2 – 2 см³ R-1:1 см³ смеси 1:(R-1/γ-Al₂O₃):
 2 см³ γ-Al₂O₃;
 1:1 (смесь) – физическая смесь 2,5 см³ R-1:
 2,5 см³ γ-Al₂O₃

Снижение концентрация метана на выходе из реактора связано с подавлением реакции (4) парами воды. Для восстановления окисленной в ходе катализа меди после каталитических исследований реактор охлаждали до комнатной температуры в восстановительной среде водорода.

Целевая реакция получения ДМЭ из CO и H₂ (1) протекает с уменьшением числа молей, поэтому процесс проводили при повышенном давлении, влияние которого показано на рисунке 2. Видно, что конверсия CO увеличивается с ростом давления, выход ДМЭ представляет параболическую зависимость, максимум которой приходится на 3 МПа.

Снижение выхода ДМЭ можно объяснить либо его распадом по реакции $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$ и достижением критического давления ДМЭ, либо конкурирующими реакциями, идущими с уменьшением объема: реакцией синтеза метанола $\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$, прямого получения ДМЭ из синтез-газа (уравнение (1)) и $3\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$. В таблице 1 приведен анализ продуктов в газовой и жидкой фазе при разных давлениях.

Таблица 1 – Влияние внешнего давления на конверсию СО, выход ДМЭ. Рабочие условия: $T = 280 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, объемная скорость 576 ч^{-1}

P, МПа	K _{CO} , %	X _{ДМЭ} , %	Концентрация, % об.		Концентрация, %				
			CO ₂	CH ₄	метанол	вода	этанол	пропанол-1	бутанол-1
1	37	10	5	0,09	44	55	0,79	0,180	0,090
2	52	27	9	0,15	15	82	2,41	0,005	–
3	65	34	11	0,20	12	86	1,28	0,010	0,001
4	39	31	11	0,19	41	58	0,71	0,120	0,007

Так как для медьсодержащего катализатора ведение процесса благоприятно в мягких условиях, область рабочих температур выбиралась исходя из того, что при температуре менее $220 \text{ }^\circ\text{C}$ на медьцинксодержащем катализаторе образуется преимущественно метилформиат [1], при температуре выше $300 \text{ }^\circ\text{C}$ медный катализатор спекается. С ростом температуры конверсия СО и выход ДМЭ увеличиваются (рисунок 3).

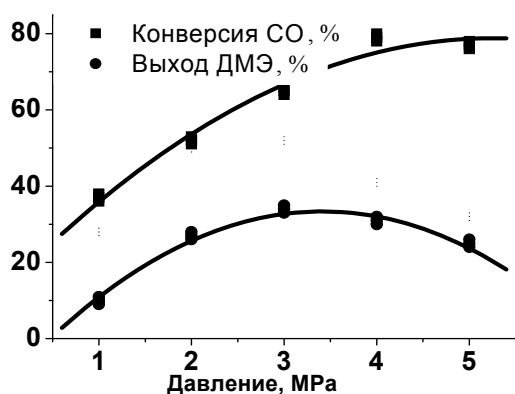


Рисунок 2 – Влияние давления на конверсию СО и выход ДМЭ при загрузке катализатора 2:1:2: $T = 280 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, объемная скорость 576 ч^{-1}

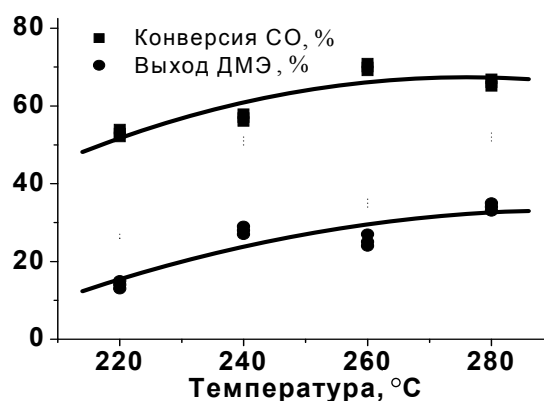


Рисунок 3 – Влияние температуры на конверсию СО и выход ДМЭ при загрузке катализатора 2:1:2: $P = 3 \text{ МПа}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, объемная скорость 576 ч^{-1}

Увеличение объемной скорости снижает конверсию СО и выход ДМЭ (рисунок 4), что связано с малыми временами контакта реакционной смеси с поверхностью катализаторов, в то время как увеличение мольного соотношения СО и H_2 (рисунок 5) приводит к росту выхода ДМЭ и

конверсии CO, так как преобладает реакция синтеза метанола и подавляется конверсия синтез-газа. При $H_2/CO=1$ реакция протекает по маршруту с образованием CO_2 .

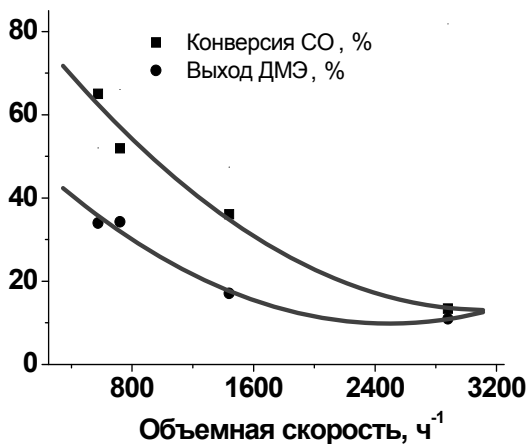


Рисунок 4 – Влияние объемной скорости на каталитическую активность: способ загрузки 2:1:2, P = 3 МПа, T = 280 °C, $H_2/CO=2$

