

## КОНВЕРСИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В СМЕСЬ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ТРИПТАНА

© З. М. Матиева, С. А. Курумов, Ю. М. Снатенкова, Н. В. Колесниченко,  
Г. Н. Бондаренко, С. Н. Хаджиев

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва  
E-mail: mzm@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 10 августа 2018 г.  
После доработки 27 ноября 2018 г.  
Принята к публикации 27 ноября 2018 г.

*Исследовано влияние структурного типа, текстурных и кислотных свойств цеолита на селективность катализатора в процессе получения из диметилового эфира смеси жидких углеводородов с повышенным содержанием изоалканов. В присутствии катализатора на основе цеолита La-H-Y в процессе получения бензина из CO и H<sub>2</sub> через диметиловый эфир впервые осуществлен синтез жидких углеводородов, обогащенных триптаном. Показано, что увеличению выхода триптана способствует избыток водорода в системе и относительно малое время контакта катализатора с сырьем. Дополнительное модифицирование палладием приводит к оптимизации кислотных свойств цеолита La-H-Y и как следствие повышению содержания триптана в составе бензина от 2.0 до 9.4 мас%.*

Ключевые слова: *цеолит, структурный тип, кислотные свойства, диметиловый эфир, конверсия, жидкие углеводороды, селективность, триптан.*

DOI: 10.1134/S0044461819020105

В последние годы в ИНХС РАН успешно разрабатывается ряд процессов переработки синтез-газа в диметиловый эфир (ДМЭ) в одну стадию с последующим его превращением в синтетическое моторное топливо [1–4]. Состав и технические характеристики получаемой из ДМЭ смеси синтетических углеводородов (УВ) в значительной степени определяются свойствами применяемого цеолитного катализатора и условиями проведения процесса. В зависимости от состава исходного синтез-газа можно получать как углеводороды C<sub>5+</sub> с высоким содержанием ароматических соединений с ОЧИ (октановое число по исследовательскому методу) ≥90, так и важный для практических целей продукт — жидкие УВ с низким содержанием ароматических соединений (≤7.5 мас%), которые по сути являются аналогом легкого газового конденсата. Смесь жидких УВ с низким содержанием ароматических соединений является продуктом, единственно пригодным по составу для транспортировки вместе с нефтью по трубопроводу. Вместе с тем при смешении с высокооктановыми компонентами эта смесь может также использоваться в качестве автобен-

зина. По совокупности свойств наиболее оптимальными высокооктановыми компонентами бензинов являются C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub>-изопарафиновые УВ, среди которых наиболее высокое октановое число, равное 112, имеет 2,2,3-триметилбутан (триптан) [5–9]. Добавка триптана в количествах не менее 5 об% позволяет повышать ОЧМ (октановое число по моторному методу) топлива на 10–15 пунктов. Кроме того, триптан не является опасным для здоровья или окружающей среды [10–12].

Несмотря на привлекательность триптана в качестве высокооктановой добавки к автомобильному топливу и периодически возникающий интерес к его получению, до настоящего времени не существует приемлемого способа получения триптана, который можно было бы рекомендовать для промышленной реализации. Триптан может содержаться в незначительных количествах в продуктах алкилирования изобутана C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>-олефинами [13].

Исследований, посвященных синтезу триптана из оксигенатов (метанола и диметилового эфира), не так много, в основном они проводятся в условиях гомогенного катализа в присутствии преимущественно

галогенидов металлов (наиболее тщательно изучены галогениды цинка и индия [14–19]). Среди гетерогенных катализаторов наиболее изучены цеолиты H-FAU, H-BEA, H-MOR, H-MFI и H-USY [20–29]. Наилучшую селективность по триптану показали при температуре 200°C трехмерные крупнопористые цеолиты H-BEA и H-FAU, в присутствии которых отмечен максимальный выход триптана 1% при конверсии оксигенатов не более 7% [21].

Несмотря на невысокое содержание триптана в продуктах реакции в сочетании с низкой конверсией оксигенатов, полученные результаты, тем не менее, являются ценными, поскольку свидетельствуют о практической возможности создания промышленной технологии синтеза триптана.

