

О.Л. ОВСІЄНКО, канд. хім. наук, Технологічний інститут

Східноукраїнського національного університету

ім. В. Даля, м. Сєверодонецьк,

Н.В. ГУБАНОВА, ТОВ "НДПІ "Хімтехнологія"", м. Сєверодонецьк

БІФУНКЦІОНАЛЬНИЙ КАТАЛІЗАТОР ОДЕРЖАННЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЕФІРУ ІЗ СИНТЕЗ-ГАЗУ. ОПТИМАЛЬНИЙ ХІМІЧНИЙ СКЛАД

Проведені порівняльні дослідження експериментальних мідь-цинк-алюмінієвих зразків біфункціонального каталізатора синтезу ДМЕ, що відрізняються хімічним складом метанолутворюючого компонента:

- 1) 50 % $2\text{CuO}\cdot 1\text{ZnO}\cdot 0,16\text{Al}_2\text{O}_3$ + 50 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- 2) 50 % $1\text{CuO}\cdot 1\text{ZnO}\cdot 0,16\text{Al}_2\text{O}_3$ + 50 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- 3) 50 % $2\text{CuO}\cdot 1\text{ZnO}\cdot 0,32\text{Al}_2\text{O}_3$ + 50 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Найбільша продуктивність по цільовому продукту досягнута на каталізаторі складу 50 % $2\text{CuO}\cdot 1\text{ZnO}\cdot 0,16\text{Al}_2\text{O}_3$ + 50 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Показано, що збільшення вмісту алюмінію в метанолутворюючій частині каталізатора підвищує ступінь конверсії оксиду вуглецю у ДМЕ і сприяє структурній стабілізації каталізатора.

Comparative investigations of experimental copper-zink-aluminium samples of bifunctional catalyst of dimethyl ether synthesis which differ by chemical composition of methanol forming component:

- 1) 50 % $2\text{CuO}\cdot 1\text{ZnO}\cdot 0,16\text{Al}_2\text{O}_3$ + 50 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- 2) 50 % $1\text{CuO}\cdot 1\text{ZnO}\cdot 0,16\text{Al}_2\text{O}_3$ + 50 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- 3) 50 % $2\text{CuO}\cdot 1\text{ZnO}\cdot 0,32\text{Al}_2\text{O}_3$ + 50 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ have been carried out.

The highest output of final product has been achieved with the catalyst composing of 50 % $2\text{CuO}\cdot 1\text{ZnO}\cdot 0,16\text{Al}_2\text{O}_3$ + 50 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

It is shown that the increase of aluminium content of methanol forming part of catalyst results in the rise of degree of carbon oxide conversion into dimethyl ether and in structure stabilization of the catalyst.

Вступ. Більшість хімічних процесів, реалізованих у промисловості, є каталітичними. Удосконалення існуючих і створення нових вітчизняних каталізаторів – необхідна умова економічної безпеки хімічного комплексу України. Виробництво диметилового ефіру (ДМЕ) розглядається в усьому світі як перспективне. Добре відомий і реалізований у промисловості спосіб одержання ДМЕ включає дві апаратурно відокремлені каталітичні стадії: конверсію синтез-газу в метанол і конверсію метанолу в диметиловий ефір.

Більш економічним є одностадійний спосіб виробництва ДМЕ, що виключає стадію виділення метанолу. Утворення ДМЕ із синтез-газу в од-

ному реакторі можливо на біфункціональному каталізаторі, що поєднує властивості каталізаторів синтезу метанолу і дегідратації.

Значну кількість досліджень, що проводяться закордонними науковцями, присвячено процесу і каталізаторам прямого синтезу диметилового ефіру із синтез-газу. У тому числі ряд робіт [1 – 7] присвячений біфункціональним каталізаторам на мідно-цинковій основі. Нами проведено комплекс досліджень мідь-цинк-алюмінієвого біфункціонального каталізатора, в результаті яких винайдено оптимальне співвідношення між метанолутворюючим і дегідратуючим компонентами, що становить 1 : 1, а також визначено хімічну форму найбільш ефективного для мідь-цинк-алюмінієвої каталізаторної суміші дегідратуючого компонента серед алюмініймістких сполук – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [8, 9].