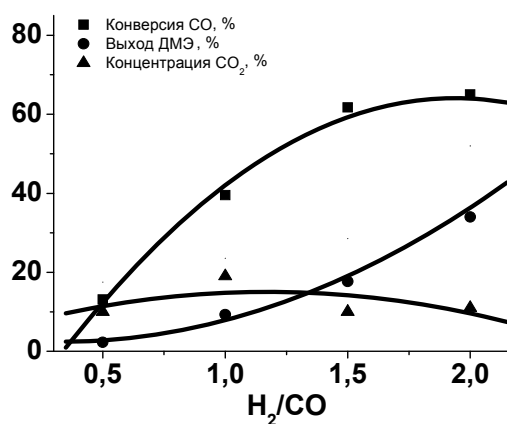


Рисунок 5 – Влияние мольного соотношения H_2/CO на конверсию исходного сырья и выход ДМЭ: T = 280 °C, P = 3 МПа, объемная скорость 576 ч⁻¹

Проведенные исследования по установлению закономерностей влияния основных параметров (загрузки катализаторов, давления, температуры, объемной скорости, мольного соотношения H_2/CO) на эффективность процесса получения диметилового эфира из синтез-газа показали, что повышение давления, температуры мольного отношения H_2/CO приводит к увеличению конверсии CO за счет преобладания реакции прямого синтеза ДМЭ из синтез-газа. Увеличение объемной скорости снижает конверсию CO, так как из-за малого времени контакта не успевает происходить реакция между реагентами в газовой фазе и поверхностью метанольного катализатора. Найдена область благоприятных условий ведения процесса при способе загрузки 2:1:2: P=3 МПа, T = 280 °C, $H_2/CO = 2$, объемная скорость 576 ч⁻¹. При этом конверсия CO не снижается в течение 180 ч.

Изменение структуры и состава катализаторов в ходе реакции

Для определения состояния меди в катализаторе синтеза метанола до и после каталитических испытаний использовали метод температурно-программированного восстановления до температуры 600 °C в потоке смеси водорода с аргоном (10%об. H_2+Ar). Пики восстановления образца R-1 до и после катализа показаны на рисунке 6. Для исходного катализатора R-1 (рисунок 6, кривая а) характерен один пик с $T_{max} = 258$ °C и плечо между 200 и 258 °C. Пики восстановления с T = 208, 235 и 258 °C относятся, предположительно, к восстановлению меди $Cu^{2+}-Cu^{1+}-Cu^0$, что подтверждается данными РФА (рисунок 7), согласно которым исходный

катализатор R-1 (рисунок 7, кривая а) состоит в основном из оксидов меди и цинка.

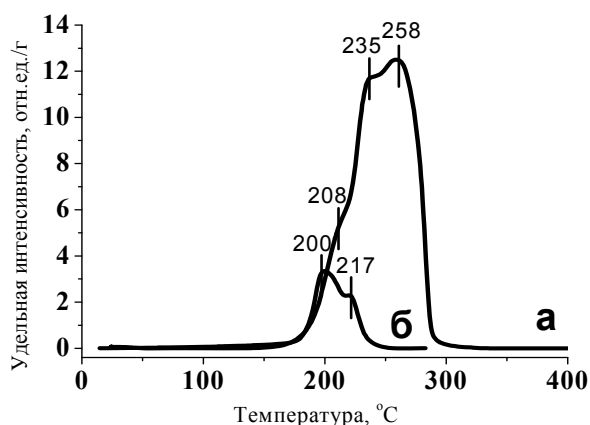


Рисунок 6 – Сравнение ТПВ-спектров катализатора R-1 до (кривая а) и после (кривая б) катализа в течение 70 ч. Восстановление в смеси водорода с аргоном (10%об. $H_2 + Ar$)

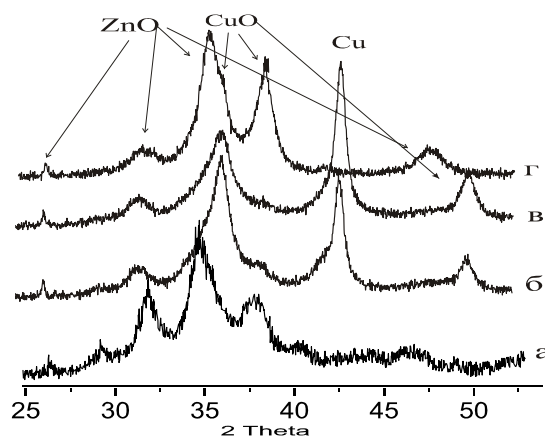


Рисунок 7 – Дифрактограмма R-1: а – исходный, б – обработанный в H_2 при 300 °C в течение 3 ч, в – отработанный в катализе 70 ч, г – обработанный в N_2 при 280 °C, 3 МПа в течение 10 ч

После восстановления R-1 в водороде на дифрактограмме наблюдается уменьшение интенсивности пика оксида меди и появляется пик, который соответствует металлической меди (рисунок 7, кривая б). После катализа пики восстановления при проведении ТПВ водорода (рисунок 6, кривая б) смещаются в область более низких температур по сравнению с образцом до катализа. Наблюдается один широкий пик с плечом при $T = 200$ и 217 °C. Для восстановления образца после катализа потребовалось 0,000562 моль/г водорода в то время как для исходного образца количество поглощенного водорода составило 0,003533 моль/г. Вероятно, в случае отработанного катализатора водород расходовался на восстановление оксидов меди в составе метанольного катализатора, так как согласно дифрактограмме (рисунок 7, кривая в) в составе R-1, отработанного в катализе, небольшое количество оксидов меди остается в окисленном состоянии. На рисунке 7 также показана дифрактограмма образца, обработанного в N_2 при 280 °C, 3 МПа в течение 10 ч (рисунок 7, кривая г). Видно, что обработка в инертной среде не приводит к изменению качественного состава образца. В таблице 2 представлены данные, полученные методом БЭТ. Согласно данным таблицы 2 образцы R-1 и $\gamma-Al_2O_3$ являются мезопористыми, что позволяет диффундировать молекулам водорода (диаметр молекулы 0,35 нм), монооксида углерода (диаметр молекулы 0,32 нм) или диоксида углерода (диаметр молекулы 0,33 нм) во внутренние поры.

