

Т. А. Бабаева (н. с.)

ЭФФЕКТ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА ТИПА ЦВМ В ПРЕВРАЩЕНИИ МЕТАНОЛА

Бакинский государственный университет,
кафедра «Физическая и коллоидная химия»

AZA1148, Республика Азербайджан, г. Баку, ул. З. Халилова, 23; e-mail: azeri09@mail.ru

T. A. Babayeva

EFFECT OF THE NATURE OF RARE-EARTH ELEMENTS ON THE PROPERTIES OF ZSM TYPE ZEOLITE IN THE CONVERSION OF METHANOL

Baku State University

23, Z.Khalilov Str., Baku, AZ 1148, Azerbaijan Republic; e-mail: azeri09@mail.ru

Изучено влияние природы редкоземельных элементов (РЗЭ) на текстурные, кислотные и каталитические свойства цеолита типа ЦВМ в превращении метанола в олефины C_2-C_3 . На основании данных, полученных с помощью БЭТ и термодесорбции NH_3 показано, что модифицирование РЗЭ (La, Pr, Yb) приводит к существенному уменьшению удельной поверхности объема пор и возрастанию селективности катализатора по олефинам C_2-C_3 . Активность и селективность по олефинам C_2-C_3 и распределение ксилолов в составе жидких продуктов определяется природой РЗЭ. Максимальные выходы этилена (21.8% мас.) и пропилена (26.4% мас.) и пара-селективность достигается на образце содержащем 2.5% La.

Ключевые слова: иттербий; кислотность; конверсия; ксилолы; лантан; метанол; празеодим; пропилен; селективность; цеолит типа ЦВМ; этилен.

The effect of the nature of rare-earth elements (REE) on the textural, acidic and catalytic properties of ZSM type zeolite in the conversion of methanol to C_2-C_3 olefins is studied. BET and thermal desorption of NH_3 methods used for catalyst characterization. Based on the obtained data it was found that the modification of catalyst with REE (La, Pr, Yb) leads to a significant decrease in the surface area, pore volume and an increase in the selectivity of the catalyst for C_2-C_3 olefins. The activity and selectivity for C_2-C_3 olefins and the distribution of xylenes in the composition of liquid products is determined by the nature of REE. The maximum yields of ethylene (21.8% wt.), propylene (26.4% wt.) and para-selectivity are achieved on a catalyst sample containing 2.5% La.

Key words: acidity; conversion; ethylene; lanthanum; methanol; praseodymium; propylene; selectivity; xylenes; ytterbium; ZSM type zeolite.

Природный газ является альтернативным источником сырья для получения углеводородов топливного назначения. Метан с высокой эффективностью может быть превращен в метанол через синтез-газ. Последующая конверсия метанола в олефины C_2-C_3 (процесс МТО) и в углеводороды бензинового ряда (процесс MTG) требует применения мезопористых материалов¹⁻⁴.

Процессы получения олефинов из природного газа через метанол позволяют произ-

водить низшие олефины с выходом и стоимостью, сопоставимыми или превосходящими аналогичные показатели, достигаемые при пиролизе легких нефтяных фракций⁵.

Способы получения этилена и пропилена на основе природного газа через метанол интенсивно разрабатываются рядом фирм — Mobil Oil Corporation, Exxon Mobil Corporation, UOP LLC, Hydro Norsk ASA, Lurgi и др.)^{2,3,6-8}.

Процесс превращения метанола в углеводороды протекает по следующей схеме (рис. 1).