В настоящей работе исследовано влияние структурного типа, текстурных и кислотных свойств цеолита на селективность катализатора в отношении получения смеси жидких углеводородов с повышенным содержанием изоалканов, в том числе триптана, в конверсии ДМЭ в УВ.

### Экспериментальная часть

*Приготовление катализаторов.* Для получения из ДМЭ жидких углеводородов разветвленного строения были использованы цеолиты производства компании Zeolyst International в водородной форме с различной структурой: MFI (H-ZSM-5,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ ), FAU (H-Y,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.4$ ) и BEA (H- $\beta$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 38$ ).

Для получения катализатора порошок цеолита смешивали со связующим (гидроксид алюминия структуры псевдобемита, производимый в ЗАО «Промышленные катализаторы», г. Рязань) в количестве 30% от расчетной массы катализатора, после чего полученные экструдаты провяливали на воздухе в течение 12 ч, сушили при 100°C в течение 12 ч и прокаливали при 500°C в течение 4 ч.

Лантансодержащие образцы были приготовлены на основе обработанных в течение 3 ч в условиях ионного обмена при 80–90°C в водном растворе (0.2 Н) азотнокислого лантана цеолитов H-Y и H- $\beta$ . После проведения обмена цеолиты высушивали и прокаливали в атмосфере воздуха при 500°C в течение 4 ч. Дополнительное введение палладия в состав катализатора осуществляли методом пропитки водным раствором  $\text{PdCl}_2$  готовых экструдатов цеолита со связующим (фракция не более 1.5 мм). Все образцы после введения палладия подвергали сушке и прокаливанию при температуре 500°C в течение 4 ч. Содержание лантана и палладия в образцах не более 0.75 и 0.2 мас% соответственно (определялось

с помощью рентгеноспектрального флуоресцентного элементного анализа).

Методом низкотемпературной адсорбции–десорбции молекулярного азота изучены текстурные свойства цеолитов. Исследование осуществлялось на установке Autosorb-1-MP (Quantachrome Instruments). Предварительно все образцы были вакуумированы при температуре 300°C до  $4 \cdot 10^{-1}$  Па. Адсорбцию  $\text{N}_2$  проводили при температуре 77 К. Удельную поверхность рассчитывали по БЭТ при относительном парциальном давлении  $p/p_0 = 0.2$ , распределение размера пор по десорбционной кривой — методом ВЈН (Баррета–Джойнера–Халенды), общий объем пор определяли методом ВЈН при относительном парциальном давлении  $p/p_0 = 0.95$ . Для определения удельной площади и объема микропор использовали метод Астахова–Дубинина.

Кислотные свойства цеолитов изучены методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД- $\text{NH}_3$ ) на приборе УСГА-101 производства компании УНИСИТ. Предварительно прокаленный на воздухе образец в количестве 100 мг помещали в кварцевый реактор. Образец прогревали в токе гелия при температуре 500°C в течение 1 ч. После охлаждения образца до температуры 60°C проводили его насыщение в токе аммиака в смеси с азотом в течение 15 мин. Удаление слабосвязанного аммиака проводили при 70°C в токе сухого гелия в течение 1 ч, после чего образец быстро охлаждали до комнатной температуры и, пропуская через образец ток гелия (30 мл·мин<sup>-1</sup>), регистрировали кривые ТПД аммиака в режиме линейного подъема температуры до 800°C со скоростью 8 град·мин<sup>-1</sup>. В качестве детектора использовался катарометр.

Для оценки кислотной силы брэнстедовских кислотных центров (БКЦ) цеолитных катализаторов использован метод высокотемпературной ИК спектроскопии диффузного отражения *in situ* (ИКСДО), позволяющий регистрировать ИК спектры цеолитного катализатора в интервале температур 25–450°C в токе сухого аргона. Все исследованные цеолитные катализаторы прогревались в токе сухого аргона в интервале температур 25–450°C непосредственно в высокотемпературной ячейке спектрометра. Образец порошка цеолита помещали в высокотемпературную ячейку PIKE Diffus IR, сопряженную с ИК Фурье-спектрометром VERTEX-70. Спектры поверхности образцов регистрировали в непрерывном режиме при температурах 25, 100, 200, 300, 400, 450°C в режиме нагревания и охлаждения в токе сухого аргона (194 сканирования/спектр) с разрешением 2 см<sup>-1</sup> в диапазоне 600–4000 см<sup>-1</sup>. Прокаливание образца при