Исследование структурных особенностей катализаторов показало, что в результате обработки в потоке водорода или азота уменьшается удельная поверхность R-1 от 120 до 70 m^2/g и увеличивается средний диаметр пор от 9 до 14 нм. На рисунке 8 показаны микрофотографии

катализатора синтеза метанола R-1 в разных условиях обработки. Поверхность исходного катализатора R-1 (рисунок 8,а) является неоднородной, шероховатой, покрыта изломами без образования каких-либо отдельных частиц.

Таблица 2 – Структурные характеристики катализаторов получения ДМЭ из CO и H₂

Условия обработки катализатора	R-1			γ -Al ₂ O ₃		
	S _{уд} , м ² /г	V пор, см ³ /г	d _{ср} пор, нм	S _{уд} , м ² /г	V пор, см ³ /г	d _{ср} пор, нм
Исходный	120	0,3	9	250	0,7	9
Обработанный в H ₂ при 300 °С в течение 3 ч	70	0,3	14	219	0,7	9
Отработанный в катализе при P=3 МПа в течение 70 ч	71	0,3	14	223	0,7	9
Обработанный в N ₂ при 280 °С, 3 МПа в течение 10 ч	68	0,3	15	203	0,7	9

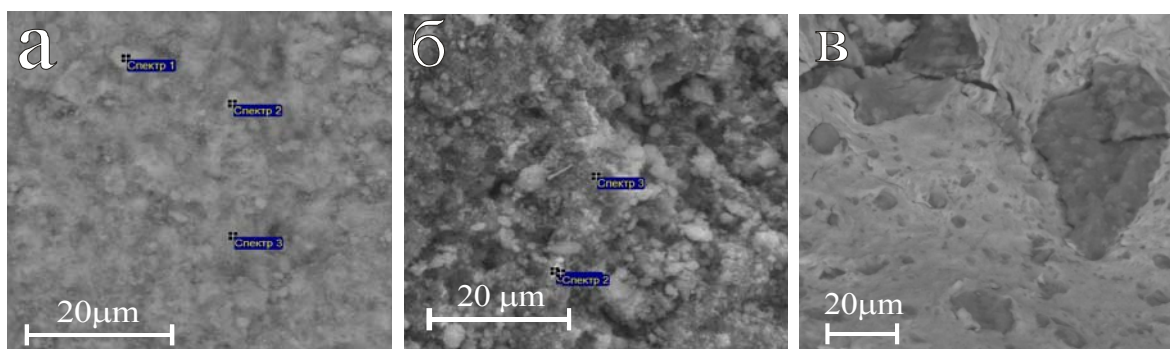


Рисунок 8 – Микрофотографии образца R-1: а – исходный образец; б – обработанный в H₂ при 300 °С в течение 3 ч, в – после катализа в течение 70 ч при T = 200 – 300 °С, P = 1 – 5 МПа, H₂/CO=2

Восстановление в водороде приводит к большому разрыхлению поверхности, появлению отдельных частиц, которые согласно элементному анализу представляют собой соединения меди и цинка (таблица 3). После каталитических испытаний при варьировании температуры от 200 до 300 °С и давления в интервале 1–5 МПа морфология катализатора значительно изменилась (рисунок 8,в): поверхность стала более гладкой с образованием отдельных сколов темного цвета, средний размер которых колеблется от 1 до 40 мкм. В результате обработки катализаторов в азоте в условиях катализа без предварительного восстановления поверхность не сплавилась, как в случае катализа, но и не такая рыхлая, как в случае обработки в водороде. Размер отдельных частиц не превышает 3 мкм. Следовательно, изменение структуры катализатора синтеза метанола происходит под действием окислительно-восстановительной среды.

Таблица 3 – Элементный анализ образца катализатора R-1, % вес.

Образец R-1		O	Mg	Al	Cu	Zn	Итог
Исходный	Спектр 1	5,51	0,43	2,27	58,56	17,77	84,59
	Спектр 2	12,64	0,98	4,73	58,73	18,67	95,76
	Спектр 3	14,99	1,18	6,80	47,72	19,80	90,48
Обработанный в H ₂ при 300 °С в течение 3 ч	Спектр 1	21,78	1,37	8,29	48,59	19,97	100,00
	Спектр 2	15,81	0,88	5,65	56,34	21,32	100,00
	Спектр 3	9,57	0,63	2,72	66,34	20,74	100,00

Несмотря на то что катализатор проработал около 70 ч, на поверхности практически не наблюдается отложений углерода (рисунок 9). Первый экзоэффект с температурой 184 °С включает в себя два эффекта: выделение CO₂ с поверхности катализатора вследствие сгорания углерода, что подтверждается данными ДТА–МС и температурно-программированного окисления (ТПО), и окисление восстановленной в ходе катализа меди Cu⁰–Cu¹⁺. Второй пик при температуре 275 °С, вероятно, связан с окислением оксида меди Cu¹⁺–Cu²⁺. Общее увеличение массы составило 4,84 %. На рисунке 10 представлены микрофотографии γ-Al₂O₃ при разных условиях обработки.

