



ВЛИЯНИЕ СИЛИКАТНОГО МОДУЛЯ НА СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА HZSM-5 В КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА В УГЛЕВОДОРОДЫ

Турана Аллаз Бабаева

Бакинский Государственный Университет

E-mail: azeri09@mail.ru

В проточной установке со стационарным слоем катализатора (4см^3) HZSM-5 с силикатными модулями 61 и 200 изучены активность и стабильность работы в процессе конверсии метанола. Установлено, что активность и селективность работы цеолитного катализатора определяется величиной силикатного модуля и концентрацией сильных бренstedовских кислотных центров цеолита. Увеличение силикатного модуля с 61 до 200 приводит к значительному росту продолжительности работы цеолита HZSM-5. На HZSM-5 с силикатным модулем 61, обладающем значительной концентрацией сильных бренstedовских кислотных центров (528 мкмоль/г^{-1}) с увеличением продолжительности работы происходит постепенное снижение его активности, а после 10 часовой работы теряет 90% первоначальной активности. HZSM-5 с силикатным модулем 200, обладающий низкой концентрацией сильных бренstedовских кислотных центров (321 мкмоль/г^{-1}) проявляет более высокую стабильность и в течение 22 часовой работы не теряет первоначальную активность. Высокая стабильность работы цеолита HZSM-5 с силикатным модулем равным 200 обусловлено тем, что из-за низкой концентрации сильных бренstedовских кислотных центров в процессе превращения метанола не происходит блокировка его пор коксовыми отложениями.

Ключевые слова: HZSM-5, силикатный модуль, метанол, конверсия, стабильность

ВВЕДЕНИЕ

Конверсия ненефтяного сырья метанола в ценные органические соединения и компоненты высокооктановых топлив в присутствии высококремнеземных цеолитов является одним из перспективных направлений в области цеолитного катализа [1-4]. Наиболее перспективными катализаторами превращения метанола в олефиновые углеводороды являются молекулярные сита SAPO [5-8], а ароматических углеводородов - цеолиты типа ZSM-5 [4, 7, 8]. В работах [4, 5] показано, что модифицирование цеолитов переходными и редкоземельными металлами позволяет повысить активность и селективность катализаторов. Однако, при превращении метанола в углеводороды происходит значительное снижение активности цеолитного катализатора [6-9].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния силикатного модуля на свойства цеолита HZSM-5 в процессе конверсии метанола в углеводороды.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве катализаторов использовали высококремнеземные цеолиты типа ZSM-5 с силикатными модулями 61 и 200 производства Грознии (Россия). H-форму цеолита получали методом ионного обмена по методике [2]. Исследование пористой структуры образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на установке ASAP-2000 фирмы Micromeritics.

Кислотные свойства H-форм цеолитов изучали методом термодесорбции аммиака [2]. Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом 4 см^3 в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении, при

температуре 500°C, объемной скорости подачи сырья 4ч⁻¹, продолжительности реакции 1-22 ч. Анализ продуктов реакции осуществляли с помощью хроматографии [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость конверсии метанола, селективности по ДМЭ, содержания кокса и объема пор катализатора HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 61$) от продолжительности реакции приведена на рис.1.

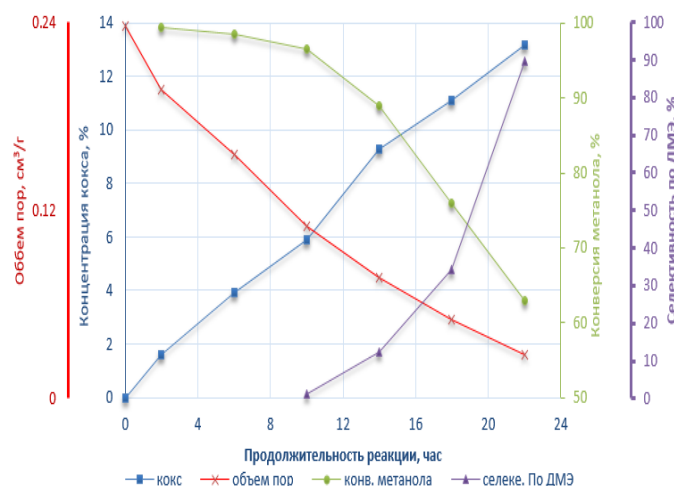


Рисунок 1. Зависимость конверсии метанола, селективности по ДМЭ, содержания кокса и объема пор цеолита HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 61$) от продолжительности реакции

Видно, что с увеличением продолжительности реакции происходит резкое снижение конверсии метанола, уменьшение объема пор цеолита HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 61$) и рост содержания кокса. В течение 10,14 и 22ч реакции объем пор цеолита составляет соответственно 0,11; 0,08; и 0,03 см³/г, а содержание кокса составляет 6,1; 9,8; и 13,2 мас.% соответственно. После 10ч работы происходит значительное снижение каталитической активности, объема пор и возрастание содержания кокса на катализаторе. При содержании кокса равном 13,2 мас.% происходит резкое снижение конверсии метанола (до 10,2%).