450°C проводилось в течение 30 мин с регистрацией спектров через каждые 10 мин. Полное удаление воды с поверхности катализатора происходит в интервале температур 250–300°C, выше 300°C в области поглощения ОН-связей проявляются только полосы от ОН-связей в составе брэнстедовских кислотных центров или гидроксониевых катионов. С целью наибольшего приближения условий регистрации спектра и условий протекания каталитического эксперимента спектры всех катализаторов были получены после предварительного прокаливания до 450°C и последующего остывания в токе сухого аргона до 350°C. Все спектры обработаны в программном пакете OPUS-7: приведены к одинаковой базовой линии и нормированы по полосе 1870 см<sup>-1</sup>, проявляющейся во всех спектрах цеолитов и имеющей одинаковую относительную интенсивность по отношению к полосе от карбонильных связей Si–O–Si при 1000–1100 см<sup>-1</sup>, что

$$K_{\text{ДМЭ}} = (V_{\text{обВХ}} \cdot \text{ДМЭ}_{\text{ВХ}} - V_{\text{обВЫХ}} \cdot \text{ДМЭ}_{\text{ВЫХ}}) / V_{\text{обВХ}} \cdot \text{ДМЭ}_{\text{ВХ}} \cdot 100\%,$$

где  $V_{\text{обВХ}}$ ,  $V_{\text{обВЫХ}}$  — количество газа на входе и выходе из установки (л·ч<sup>-1</sup>);  $\text{ДМЭ}_{\text{ВХ}}$ ,  $\text{ДМЭ}_{\text{ВЫХ}}$  — концентрация ДМЭ на входе и выходе (об%).

Селективность по бензину  $S$  рассчитывали по формуле

$$S_{\text{C}_{5+}} = \text{ДМЭ}_{\text{C}_{5+}} / (\text{ДМЭ}_{\text{C}_{5+}} + \text{ДМЭ}_{\text{C}_{1-C_4}}) \cdot 100\%,$$

где  $\text{ДМЭ}_{\text{C}_{5+}}$  — количество жидких УВ (г) на превращенный ДМЭ,  $\text{ДМЭ}_{\text{C}_{1-C_4}}$  — количество легких  $\text{C}_{1-C_4}$ -УВ (г) на превращенный ДМЭ.

### Обсуждение результатов

Для изучения влияния типа цеолита на селективность превращения ДМЭ в триптан в условиях получения жидких УВ ( $T = 340^\circ\text{C}$ ,  $P = 10$  МПа, отдув 5 л·ч<sup>-1</sup>, весовая скорость по ДМЭ  $W_{\text{ДМЭ}} = 2.5$  ч<sup>-1</sup>) были протестированы катализаторы Н-ZSM-5/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Н-Y/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Н-β/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Предварительные испытания, проведенные в среде водорода и синтез-газа с мольным отношением  $\text{H}_2/\text{CO} = 3$ , показали, что получение жидких углеводородов разветвленного строения из ДМЭ протекает более селективно в среде водорода [1, 32], что согласуется с литературными данными [33–35]. Поэтому в качестве сопутствующего газа был использован водород.

В этих условиях на катализаторе Н-ZSM-5/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , который является основой катализатора получения жидких углеводородов [1–3], конверсия ДМЭ  $K_{\text{ДМЭ}}$  составляла более 90% с селективностью по жидким УВ  $S_{\text{C}_{5+}} = 55$  мас%. Триптан при этом в продуктах реакции обнаружен не был (табл. 1).

дает основание для использования полосы 1870 см<sup>-1</sup> в качестве внутреннего стандарта при оценке относительных интенсивностей аналитических полос от  $\nu_{\text{ОН}}$  колебаний БКЦ. Все относительные интенсивности были получены путем деления интегральной интенсивности аналитической полосы на интегральную интенсивность полосы 1870 см<sup>-1</sup>.