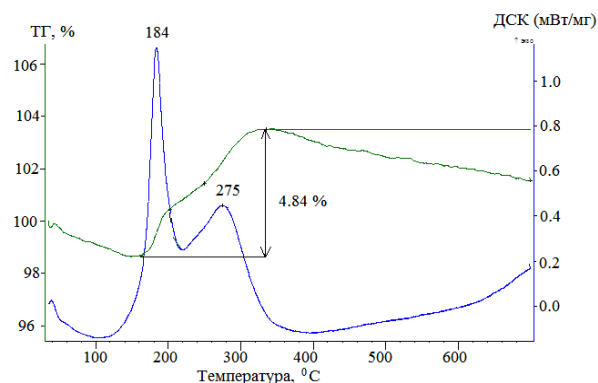


Рисунок 9 – Дифференциально-термический анализ образца R-1 после отработки в катализе 70 ч. Нагрев в потоке воздуха со скоростью 10 °С /мин

Поверхность исходного образца (рисунок 10,а) однородна, слегка шероховата. Поверхность катализатора, обработанного в потоке водорода и азота, практически одинакова, поэтому на рисунке 10,б представлена микрофотография только для образца, обработанного в H₂. Поверхность равномерно покрыта кратерами со средним диаметром 2 мкм и отдельными частицами размером около 1 мкм. Удельная поверхность и средний объем пор при условиях обработки, представленных в таблице 2, практически не изменяются: S_{уд} = 250 – 220 м²/г, средний диаметр пор 9 нм. В условиях катализа поверхность покрывается кратерами, средний диаметр которых 5 мкм. Вероятно, образование таких «дырок» связано либо с изменением объема окиси алюминия под действием давления, либо с окислительно-восстановительной средой, в которой происходит катализ. Согласно элементному анализу (таблица 4) обработка γ-Al₂O₃ в водороде не приводит к изменению химического состава. По данным ДТА в результате нагревания в воздухе γ-Al₂O₃, обработанного в катализе около 70 ч, выделяются два пика. Первый эндоэффект с температурой 97 °С относится к выделению воды, второй пик с температурой 341 °С

относится к выделению с поверхности CO_2 (подтверждено данными ДТА-МС и ТПО).

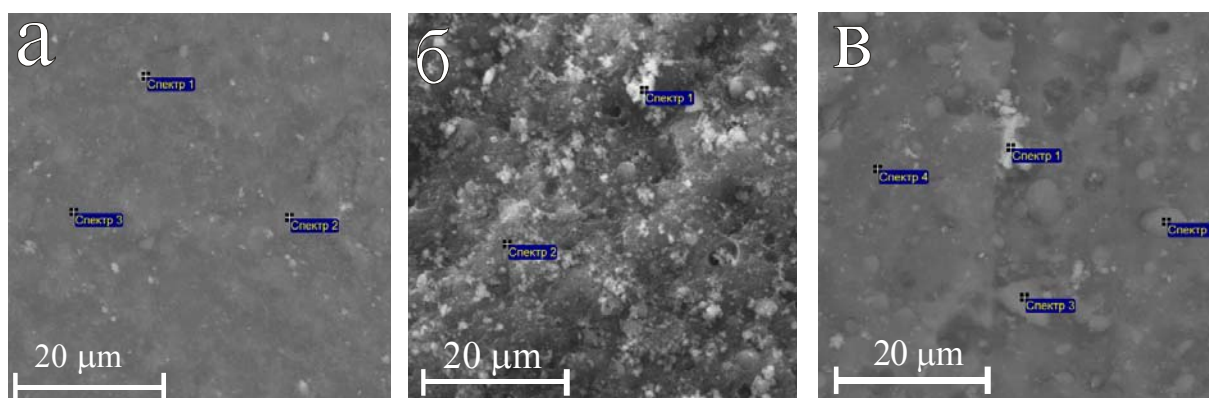


Рисунок 10 – Микрофотографии образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: а – исходный образец, б – обработанный в H_2 при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч, в – после катализа в течение 70 ч при $T = 200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{--}5\text{ МПа}$, $\text{H}_2/\text{CO}=2$

Таблица 4 – Элементный анализ образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, % вес.

Образец $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		O	Al	Cu	Итог
Обработанный в H_2 при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч	Спектр 1	50,41	49,25	0,34	100,00
	Спектр 2	57,56	42,25	0,19	100,00

Методом ТПД– NH_3 определяли кислотность поверхности образцов. Для R-1 значение кислотности составило $0,063492\text{ ммоль NH}_3/\text{г}_{\text{кат}}$, что согласуется с основным характером катализатора. Рассчитанное значение кислотности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составило $0,254\text{ ммоль NH}_3/\text{г}_{\text{кат}}$. Методом ИК-спектроскопии обнаружено присутствие на исходном образце R-1 Люисовских кислотных центров (ЛКЦ), которые, предположительно, относятся к прочной адсорбции CO на Cu^{+1} . Концентрация слабых ЛКЦ составляет 48 мкмоль/г . При адсорбции CO присутствует полоса поглощения с максимумом при частоте 2166 см^{-1} , показывающая наличие Бренstedовских кислотных центров (БКЦ) на поверхности ZnO . Присутствие полосы поглощения с максимумом 2166 см^{-1} на поверхности исходного катализатора синтеза метанола R-1 (рисунок 11,а, кривая 1) показывает наличие БКЦ, количество которых составляет 59 мкмоль/г от общей концентрации кислотных центров. Концентрация слабых ЛКЦ составляет 48 мкмоль/г . Так как каталитические исследования проводились после предварительного восстановления образца, снимали ИК-спектры адсорбированного CO на R-1 после обработки в водороде при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Установлено, что после такой обработки концентрация ЛКЦ падает более чем на порядок.