У проведених дослідженнях в якості метанолутворюючого компонента використовувалась співосаджена каталізаторна маса, хімічний склад та технологія приготування якої за даними [10, 11] є такими, що забезпечують максимальні активність, стабільність і селективність каталізатора в синтезі метанолу і реалізовані в промисловому виробництві вітчизняного низькотемпературного каталізатора СНМ-У [12].

За результатами досліджень біфункціонального каталізатора синтезу ДМЕ нами був встановлений взаємний синергетичний вплив метанолутворюючого і дегідратуючого функціональних компонентів [8, 9]. Тому цілком можливо, що оптимізований для окремого процесу синтезу метанолу склад каталізатора $2\text{CuO}\cdot\text{ZnO}\cdot 0,16\text{Al}_2\text{O}_3$ (базовий) не є найкращим для метанолутворюючого компонента у біфункціональному каталізаторі синтезу диметилового ефіру.

Ряд дослідників [13 – 17] вказують на те, що високу активність у синтезі метанолу виявляють мідь-цинк-алюмінієві зразки із співвідношенням компонентів 1 : 1. Тому доцільними є проведення порівняльних досліджень зразків каталізаторів одностадійного одержання ДМЕ, що відрізняються від базового хімічним складом метанолутворюючого компонента. З огляду на дегідратуючу роль сполук алюмінію в каталізаторі доцільним також постає виявлення впливу підвищення вмісту алюмінію в метанолутворюючому компоненті каталізатора.

Мета даної роботи: порівняльні дослідження зразків каталізатора, що відрізняються хімічним складом метанолутворюючого компонента, в рамках вирішення задачі оптимізації загального складу біфункціонального мідь-цинк-алюмінієвого каталізатора одержання ДМЕ із синтез-газу.

Методи досліджень. Термогравіметричні дослідження зразків каталізатора виконані на дериватографі Q-1500 фірми MOM (Угорщина) у повітряному середовищі в області температур 20 – 600 °С. Маса зразка – 200 мг, швидкість підйому температури – 10 град/хв.

Рентгенофазовий аналіз проведений на дифрактометрі ДРОН-3 в Cu-K α випромінюванні з використанням програмного забезпечення PDWin.

Величину питомої поверхні визначали на вакуумній установці об'ємного типу методом БЕТ за низькотемпературною адсорбцією азоту.

Випробування активності проводилися на лабораторній каталітичній установці під тиском 5 МПа.

Склад газу на вході в реактор: N₂ – 0,9 – 1,0 об. %, CO – 28,0 – 30,0 об. %, CO₂ – 4,0 – 6,0 об. %, H₂ – інше (склад близький до свіжого газу в промислових виробництвах метанолу). Об'ємна швидкість – 5000 год⁻¹. Об'єм завантаження каталізатора у реактор – 2 см³.

Методика приготування зразків каталізатора. Метанолутворюючий компонент готували за нітратно-карбонатною технологією співосадження азотнокислих розчинів міді, цинку, алюмінію й розчину карбонату натрію. Процес осадження здійснювали у два етапи: спочатку осаджували термостабілізуючу цинк-алюмінієву шпінельну основу (t_{ос.} 62 – 65 °С, рН 5,5 – 6,0), на яку потім осаджували мідь-цинк-алюмінієву активну частину (t_{ос.} 65 °С, рН 6,5).

Співвідношення металів у осадках:

- 1) 2Cu : Zn : 0,16Al (базовий);
- 2) Cu : Zn : 0,16Al;
- 3) 2Cu : Zn : 0,32Al.

Осажені маси відмивали від нітрату натрію глибоко знесоленою водою.