Дата поступления 07.01.20

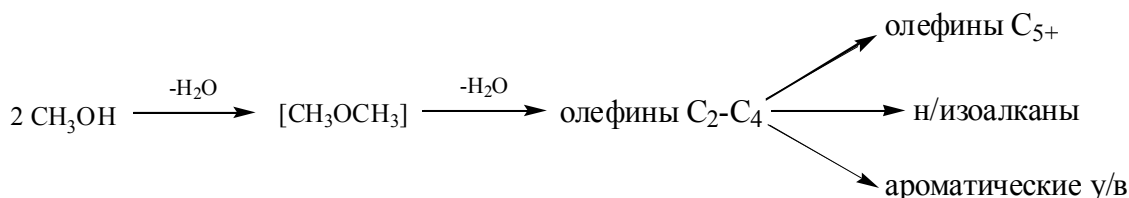


Рис. 1. Общая схема превращения метанола в углеводороды

В реакции образования олефинов из метанола был протестирован широкий спектр катализаторов. Прежде всего были исследованы каталитические свойства природных и синтетических цеолитов, отличающихся размером и структурой пор; цеолиты в Н- и металллозамещенных формах, а также модифицированные некоторыми неметаллами ^{7, 9–11}. В этой реакции были также изучены силикаты, алюмофосфаты и кремнийалюмофосфаты, имеющие пористую структуру, близкую к структуре цеолита ^{5, 6, 12}. Наивысшую селективность в образовании олефинов, $\text{C}_2\text{--C}_3$ из метанола проявляли цеолиты, имеющие структуру эрионита, шабазита или оффретита, а также узкопористые молекулярные сита на основе алюмофосфатов (АРО) и кремнийалюмофосфатов (SAPO) ^{10, 13–15}. При этом было установлено, что одним из основных факторов, влияющих на избирательность катализатора по олефинам $\text{C}_2\text{--C}_3$, является размер и структура пор его кристаллической решетки. На селективность катализаторов влияет также его кислотность. Для увеличения селективности и стабильности работы катализатора необходимо снижать концентрацию сильных бренstedовских и льюисовских кислотных центров ⁷.

Селективность по олефинам можно повысить за счет введения в состав пористого материала некоторых неметаллов, (фосфора или бора) ⁷, а также при модифицировании цеолитов переходными металлами ^{9, 13, 16–18}.

Целью данной работы явилось изучение влияния природы редкоземельных элементов (РЗЭ) La, Pr, Yb на кислотные, текстурные и каталитические свойства цеолита типа ЦВМ в превращении метанола в олефины $\text{C}_2\text{--C}_3$.

Материалы и методы исследования

Для приготовления катализаторов использовали высококремнеземный цеолит типа ЦВМ с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 33$ (производство ЗАО «Нижегородские Сорбенты»), который путем ионного обмена переводили в NH_4 -форму. Н-форму цеолита получали термическим разложением NH_4 -формы при 500°C

в течение 4 ч. Катализатор состава 2.5% РЗЭ-НЦВМ получали пропиткой Н-форм цеолитов определенным количеством водного раствора нитратов лантана, иттербия и празеодима при 80°C в течение 4 ч ¹⁷. Исследование пористой структуры образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота при 77К на установке ASAP-2000 фирмы *Micromeritics*.

Кислотные свойства модифицированных цеолитов изучали методом термодесорбции аммиака ¹⁷. Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом 4 см^3 в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении в интервале температур $300\text{--}400^\circ\text{C}$, объемной скорости подачи сырья $1\text{--}2 \text{ ч}^{-1}$. Анализ продуктов реакции осуществляли с помощью хроматографии ¹⁷.

Обсуждение результатов

Как видно из рис. 2 и 3, при превращении метанола Н-форма ЦВМ проявляет низкую активность по олефинам $\text{C}_2\text{--C}_3$. Образованию олефинов $\text{C}_2\text{--C}_3$, особенно этилена, благоприятствуют низкие температуры. При температуре 300°C содержание этилена и пропилена на НЦВМ составляют 16.4 и 18.5 % мас. соответственно.

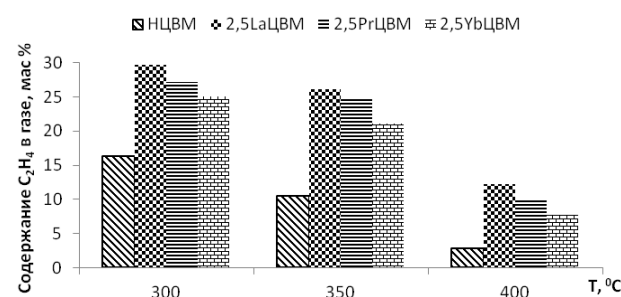


Рис. 2. Влияние природы модифицирующего металла на выход этилена в зависимости от температуры.