Это можно объяснить переходом оксидов меди $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{1+} - \text{Cu}^0$. Между тем БКЦ не регистрируются, что, вероятно, связано с низкой температурой обработки.

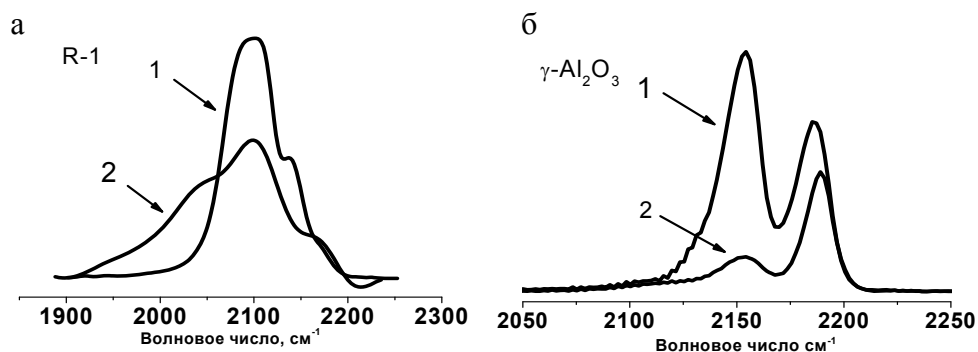


Рисунок 11 – ИК-спектры адсорбции СО с поверхности R-1 (а), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б): 1 – исходный катализатор, 2 – обработанный в H_2 при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч

Поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, катализатора дегидратации метанола до ДМЭ, более чем на 80 % состоит из слабых ЛКЦ. Согласно ИК-спектрам СО, адсорбированного на образцах при давлении 10 торр, наблюдаются две полосы поглощения (п.п.) с максимумами 2156 и 2185 см^{-1} . Первая п.п. может содержать вклады физически адсорбированных молекул СО ($\nu_{\text{CO}}=2140\text{--}2159\text{ см}^{-1}$), комплексов СО с очень слабыми ЛКЦ и молекул СО, образующих водородные связи со слабокислыми ОН-группами ($\nu_{\text{CO}}\approx 2160\text{ см}^{-1}$). В спектрах поглощения монооксида углерода, адсорбированного на оксиде алюминия, прокаленного при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в потоке H_2 (рисунок 11,б, кривая 2), обнаружен один тип ЛКЦ с полосой поглощения СО в диапазоне $2180\text{--}2190\text{ см}^{-1}$. Образование лишь одного типа центров связано со слабой кислотностью и низкой температурой тренировки данного образца. Для исходного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ интенсивность п.п. составила 2188 см^{-1} , что характерно для октаэдрического типа, при этом возможно присутствие соседнего тетраэдрического алюминия. Концентрация слабых ЛКЦ составила 332 ммоль/г . На обработанном в потоке водорода образце $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ концентрация ЛКЦ падает до 247 мкмоль/г , а концентрация БКЦ увеличивается от 61 до 143 мкмоль/г . Так как активными центрами, ведущими дегидратацию метанола до ДМЭ, являются БКЦ, можно предположить, что происходит блокирование этих центров продуктами реакции. В процессе формирования катализатора медь из окисленного состояния переходит в восстановленное – $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^0$, что приводит к усилению основного характера катализатора. Реакция обратима и лежит в основе каталитического действия.

Таким образом, комплексом физико-химических методов показано, что под действием окислительно-восстановительной среды происходит изменение структуры (уменьшение удельной поверхности, увеличение среднего диаметра пор), а также восстановление катализатора R-1 ($\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) с появлением фазы меди. Структура и состав $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ остаются без изменений.

Изучение характера взаимодействия основных реагентов и продуктов с поверхностью катализаторов R-1 и γ - Al_2O_3 методом температурно-программированной десорбции с масс-спектрометрическим анализом

Термодесорбция (ТД) водорода как одного из исходных реагентов с поверхности исходного катализатора синтеза метанола R-1 протекает в области температур 100–400 °С с $T_{\text{max}} = 290$ °С в молекулярной форме (рисунок 12,а, кривая 1), что косвенно подтверждается низким значением энергии активации десорбции $E_{\text{акт. дес}} = 40$ кДж/моль. Остальное количество водорода десорбируется при температуре от 405 °С и выше, что говорит о выделении второй формы сорбированного водорода (предположительно атомарной). Десорбция СО протекает в области температур 110–400 °С в виде пика с плечом при 180 °С в виде CO_2 за счет восстановления оксидов меди на поверхности. Одновременно в газовой фазе образуются H_2 , H_2O и CO_2 , СО (рисунок 12,б).