На рис.2 приведена зависимость конверсии метанола, селективности по ДМЭ, содержания концентрации кокса и объема пор катализатора HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$) от продолжительности реакции.

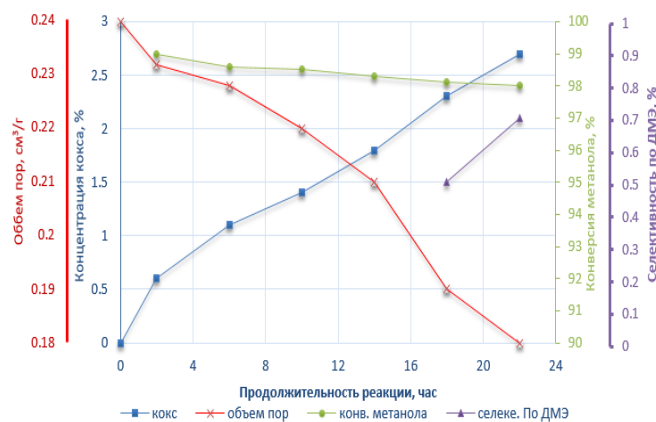


Рисунок 2. Зависимость конверсии метанола, селективности по ДМЭ, содержания кокса и объема пор цеолита HZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=200$) от продолжительности реакции



В отличие от цеолита HZSM-5 (M=61) катализатор HZSM-5 (M=200) практически не снижает свою каталитическую активность. Содержание кокса и объем пор катализатора изменяется незначительно. В течение 22 часов работы содержание кокса на катализаторе HZSM-5 (M=200) возрастает всего на 2,7 мас.% против 11,5 мас.% на HZSM-5 силикатным модулем 61, а объем пор снижается до 0,18 см³/г, против 0,03 см³/г на HZSM-5 с силикатным модулем 61 (табл.1).

Таблица 1.

Текстурные характеристики цеолитов ZSM-5 (m=61 и 200) до и после реакции

SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Удельная поверхность, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	Содержание кокса, мас. %
61 до реакции	288	0.24	-
61 после реакции	27	0.03	11.5
200 до реакции	310	0.22	-
200 после реакции	268	0.18	2.9

Сопоставление данных, полученных на HZSM-5 с различным силикатным модулем, показывает, что кислотность катализатора сильно влияет на процесс дезактивации катализатора (табл. 2). На катализаторе HZSM-5 с силикатным модулем 61, обладающем сильными кислотными центрами, очевидно, кокс располагается как на поверхности, так и внутри пор, что приводит к блокировке пор, каналов цеолита и его дезактивации после 10 ч работы. На цеолите HZSM-5 с силикатным модулем 200, обладающем низкой кислотностью в процессе работы блокировка его пор и каналов происходит незначительно, в результате чего в течение 22ч работы не происходит дезактивация катализатора.

Таблица 2.

Кислотные характеристики H-форм ZSM-5 (m=61; 200) до и после реакции

SiO ₂ / Al ₂ O ₃	T _{макс} , °C		Концентрация кислотных центров, мкмоль·г ⁻¹	
	форма I	форма II	форма I	форма II
61 до реакции	195	408	625	528
61 после реакции	163	310	218	-
200 до реакции	188	352	525	321
200 после реакции	182	348	497	305

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Активность и стабильность работы цеолитного катализатора в превращении метанола в углеводороды существенно зависит от силикатного модуля и концентрации сильных бренstedовских кислотных центров цеолита. На цеолите HZSM-5 с силикатным модулем 61 за счет преобладания сильных бренstedовских кислотных центров в ходе реакции происходит постепенное снижение кислотности и блокировка пор цеолита коксом, что и является причиной быстрой дезактивации цеолита HZSM-5 с силикатным модулем 61. Благодаря незначительному изменению объема пор и содержания кокса HZSM-5 с силикатным модулем 200 обладает более высокой продолжительностью работы (22ч).