Зразки біфункціонального каталізатора готували мокрим змішуванням: гідроксокарбонатні мідь-цинк-алюмінієві співосажені маси різного хімічного складу вологістю 60 – 70 % з'єднували у змішувачі з γ -Al₂O₃ (S_{БЕТ} 233 м²/г).

Дегідратууючий компонент додавали порціями у змішувач до гідроксокарбонатної маси. Співвідношення Cu – Zn – Al гідроксокарбонатної маси (у перерахунку на суху масу оксидів металів) і дегідратууючого компонента γ -Al₂O₃ – 1 : 1. Вологі суміші сушили за температури 90 – 100 °С, а потім прожарювали за температури 300 °С до залишкового вмісту карбонатів (втрати при прожарюванні) 7 – 8 %.

У прожарені каталізаторні маси перед таблетуванням додавали 2 мас. % графіту. Із мас пресували таблетки під тиском 5 МПа.

Експериментальні результати та їх обговорення. Дослідження методом термогравіметрії показали, що за фазовим складом висушені зразки біфункціонального каталізатора ідентичні. Всі термограми містять термічні ефекти, які зумовлені: при 100 – 120 °С – видаленням вологи, розкладанням при 170 – 180 °С – гідроалюмінату, при 220 – 240 °С – гідроксиду алюмінію, 250 – 300 °С – деформованого гідроцинкіту, 360 – 375 °С – деформованого малахіту, 500 – 510 °С – оксигідроксиду алюмінію. Всі ці ефекти є характерними для гідроскокарбонатної співосадженої мідь-цинк-алюмінієвої метанолутворюючої маси [10, 11]. Прожарені за температури 300 °С всі зразки каталізатора рентгенографічно являють собою суміш дрібнокристалічних оксидів міді, цинку й γ -оксиду алюмінію. Інтенсивність дифракційних відбитків окремих оксидів корелює із вмістом відповідних металів у зразках. Після таблетування крім перерахованих оксидних фаз у зразках рентгенографічно спостерігається графіт.

За величиною питомої поверхні зразки розрізняються незначною мірою (табл.). Максимальна поверхня, що спостерігається у базового зразка (50 % $2\text{CuO}\cdot\text{ZnO}\cdot 0,16\text{Al}_2\text{O}_3 + 50\% \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), становить 168 м²/г і на 7 % перевищує поверхню зразка з однаковим вмістом міді та цинку (50 % $\text{CuO}\cdot\text{ZnO}\cdot 0,16\text{Al}_2\text{O}_3 + 50\% \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Таблиця

Фізико-механічні властивості зразків біфункціонального каталізатора синтезу ДМЕ

Склад зразка	$S_{\text{БЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$		Міцність таблеток, МПа		
	до іспитів активності	після іспитів активності	$P_{\text{мін}}$	$P_{\text{мах}}$	$P_{\text{сер}}$
50 % $2\text{CuO}\cdot\text{ZnO}\cdot 0,16\text{Al}_2\text{O}_3 + 50\% \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	168	153	3,1	6,3	4,6
50 % $\text{CuO}\cdot\text{ZnO}\cdot 0,16\text{Al}_2\text{O}_3 + 50\% \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	157	149	3,0	6,5	4,4
50% $2\text{CuO}\cdot 1\text{ZnO}\cdot 0,32 \text{Al}_2\text{O}_3 + 50\% \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	161	149	3,7	7,4	5,55

Підвищення вмісту алюмінію в метанолутворюючій частині біфункціонального каталізатора негативно впливає на величину поверхні (табл., останній зразок). Але слід зауважити, що збільшення вмісту алюмінію в метанолутворюючій співосадженої частині підвищує стабільність структури каталізатора.

Порівняння питомої площі поверхні зразків до і після іспитів каталітичної активності в реакційних умовах (табл., стовпці 2 і 3) показує, що для базового зразка зменшення поверхні складає 9 %, а для зразка з подвоєним вмістом алюмінію в метанолутворюючій частині каталізатора – 7 %. Цей результат узгоджується з визнаними уявленнями щодо ролі алюмінію в каталізаторі синтезу метанолу як структурного стабілізатора. Опосередкованим підтвердженням цього є також підвищена міцність зразка з подвоєним вмістом алюмінію в метанолутворюючій частині (табл., стовпці 4 – 6).