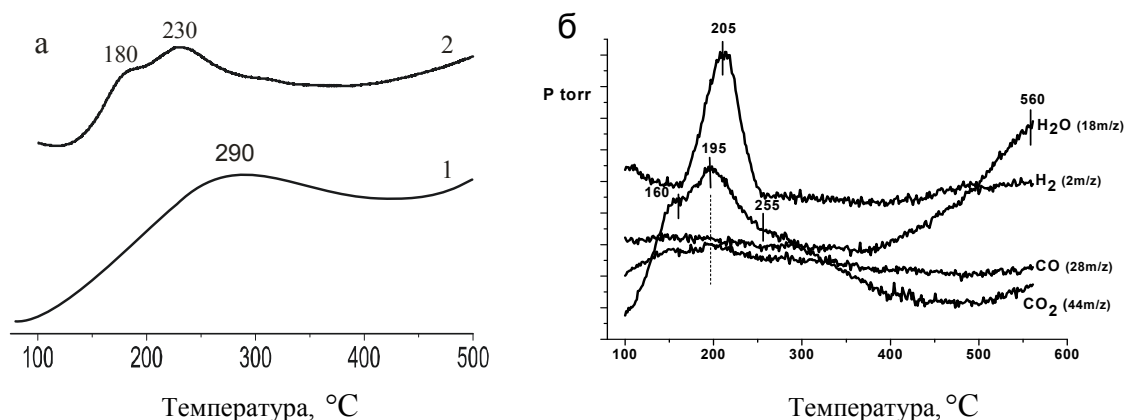


Рисунок 12 – ТД-спектры десорбции H_2 (1) и CO (2) с поверхности исходного R-1 (а); ТПД–МС анализ продуктов десорбции CO с поверхности исходного R-1 (б)

Протекание в газовой фазе реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ объясняет наличие водорода с $T_{\text{max}} = 205$ °С в продуктах десорбции и отсутствие выделения воды до 350 °С. Наличие в газовой фазе CO_2 согласуется с представлением о характере синтеза метанола, согласно которому непосредственным предшественником метанола на медьсодержащих катализаторах является CO_2 , образующийся при взаимодействии СО с окисленными центрами носителя по окислительно-восстановительному механизму: $\text{CO} + [\text{ZO}] \leftrightarrow \text{CO}_2 + [\text{Z}]$, $\text{H}_2\text{O} + [\text{Z}] \leftrightarrow \text{H}_2 + [\text{ZO}]$. ТД-спектр CO_2 , полученный при адсорбции на предварительно восстановленном катализаторе R-1, представлен в виде двух пиков с $T_{\text{max}} = 198$ °С и $T_{\text{max}} = 522$ °С (рисунок 13). Это говорит о прочной адсорбции CO_2 и десорбции CO_2 в двух формах. Причем видно, что первый пик с $T_{\text{max}} = 198$ °С характерен для исходного и обработанного в потоке водорода R-1. Однако в случае исходного R-1 десорбция CO_2 протекает до 450 °С, а отработанного – до 320 °С.

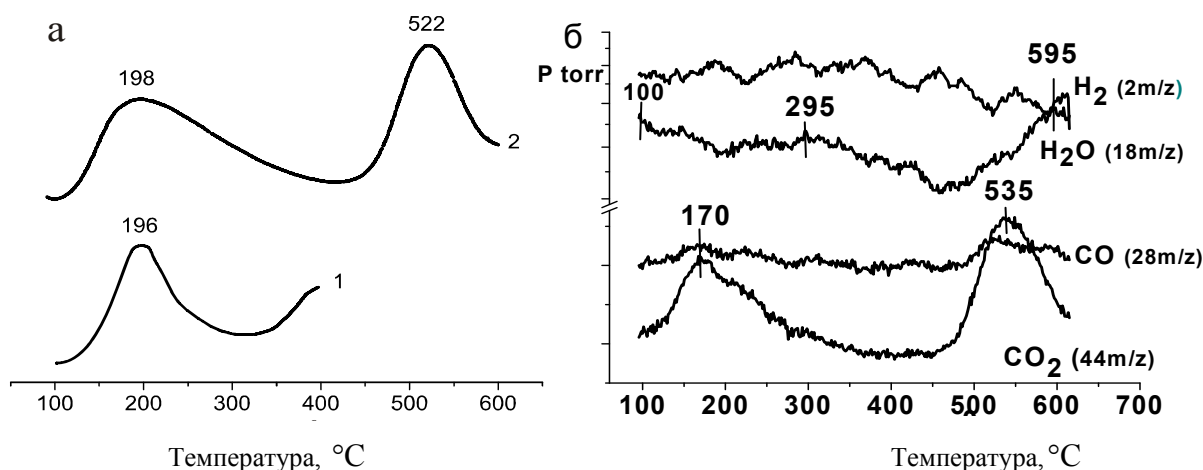


Рисунок 13 – ТД-спектры десорбции CO_2 с поверхности R-1, обработанного в водороде при 300 °С (1) и исходного R-1 (2) (а); ТПД–МС анализ продуктов десорбции CO_2 с поверхности исходного R-1 (б)

Кинетические расчеты энергии активации десорбции показали, что десорбция CO_2 с поверхности исходного катализатора R-1 подчиняется второму кинетическому порядку. В таблице 5 приведены рассчитанные значения энергии активации десорбции и порядок реакции по уравнению Вигнера – Поляни основных участников. Учитывая полученные данные по характеру взаимодействия основных участников процесса получения ДМЭ из синтез-газа, можно выделить температурный интервал, в котором происходит десорбция всех веществ: 200–400 °С, что совпадает с температурным интервалом каталитических исследований.