Повышение температуры реакции приводит к резкому уменьшению концентрации олефинов $\text{C}_2\text{--C}_3$ в газе. Например, при 400°C содержание этилена и пропилена в газе состав-

ляет 2.9 и 4.3 % мас. Следует отметить, что при 400 °С содержание метана в газе достигает 26.5% мас. Модифицирование НЦВМ редкоземельными металлами приводит к изменению каталитических свойств катализатора. В отличие от НЦВМ, в интервале температур 300–350 °С модифицированные катализаторы проявляют высокую селективность в образовании алкенов C_2-C_3 . В присутствии модифицированных катализаторов содержание этилена и пропилена в газе составляет 21.2–29.8 и 25.8–31.8 % мас. соответственно. Наибольшую активность проявляет образец, модифицированный лантаном. На этом образце при 300 °С выход этилена и пропилена составляют 29.8 и 26.4 % мас. соответственно. На модифицированных катализаторах наблюдается также снижение содержания метана в газе. Наибольшее снижение содержания метана в газе происходит в случае модифицирования цеолита лантаном. Например, при температуре 400 °С на образце 2.5% LaНЦВМ содержание метана в газе составляет всего 2.9% мас. Таким образом, из приведенных данных видно, что наиболее высокой активностью по этилену и пропилену обладает цеолитный катализатор, модифицированный лантаном.

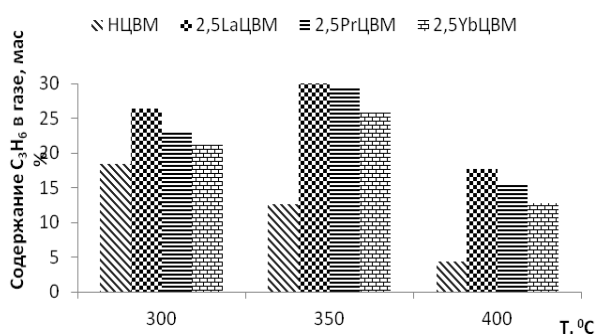


Рис. 3. Влияние природы модифицирующего металла на выход пропилена в зависимости от температуры.

При повышении температуры реакции выше 350 °С происходит снижение выхода газообразных и возрастает выход жидких углеводородов. При 400 °С наибольший выход жидких углеводородов (38.7% мас.) наблюдается на образце, модифицированном лантаном. В результате модифицирования происходит также повышение *пара*-селективности катализатора. Из рис. 4 видно, что при 400 °С в присутствии НЦВМ содержание *n*-ксилола в смеси ксилолов составляет 30.2%, а на всех модифицированных катализаторах селективность по *n*-ксилолу значительно возрастает и зависит от природы модифицирующей добавки.

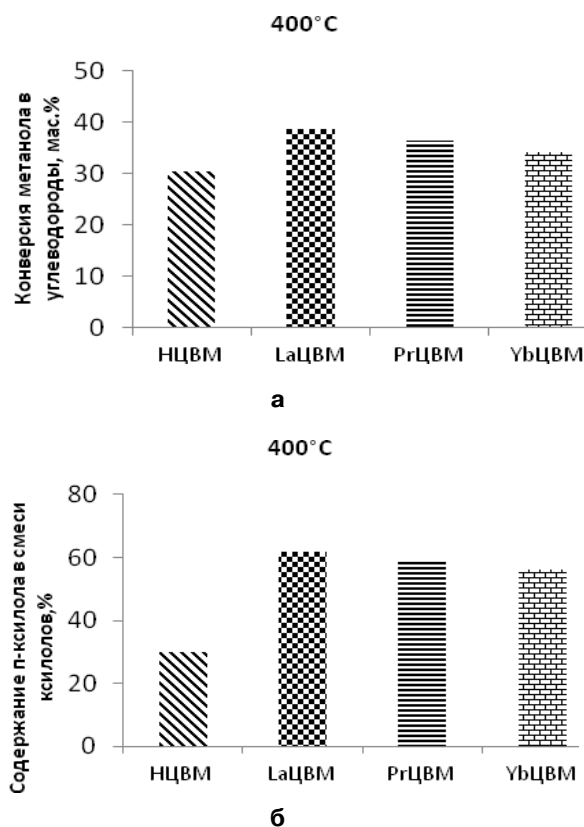


Рис. 4. Влияние природы модифицирующего металла: а – на конверсию метанола в углеводороды; б – и на содержание *n*-ксилола в смеси ксилолов.

Максимальная селективность по *n*-ксилолу достигается на La-НЦВМ и составляет 62.3%. По степени селективности по *n*-ксилолу в зависимости от модифицирующего металла катализаторы располагаются в ряд:

НЦВМ < Yb-НЦВМ-5 < Pr-НЦВМ-5 < La-НЦВМ-5

По видимому, изменение каталитических свойств цеолита ЦВМ связано с изменением его текстурных и кислотных свойств в результате модифицирования.