Дослідження міцності таблеток експериментальних зразків, які були проведені з огляду на важливість цього фізичного параметра таблетованих каталізаторів для їх промислової експлуатації, показали, що з каталізаторних мас усіх досліджених хімічних складів можна виготовити високоміцні таблетки (згідно ТУ [12]: $P_{\text{середня}} > 2,5 \text{ МПа}$, $P_{\text{мін}} > 1,25 \text{ МПа}$).

Каталітичні властивості зразків біфункціонального каталізатора оцінювали за ступенем конверсії оксиду вуглецю в цільовий продукт – диметиловий ефір, а також у проміжний продукт – метанол. Випробування проводили для трьох температур – 260, 280 і 300 °С.

Результати випробувань наведені на рис. 1 та рис. 2.

Як показали результати каталітичних випробувань, ступінь конверсії оксиду вуглецю в цільовий продукт за один прохід для зразків каталізатора за температури 300 °С становить близько 60 % (рис. 1). Збільшення алюмінію в метанолутворюючій частині каталізатора спричиняє деяке (~ 2 %) підвищення ступеня конверсії СО в ДМЕ.

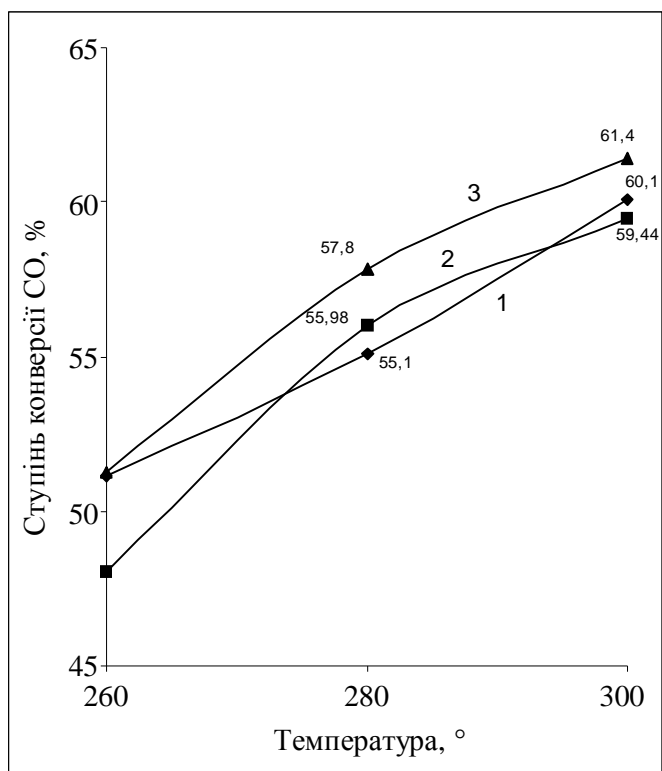
Ступінь конверсії оксиду вуглецю в метанол, який отримується паралельно, в усьому дослідженому інтервалі температур є найбільшим для базового зразка і найменшим для зразка з підвищеним вмістом алюмінію в метанолутворюючій частині каталізатора.

Для всіх зразків із підвищенням температури ступінь конверсії СО в метанол знижується, а в ДМЕ – зростає. Максимальна продуктивність по цільовому продукту (у перерахунку – 18 т/м³ добу) досягається на базовому зразку каталізатора 50 % 2CuO·ZnO·0,16Al₂O₃ + 50 % γ-Al₂O₃ за температури 300 °С.