Таблица 5 – Значения энергии активации десорбции с поверхности исходного R-1, рассчитанные по уравнению Вигнера – Поляни для реакции второго порядка

Вещество	CO	H_2	CO_2	CH_3OH	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$
$T, ^\circ\text{C}$	75–400	100–400	100–420	100–350	100–350
$E_{\text{дес}},$ кДж/моль	33	40	48	90	88

Дегидратация метанола до ДМЭ происходит на кислотных центрах поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, наличие которых подтверждено методом ИК-спектроскопии. На рисунке 14,а приведен ТД-спектр метилового спирта с поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с масс-спектрометрическим анализом продуктов десорбции. Видно два ярко выраженных пика с $T_{\text{max}} = 120^\circ\text{C}$ и $T_{\text{max}} = 257^\circ\text{C}$. Третий пик на ТД-спектре не завершен. В температурном интервале до 200 °С десорбирует молекулярный метанол и физически адсорбированная вода. При десорбции метанола с поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в интервале температур 200–400 °С согласно масс-спектрометрическому анализу продуктов десорбции (рисунок 14,б) выделяется ДМЭ ($T_{\text{max}} = 280^\circ\text{C}$). Это согласуется с данными, полученными при

каталитических экспериментах по определению влияния температуры, которые показали максимум образования ДМЭ при температуре 280 °С. Десорбция образовавшегося из молекул метанола ДМЭ на γ -Al₂O₃ протекает в виде двух пиков с плечом в низкотемпературной области (рисунок 14,в).

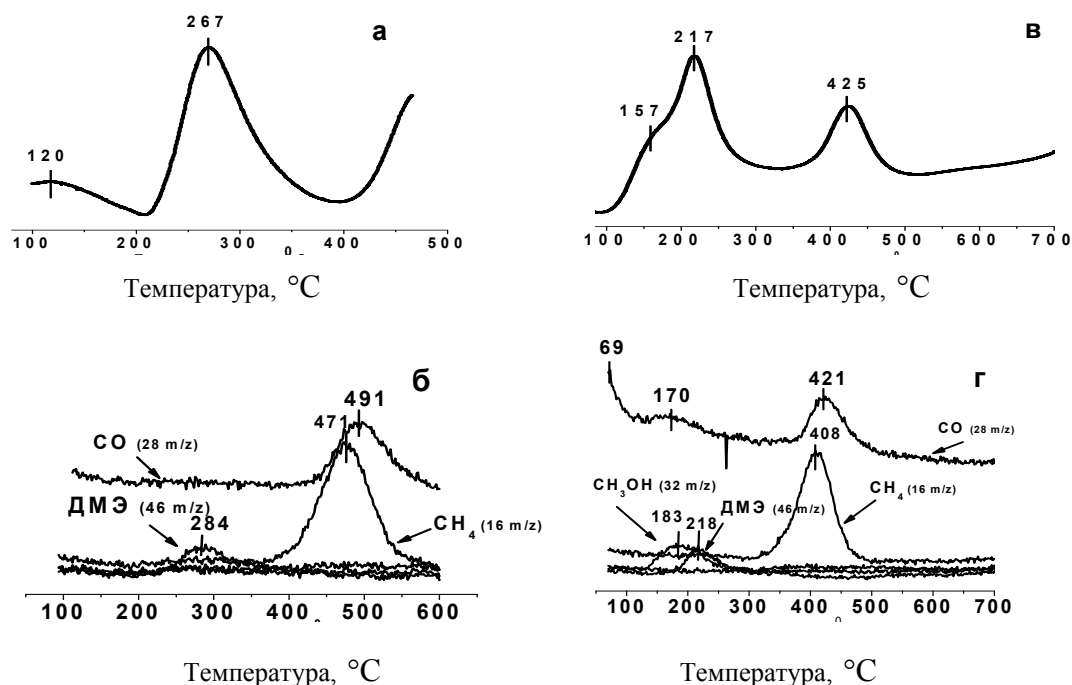
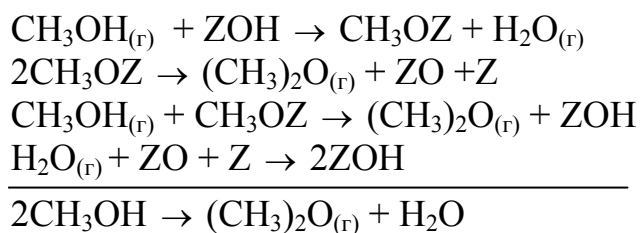


Рисунок 14 – ТД-спектры десорбции с поверхности исходного γ -Al₂O₃ метанола (а) и ДМЭ (в); ТПД–МС анализ продуктов десорбции с поверхности исходного γ -Al₂O₃ метанола (б) и ДМЭ (г)

Плечо в области температур 100–160 °С согласно масс-спектрометрическому анализу соответствует десорбции метанола (рисунок 14,г). Реакция протекает между двумя молекулами спирта, соединенными с поверхностью координационной связью. Образующийся при реакции эфир остается на поверхности, также удерживаемый координационной связью. Лимитирующей стадией процесса может быть как реакция на поверхности через циклический активный комплекс, так и десорбция эфира с разрывом координационной связи. Учитывая данные, полученные методом ТПД–МС, можно утверждать, что механизм превращения метанола в ДМЭ на катализаторе γ -Al₂O₃ протекает по механизму, представленному авторами [2]:



Кроме основной реакции дегидратации метилового спирта на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до ДМЭ, происходят побочные процессы, сопровождающиеся выделением в газовую фазу монооксида углерода ($T_{\text{max}} = 495\text{ }^\circ\text{C}$), водорода ($T_{\text{max}} = 510\text{ }^\circ\text{C}$), метана ($T_{\text{max}} = 480\text{ }^\circ\text{C}$), образование которых происходит в результате превращений поверхностных соединений и протекания реакций в газовой фазе. Одним из путей образования воды является взаимодействие ОН-групп двух молекул спирта по уравнению $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Образование воды может происходить также через промежуточные комплексы эфира, которые удерживаются на поверхности оксида и разлагаются при повышении температуры десорбции. Источником водорода в продуктах десорбции являются реакции дегидрирования спирта: $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$ либо $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$. Из рисунка 14,г видно, что СО образуется одновременно с метаном, водородом. Образование СО и H_2 связано с разложением ДМЭ на оксиде алюминия: $\text{CH}_3\text{O}-\text{M} \leftrightarrow \text{M} + \text{CO} + 1,5\text{H}_2$. Молекула метана формируется при разложении молекул спирта, оставшегося на поверхности.