Порометрические исследования показали, что при модифицировании цеолита металлами уменьшаются удельная поверхность, объем и радиус пор цеолита (табл. 1), что можно объяснить тем, что в результате модифицирования происходит обмен части H^+ в цеолите на катионы металлов, а также отложение оксидов металлов на его поверхности и в каналах цеолита.

Таблица 1

Результаты порометрии

Катализатор	Конц. металла, % мас.	$S_{ВЕТ}$, (м ² /г)	$V_{пор}$, (см ³ /г)	$R_{эф}$, Å	R_{max} , Å
НЦВМ	-	288.5	0.24	10–110	68
La НЦВМ	1.0	284.1	0.22	9–90	66
La НЦВМ	2.5	256.3	0.19	8–80	57
Pr НЦВМ	2.5	258.1	0.20	8–82	58
Yb НЦВМ	2.5	269.7	0.20	8–84	59

В результате модифицирования происходит также изменение силы и концентрации кислотных центров (табл. 2).

Таблица 2

**Кислотные свойства катализаторов
по данным термопрограммированной
адсорбции NH₃**

Катализатор	T _{max} формы, °C десорбции NH ₃		Концентрация кислотных центров, мкмоль·г ⁻¹	
	T _I	T _{II}	C _I	C _{II}
НЦВМ	198	418	628	542
2.5% La НЦВМ	192	332	318	212
2.5% Pr НЦВМ	193	341	326	228
2.5% Yb НЦВМ	194	349	338	241

T_I и T_{II} – температуры десорбции NH₃ в формах I и II;

C_I и C_{II} – концентрации кислотных центров в формах I и II.

Как видно из данных табл. 2, введение в состав НЦВМ РЗЭ влияет на концентрацию кислотных центров. Наибольшим числом сильных кислотных центров обладает НЦВМ. При одинаковой концентрации модификатора (2.5% мас.) наибольшее снижение концентрации сильных кислотных центров наблюдается на образце модифицированном La.

Таким образом, существенное влияние природы РЗЭ (La, Pr, Yb) в цеолите ЦВМ на его селективность и каталитическую активность обусловлено изменением кислотных и текстурных свойств катализатора в результате химического модифицирования. Самым активным катализатором в процессе превращения метанола в олефины C₂–C₃ является НЦВМ, модифицированный лантаном. Введение в состав НЦВМ 2.5% РЗЭ приводит также к возрастанию селективности по n-ксилолу более чем в два раза.

Литература

1. Stocker M. Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior // *Microporous and Mesoporous Materials*.— 1999.— V.29, №1–2.— Pp.3-48.
2. Rostamizadeh M., Taeb A. Highly selective Me-ZSM-5 catalyst for methanol to propylene (MTP) // *J. of Ind. and Eng. Chem.*— 2015.— V.27.— Pp.297-306.
3. Chen J.Q., Bozzano A., Glover B., Fuglerud T., Kvisle S. Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process // *Cat. Today*.— 2005.— V.106.— Pp.103-107.
4. Spivey J.J., Froment G.F., Dehertog W.J.H., Marchi A. J. Zeolite catalysis in the conversion of methanol into olefins // *J. Catalysis*.—1992.— V.91.— Pp.1-64.
5. Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н. Получение низших олефинов из природного газа через метанол и его производные // *Нефтехимия*.— 2008.—Т.48, №5.— С.323-333.
6. Liang J., Li H.Y., Zhao S.Q., Guo W.G., Wang R.H., Li M.Z. Characteristics and performances of SAPO-34 catalyst for methanol-to-olefin conversion // *Appl. Cat.*—1990.— V.64.— Pp.31-40.
7. Zhao G.L., Teng J.W., Xie Z.K., Jin W.Q., Yang W.M., Chen Q.L., Tang Y. Effect of phosphorus on HZSM-5 catalyst for C₄-olefin cracking reactions to produce propylene // *J. Catal.*— 2007.— V.248.— Pp.29-37.
8. Zhao X.B., Wang L.Y., Li J.Z., Xu S.T., Zhang W.N., Wei Y., Guo X., Tian P., Liu Z.M. Investigation of methanol conversion over high-Si beta zeolites and the reaction mechanism of their high propene selectivity // *Catalysis Science & Technology*.— 2017.— V.7.— Pp.5882-5892.
9. Jin Y., Asaoka S., Zhang S., Li P., Zhao Sh. Reexamination on transition-metal substituted