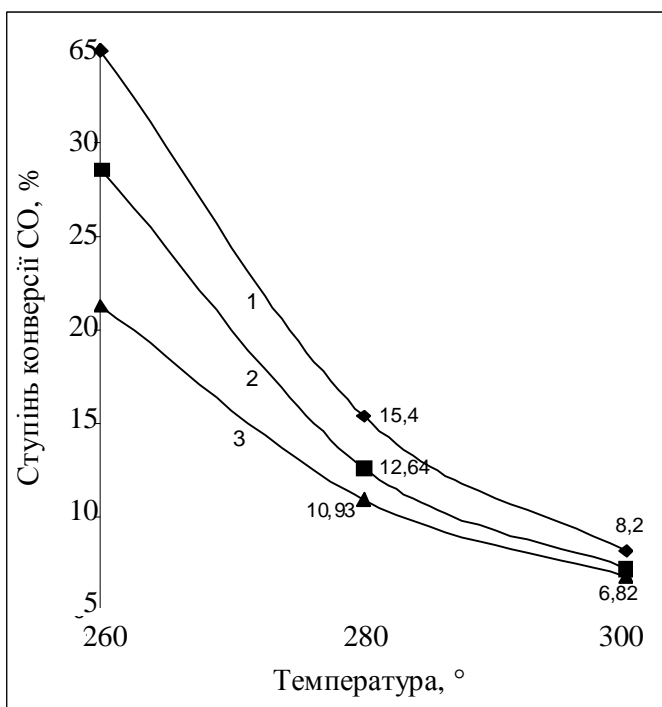
Базовий зразок виявляє і найбільшу продуктивність з метанолу.

Значно меншу продуктивність (на 10 – 20 %) за ДМЕ має зразок із підвищеним вмістом алюмінію в метанолутворюючій частині.

Найнижчу продуктивність по цільовому продукту виявляє зразок з однаковим вмістом міді й цинку.



а)



б)

Рис. 1. Ступінь конверсії CO (%) в диметилловий ефір (а) та метанол (б):

1 – 50 % $2\text{CuO}\cdot\text{ZnO}\cdot 0,16\text{Al}_2\text{O}_3$ + 50 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,

2 – 50 % $\text{CuO}\cdot\text{ZnO}\cdot 0,16\text{Al}_2\text{O}_3$ + 50 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,

3 – 50 % $2\text{CuO}\cdot\text{ZnO}\cdot 0,32\text{Al}_2\text{O}_3$ + 50 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