ВЫВОДЫ

1. Определено влияние основных параметров (давление, температура, объемная скорость, мольное соотношение H_2/CO) на процесс получения диметилового эфира из СО и H_2 при послойно загруженных промышленных катализаторах синтеза метанола (Katalco-58, ICI) и его дегидратации ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), а также детализирован характер взаимодействия основных участников процесса с поверхностью катализаторов.

2. Определены оптимальные условия ведения процесса получения ДМЭ из СО и H_2 : $P=3\text{ МПа}$, $T=280\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{H}_2/\text{CO}=2$, объемная скорость 576 ч^{-1} .

3. Показано, что послойная загрузка с промежуточным средним слоем промышленных катализаторов синтеза метанола и его дегидратации (1-й слой – катализатор синтеза метанола; 2-й слой – смесь катализатора синтеза метанола и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3-й слой – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) позволяет увеличить степень превращения образовавшегося в ходе катализа метанола в диметиловый эфир.

4. С использованием комплекса физико-химических методов (РФА, ТПВ/ТПО, БЭТ, РЭМ, ДТА) показано, что состав и структура катализатора R-1 изменяется в ходе катализа: уменьшается удельная поверхность, увеличивается средний диаметр пор, восстанавливается и появляется фаза металлической меди. Структура $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процессе катализа сохраняется.

5. Методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО определено наличие Льюисовских и Бренстедовских кислотных центров на поверхности катализаторов получения ДМЭ и изменение их концентрации в ходе катализа. Переход меди по реакции $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{1+} - \text{Cu}^0$ под действием

восстановительной среды приводит к увеличению основного характера катализатора.

6. Изучено взаимодействие реагентов (H_2 , CO , CO_2 , CH_3OH , $(CH_3)_2O$) с поверхностью катализаторов R-1 и $\gamma-Al_2O_3$. Установлено, что десорбция реагентов CO и H_2 совпадает с температурным режимом катализа 100–400 °С. Дегидратация метанола на поверхности $\gamma-Al_2O_3$ происходит с образованием ДМЭ при $T_{max} = 284$ °С, что является оптимальной температурой получения ДМЭ из CO и H_2 на промышленных катализаторах при послойной загрузке.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розовский А.Я. Теоретические основы процесса синтеза метанола / А.Я. Розовский, Г.И. Лин. – М. : Химия, 1990. – 272 с.

2. Спектроскопическое исследование свойств поверхностных соединений в превращении метанола на $Cu/\gamma-Al_2O_3$ / В.А. Матышак [и др.] // Кинетика и катализ. – 2009. – Т. 50, № 2. – С. 270–279.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Курина Л.Н. Характер взаимодействия CO , H_2 , CH_3OH с поверхностью $\gamma-Al_2O_3$ и $Cu-Zn$ -оксидным катализатором / Л.Н. Курина, Н.И. Косова, Л.П. Шиляева, Е.А. Никитич // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84, № 8. – С. 1464–1467.

2. Косова Н.И. Каталитический одностадийный процесс получения диметилового эфира из синтез-газа / Н.И. Косова, Л.Н. Курина // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – Т. 19. – С. 211–215.

3. Косова Н.И. Получение диметилового эфира из CO и H_2 / Н.И. Косова, Л.Н. Курина, Л.П. Шиляева // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85, № 7. – С. 1–5.

4. Косова Н.И. Влияние метода приготовления катализатора синтеза диметилового эфира на морфологию поверхности / Н.И. Косова, Н.В. Шахов, В.А. Федотов // Физика и химия наноматериалов. – Томск : ТМЛ-Пресс, 2009. – С. 356–358.

5. Косова Н.И. Влияние параметров процесса получения диметилового эфира из синтез-газа / Н.И. Косова, Л.П. Шиляева // Приборное и научно-методическое обеспечение исследований и разработок в области каталитического превращения бифункциональных органических соединений : сб. науч. тр. Всероссийской научной школы для молодежи. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – С. 4–5.

6. Шахов Н.В. Изучение поверхности катализаторов синтеза диметилового эфира методом термопрограммированной десорбции // Н.В. Шахов, Н.И. Косова, В.Н. Белоусова // сб. науч. тр. Всероссийской

научной школы для молодежи. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – С. 29–30.

7. Просина Е.А. Одностадийное получение диметилового эфира из СО и Н₂ / Е.А. Просина, Н.И. Косова, Л.П. Шиляева // Материалы 12-й всероссийской науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». Т. 1. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – С. 196–197.

8. Косова Н.И. Получение диметилового эфира из синтез-газа / Н.И. Косова // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. – Т. 24, № 1(106). – С. 74–76.

Тираж 120. Заказ № 927.
Томский государственный университет
систем управления и радиоэлектроники
634050, г. Томск, пр. Ленина, 40.
Тел.: 53-30-18.