References

1. Stocker M. [Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, vol.29, no.1-2, pp.3-48. DOI: 10.1016/S1387-1811(98)00319-9.
2. Rostamizadeh M., Taeb A. [Highly selective Me-ZSM-5 catalyst for methanol to propylene (MTP)]. *J. of Ind. and Eng. Chem.*, 2015, vol.27, pp.297-306. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.01.004.
3. Chen J.Q., Bozzano A., Glover B., Fuglerud T., Kvisle S. [Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process]. *Cat. Today*, 2005, vol.106, pp.103-107. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.07.178.
4. Spivey J.J., Froment G.F., Dehertog W.J.H. and Marchi A. J. [Zeolite catalysis in the conversion of methanol into olefins]. *J. Catalysis*, 1992, vol.91, pp.1- 64. DOI: 10.1039/9781847553218-00001.
5. Khadzhiev S.N., Kolesnichenko N.V., Yezhova N.N. *Poluchenije nizshikh olefinov iz prirodnogo gaza cherez metanol i yego proizvodnyye* [Production of lower olefins from natural gas through methanol and its derivatives]. *Neftekhimiya* [Petrochemistry], 2008, vol.48, no.5, pp.323-333.
6. Liang J., Li H.Y., Zhao S.Q., Guo W.G., Wang R.H., Li M.Z. [Characteristics and performances of SAPO-34 catalyst for methanol-to-olefin conversion]. *Appl. Cat.*, 1990, vol.64, pp.31-40. DOI.org/10.1016/S0166-9834(00)81551-1.
7. Zhao G.L., Teng J.W., Xie Z.K., Jin W.Q., Yang W.M., Chen Q.L., Tang Y. [Effect of phosphorus on HZSM-5 catalyst for C₄-olefin cracking reactions to produce propylene]. *J. Catal.*, 2007, vol.248, pp.29-37. DOI.org/10.1016/j.jcat.2007.02.027.
8. Zhao X.B., Wang L.Y., Li J.Z., Xu S.T., Zhang W.N., Wei Y., Guo X., Tian P., Liu Z.M. [Investigation of methanol conversion over high-