LİTERATURA

1. Хаджиев, С.Н., Колесниченко, Н.В., Ежова, Н.Н. Получение низших олефинов из природного газа через метанол и его производные // - Нефтехимия, - 2008. №5, - с. 323-333.
2. Babayeva, T.A. Effect of the nature of rare-earth elements on the properties of ZSM type zeolite in the conversion of methanol // - Башкирский химический журнал, -2020. № 2, - p.
3. Dubois, D. Conversion of methanol to olefins over cobalt-, manganese- and nickel-incorporated SAPO-34 molecular sieves / D.Dubois, L.Obrzut, J.Liu [et al.] // Fuel Processing Technology, - 2003. № 2, - p. 203-218.
4. Hajimirzae, S. Dehydration of methanol to light olefins up on zeolite/alumina catalysts Effect of reaction conditions, catalyst support and zeolite modification / S.Hajimirzae, M.Ainte, B.Soltani [et al.] // Chemical Engineering Research and Design, -2015. № 1, -p. 541-553.
5. Jin, Y. Reexamination on transition-metal substituted MFI zeolites for catalytic conversion of methanol into light olefins / Y.Jin, S.Asaoka, S.Zhang [et al.] // Fuel Processing Technology, -2013. № 3, - p. 34-41.
6. Rostamizadeh, M., Taeb, A. Highly selective Me-ZSM-5 catalyst for methanol to propylene (MTP) // -J. of Ind. and Eng. Chem, -2015. № 2, -p. 297-306.
7. Shuxun, T., Shengfu, J., Qi, S. Preparation of phosphorus modified HZSM-5 zeolite catalysts and their catalytic performances of methanol to olefins // - Advanced Materials Research, -2014. № 2, - p. 295-299.
8. Zhao, G.L. Effect of phosphorus on HZSM-5 catalyst for C₄-olefin cracking reactions to produce propylene / G.L.Zhao, J.W.Teng, Z.K.Xie [et al.] // - J. Catal, -2007. № 1, - p. 29-37.
9. Zhao, X.B. Investigation of methanol conversion over high-Si beta zeolites and the reaction mechanism of their high propene selectivity / X.B.Zhao, L.Y.Wang, J.Z.Li [et al.] // - Catalysis Science & Technology, -2017. № 2, - p. 5882-5892.

METANOLUN KARBOHİDROGENLƏRƏ ÇEVİRİLMƏ PROSESİNDƏ HZSM-5 SEOLİTİNİN XÜSUSİYYƏTLƏRİNƏ SİLİKAT MODULUNUN TƏSİRİ.**T.Ə. Babayeva**

Axın tipli qurğuda katalizatorun tərpənməz layında (4sm³) metanolun çevrilməsi prosesində silikat modulları 61 və 200 olan HZSM-5 katalizatorunun aktivlik və stabil işləməsi öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, seolit katalizatorunun aktivliyi və seçiciliyi seolit silikat modulu və güclü Brensted turşu mərkəzlərinin qatılığı ilə müəyyən edilir. Silikat modulunun 61-dən 200-ə qədər artması HZSM-5 seolitinin işləmə müddətinin əhəmiyyətli dərəcədə artmasına səbəb olur. Güclü Brensted turşusu mərkəzlərinin əhəmiyyətli qatılığına (528 mkmol/q⁻¹) malik olan silikat modulu 61 olan HZSM-5-də işləmə müddətinin artması ilə onun aktivliyi tədricən azalır və 10 saatlıq işləmədən sonra ilkin aktivliyinin 90%-ni itirir. Güclü Brensted turşusu mərkəzlərinin aşağı qatılığına (321 mkmol/q⁻¹) malik olan silikat modulu 200 olan HZSM-5 katalizatoru daha yüksək stabillik nümayiş etdirir və 22 saat ərzində ilkin aktivliyini itirmir. Silikat modulu 200 olan HZSM-5 seolitinin yüksək işləmə müddəti bu katalizatorada, güclü Brensted turşu mərkəzlərinin qatılığının az olması və metanolun konversiyası zamanı onun məsələlərində koksəmələgəlmənin müşahidə olunmaması ilə əlaqədardır.

Açar sözlər: HZSM-5, silikat modulu, metanol çevrilmə, stabillik



THE EFFECAT OF SILICA MODULE ON THE PROPERTIES OF HZSM-5 ZEOLITE IN THE CONVERSION OF METHANOL INTO HYDROCARBONS

T.A. Babayev

In a flow-through unit with stationary bed catalyst (4cm^3) HZSM-5 with silica modules 61 and 200 the activity and stability of operation in the process of methanol conversion were studied. It was found that the activity and selectivity of zeolite catalyst is determined by the value of silica module and concentration of strong Bronsted acid sites of zeolite. Increasing the silicate modulus from 61 to 200 leads to a significant increase in the operating time of HZSM-5 zeolite. On HZSM-5 with silica module 61, which has a significant concentration of strong Bronsted acid sites ($528\text{ }\mu\text{mol/g}^{-1}$), a gradual decrease in its activity occurs with increasing duration of operation, and after 10 hours of operation it loses 90% of its initial activity. HZSM-5 with silica module 200, which has a low concentration of strong Bronsted acid sites ($321\text{ }\mu\text{mol/g}^{-1}$) shows higher stability and does not lose its initial activity during 22 hours of operation. The high stability of HZSM-5 zeolite with silica module equal to 200 is due to the fact that due to the low concentration of strong Bronsted acid sites in the process of methanol conversion its pores are not blocked by coke deposits.

Keywords: *HZSM-5, silica module, methanol, conversion, stability*