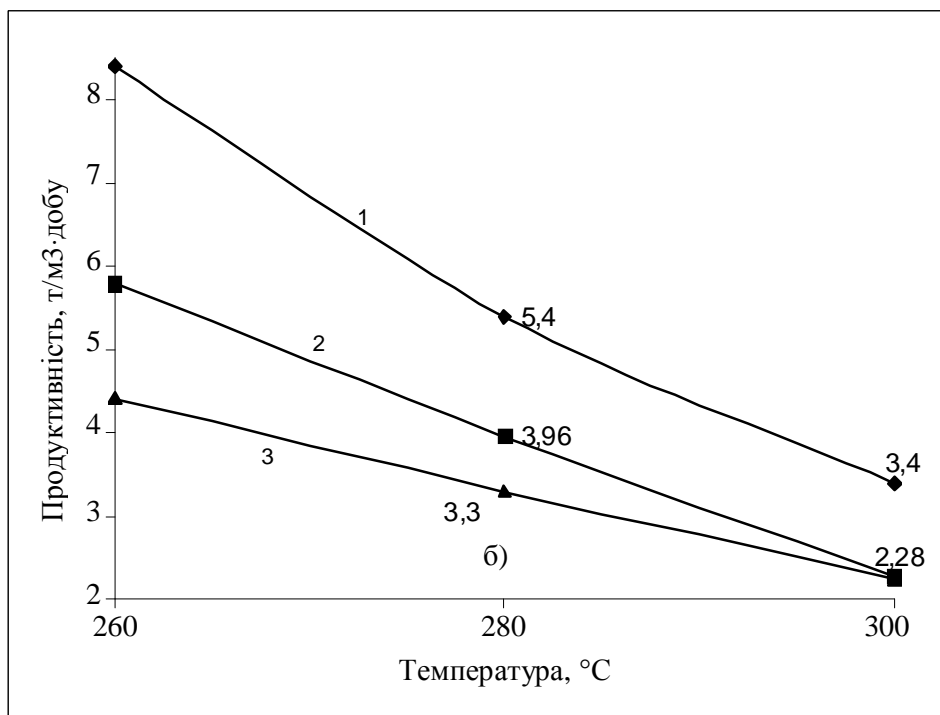
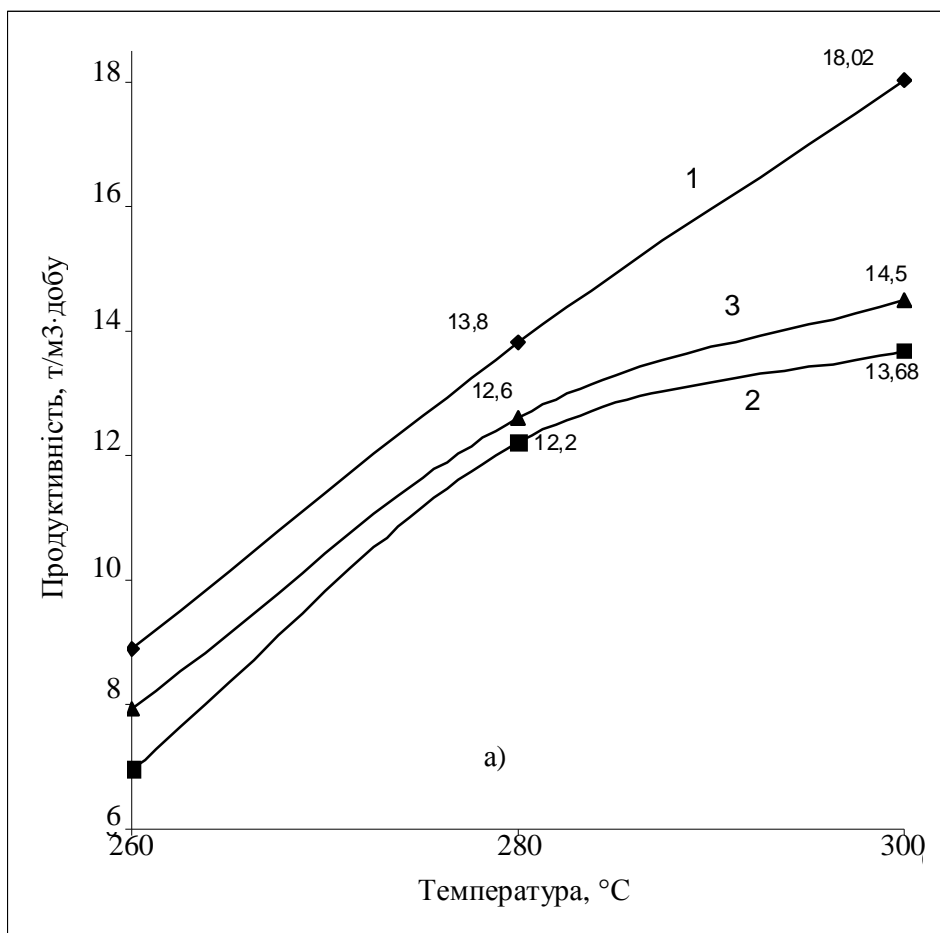


Рис. 2. Продуктивність за диметилним ефіром (а) та метанолом (б), т/м³·добу:
 1 – 50 % 2CuO·ZnO·0,16Al₂O₃ + 50 % γ-Al₂O₃, 2 – 50 % CuO·ZnO·0,16Al₂O₃ +
 50 % γ-Al₂O₃, 3 – 50 % 2CuO·ZnO·0,32Al₂O₃ + 50 % γ-Al₂O₃

Тобто, негативний вплив на процес прямого одержання ДМЕ із синтез-газу дворазового підвищення алюмінію в метанолутворюючій частині каталізатора є меншим, ніж дворазового зменшення активного мідного компонента каталізатора. Продуктивність всіх зразків із ДМЕ з підвищенням температури зростає. Для базового зразка ця залежність практично є лінійною. Продуктивність зразків каталізатора з метанолу з підвищенням температури лінійно спадає.