- MFI zeolites for catalytic conversion of methanol into light olefins // *Fuel Processing Technology*.— 2013.— V.115.— Pp.34-41.
10. Hajimirzaee S., Ainte M., Soltani B., Behbahani R.M., Leeke G.A., Wood J. Dehydration of methanol to light olefins up on zeolite/alumina catalysts Effect of reaction conditions, catalyst support and zeolite modification // *Chemical Engineering Research and Design*.— 2015.— V.93.— Pp.541-553.
 11. Shuxun T., Shengfu J., Qi S. Preparation of phosphorus modified HZSM-5 zeolite catalysts and their catalytic performances of methanol to olefins // *Advanced Materials Reserch*.— 2014.— V.875-877.— Pp.295-299.
 12. Cai G., Liu Z., Shi R., He Ch., Yang L., Sun Ch., Chang Y. Light alkenes from syngas via dimethyl ether // *Applied Catalysis A: General*.— 1995.— V.125.— Pp.29-38.
 13. Dubois D.R., Obrzut D.L., Jing Liu, Thundimadathil J., Adekkanattu P.M., Guin J.A., Punnooseb A., Seehrab M.S. Conversion of methanol to olefins over cobalt-, manganese- and nickel-incorporated SAPO-34 molecular sieves // *Fuel Processing Technology*.— 2003.— V.83.— Pp.203-218.
 14. Arstad B., Kolboe S. The Reactivity of Molecules Trapped within the SAPO-34 Cavities in the Methanol-to-Hydrocarbons Reaction // *J. Am. Chem. Soc.*— 2001.— V.123.— Pp.8137-8138.
 15. Song W., Marcus D.M., Fu H., Ehresmann J.O., Haw J.F. Oft-Studied Reaction That May Never Have Been: Direct Catalytic Conversion of Methanol or Dimethyl Ether to Hydrocarbons on the Solid Acids HZSM-5 or HSAPO-34 // *J. Am. Chem. Soc.*— 2002.— V.124.— Pp.3844-3845.
 16. Zhang Y.K., Qu Y.X., Wang D.L., Zeng X.C., Wang J.D. Cadmium modified HZSM-5: A Highly Efficient Catalyst for Selective Transformation of Methanol to Aromatics // *Ind. & Eng. Chem. Res.*— 2017.— V.56.— Pp. 12508-12519.
 17. Qanbarova E.A., Babayeva T.A., Akhmedova N.F., Mirzaliyeva S.E., Mamedov S.E. The transformation of natural gas and methanol on bimetallic zeolite catalysts // *J. of Environmental Science, Computer Science and Eng. & Tech.*— 2019.— V.8, №2.— Pp.160-166.
 18. Sadeghi S., Haghighi M., Estifae P. Methanol to clean gasoline over nanostructured CuO-ZnO/HZSM-5 catalyst: Influence of conventional and ultrasound assisted co-impregnation synthesis on catalytic properties and performance // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*.— 2015.— V.24.— Pp.302-310.
 9. Jin Y., Asaoka S., Zhang S., Li P., Zhao Sh. [Reexamination on transition-metal substituted MFI zeolites for catalytic conversion of methanol into light olefins]. *Fuel Processing Technology*, 2013, vol.115, pp.34-41. DOI.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.047.
 10. Hajimirzaee S., Ainte M., Soltani B., Behbahani R.M., Leeke G.A., Wood J. [Dehydration of methanol to light olefins up on zeolite/alumina catalysts Effect of reaction conditions, catalyst support and zeolite modification]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, vol.93, pp.541-553. DOI.org/10.1016/j.cherd.2014.05.011.
 11. Shuxun T., Shengfu J., Qi S. [Preparation of phosphorus modified HZSM-5 zeolite catalysts and their catalytic performances of methanol to olefins]. *Advanced Materials Reserch.*, 2014, vol.875-877, pp.295-299. DOI.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.875-877.295.
 12. Cai G., Liu Z., Shi R., He Ch., Yang L., Sun Ch., Chang Y. [Light alkenes from syngas via dimethyl ether]. *Applied Catalysis A: General*, 1995, vol.125, pp.29-38. DOI.org/10.1016/0926-860X(94)00291-6.
 13. Dubois D.R., Obrzut D.L., Jing Liu, Thundimadathil J., Adekkanattu P.M., Guin J.A., Punnooseb A., Seehrab M.S. [Conversion of methanol to olefins over cobalt-, manganese- and nickel-incorporated SAPO-34 molecular sieves]. *Fuel Processing Technology*, 2003, vol.83, pp.203-218. DOI:10.1016/S0378-3820(03)00069-9.
 14. Arstad B., Kolboe S. [The Reactivity of Molecules Trapped within the SAPO-34 Cavities in the Methanol-to-Hydrocarbons Reaction]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, vol.123, pp.8137-8138. DOI.org/10.1021/ja010668t.
 15. Song W., Marcus D.M., Fu H., Ehresmann J.O., Haw J.F. [Oft-Studied Reaction That May Never Have Been: Direct Catalytic Conversion of Methanol or Dimethyl Ether to Hydrocarbons on the Solid Acids HZSM-5 or HSAPO-34]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol.124, pp.3844-3845. DOI.org/10.1021/ja016499u.
 16. Zhang Y.K., Qu Y.X., Wang D.L., Zeng X.C., Wang J.D. [Cadmium modified HZSM-5: A Highly Efficient Catalyst for Selective Transformation of Methanol to Aromatics]. *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 2017, vol.56, pp.12508-12519. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b02908.
 17. Qanbarova E.A., Babayeva T.A., Akhmedova N.F., Mirzaliyeva S.E., Mamedov S.E. [The transformation of natural gas and methanol on bimetallic zeolite catalysts]. *J. of Environmental Science, Computer Science and Eng. & Tech.*, 2019, vol.8, no.2, pp.160-166. DOI: 10.24214/jecet.A.8.2.16066.
 18. Sadeghi S., Haghighi M., Estifae P. [Methanol to clean gasoline over nanostructured CuO-ZnO/HZSM-5 catalyst: Influence of conventional and ultrasound assisted co-impregnation synthesis on catalytic properties and performance]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, vol.24, pp.302-310. DOI:10.1016/j.jngse.2015.03.045.