Висновки:

1. Порівняльні дослідження експериментальних мідь-цинк-алюмінієвих зразків біфункціонального каталізатора синтезу ДМЕ, виготовлених із метанолутворюючого компонента, отриманого за технологією каталізатора СНМ-У, ще раз довели, що склад СНМ-У є оптимальним для синтезу метанолу, а також для синтезу ДМЕ.

2. Збільшення вмісту алюмінію в метанолутворюючій частині біфункціонального каталізатора сприяє підвищенню на декілька відсотків ступеня конверсії оксиду вуглецю в ДМЕ, але знижує (на 10 – 20 %) продуктивність за цим цільовим продуктом.

Список літератури: 1. *Dingfeng Jin*. Dimethyl ether synthesis via methanol and syngas over rare earth metals modified zeolite Y and dual Cu – Mn – Zn catalysts / [*Dingfeng Jin, Bing Zhu, Zhaoyin Hou and oth.*] // *Fuel*. – 2007. – V. 86, I. 17 – 18. – P. 2707 – 2713. 2. *Kim E.J.* A Reactivity Test of Cu – Zn – Based Catalysts Prepared with Various Precursors and Precipitates for the Direct Synthesis of DME / [*E.J. Kim, N.-K. Park, G.B. Han and oth.*] // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2006. – V. 84, I. 6. – P. 469 – 475. 3. *Yisheng Tan*. Modification of Cu-based methanol synthesis catalyst for dimethyl ether synthesis from syngas in slurry phase / [*Yisheng Tan, Hongjuan Xie, Haitao Cui, and oth.*] // *Catalysis Today*. – 2005. – V. 104, I. 1. – P. 25 – 29. 4. *Ligang Wang*. Influence of Reaction Conditions on Methanol Synthesis and WGS Reaction in the Syngas-to-DME Process / [*Ligang Wang, Deren Fang, Xingyun Huang and oth.*] // *Journal of Natural Gas Chemistry*. – 2006. – V. 15, I. 1. – P. 38 – 44. 5. *Kunpeng Sun*. Direct synthesis of DME over bifunctional catalyst: surface properties and catalytic performance / *Kunpeng Sun, Weiwei Lu, Fengyan Qiu, Shuwen Liu, Xianlun Xu* // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – V. 252, I. 2. – P. 243 – 249. 6. *Kohji Omata*. Low-pressure DME synthesis with Cu-based hybrid catalysts using temperature-gradient reactor / *Kohji Omata, Yuhsuke Watanabe, Tetsuo Umegaki and oth.*] // *Fuel*. – 2002. – V. 81, I. 11 – 12. – P. 1605 – 1609. 7. *Li J.-L.* Improvement in the catalyst activity for direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas through enhancing the dispersion of CuO/ZnO/ γ -Al₂O₃ in hybrid catalysts / *Li J.-L., Zhang X.-G., Inui T* // *Applied Catalysis A: General*. – 1996. – V. 147, I. 1. – P. 23 – 33. 8. *Овсієнко О.Л.* Каталізатор для одержання диметилового ефіру (ДМЕ) із синтез-газу на основі Cu – Zn – Al метанолутворюючої співосадженої маси й γ -Al₂O₃ / *О.Л. Овсієнко* // *Хімічна промисловість України*. – 2009. – № 3. – С. 18 – 24. 9. *Овсієнко О.Л.* Каталізатор для одержання диметилового ефіру (ДМЕ) із синтез-газу на основі Cu – Zn – Al метанолутворюючої співосадженої маси й AlOOH / *О.Л. Овсієнко, Н.В. Губанова* // *Хімічна*