**Методика проведения испытаний.** Конверсию ДМЭ проводили в микропилотной проточно-циркуляционной установке при температуре 340°C и давлении 10 МПа в среде водорода при загрузке катализатора 8 г согласно методике, подробно описанной в [30]. Методика проведения анализа отходящих газов и смеси жидких УВ подробно описана в [31].

На основании анализа исходного и отдуваемого газа, а также реакционной воды на содержание ДМЭ рассчитывали конверсию ДМЭ:

Структура цеолита ВЕА имеет общие черты со структурой цеолита ZSM-5 (трехмерная пористая система пересекающихся каналов, высокое отношение Si/Al) и цеолита Y (система 12-членных колец). Эти особенности могли бы положительно сказаться на активности Н-β в конверсии ДМЭ в УВ и селективности в отношении образования УВ *изо*-строения.

Однако на катализаторах Н-Y/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Н-β/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  при недостаточно высокой конверсии ДМЭ (не более 50%) реакция протекала с невысокой селективностью (не более 40 мас%) по жидким УВ, в составе которых отмечено высокое содержание (до ~65 мас%)  $\text{C}_{10-14}$ -ароматических соединений (табл. 1). Полученные результаты согласуются с данными, представленными в [36–38], где было показано, что цеолит ВЕА проявляет высокую начальную конверсию MeOH 83%, которая снижается до 10%, и основными продуктами являются углеводороды  $\text{C}_2\text{--C}_4$ - и ароматические соединения, в том числе бициклические ( $\text{C}_{12}\text{--C}_{16}$ ).

Такое различие в поведении катализаторов может быть связано с различиями в кислотных и текстурных свойствах цеолитов, которые представлены в табл. 2, 3.

В табл. 2 представлены данные по термодесорбции аммиака. Кислотные центры, с которых аммиак десорбируется при температуре не выше 325°C, отнесены к слабым и средним центрам, при температуре более 325°C — к сильным кислотным центрам. Как видно из представленных данных, цеолиты Н-Y и Н-β по сравнению с Н-ZSM-5 показывают высокую концентрацию сильных кислотных центров (отношение количества центров II и I типа равно 1.6–1.7).

Таблица 1

Синтез жидких углеводородов из ДМЭ  
Данные приведены для испытаний катализатора в течение 24 ч

Катализатор	$K_{\text{ДМЭ}}, \%$	$S_{\text{C}_{5+}}, \text{мас}\%$	Содержание триптана в бензине, мас%	Состав бензина, мас%					MeOH в водной фазе, %
				изоалканы	н-алканы	нафтены	алкены	аром. УВ	
H-ZSM-5	90.5	55.5	—	58.0	10.5	10.5	7.5	13.5	6.5
H-Y	50.0	40.5	—	20.5	7.2	4.0	3.8	64.5	10.1
H-β	45.0	35.0	—	17.5	9.5	6.8	4.2	62.0	13.0
La-H-Y	70.0	50.5	2.0	63.5	9.0	7.3	2.0	18.2	16.0
La-H-β	55.0	42.0	—	50.5	10.0	11.5	3.0	25.5	15.2

Таблица 2

Кислотные свойства цеолитов\* (ТПД-NH<sub>3</sub>)

Цеолит	$T_{\text{max1}}$	$T_{\text{max2}}$	$N, \text{мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$			$N_{\text{II}}/N_{\text{I}}$
	°C		$N_{\Sigma}$	$N_{\text{I}}$	$N_{\text{II}}$	
H-Y	215	355	900	338	562	1.7
H-β	190	357	816	240	380	1.6
H-ZSM-5	209	390	1030	559	471	0.8
La-H-Y	223	357	815	415	400	~1
La-H-β	195	370	645	300	345	1.15

\*  $N_{\Sigma}$  — общее число кислотных центров;  $N_{\text{I}}$  и  $N_{\text{II}}$  — число кислотных центров, слабых и средних (I) и сильных (II);  $T_{\text{max1}}$ , и  $T_{\text{max2}}$  — температурные максимумы пиков адсорбции аммиака.

Сопоставление каталитических (табл. 1) и кислотных свойств (табл. 2) образцов показывает, что высокая доля сильных кислотных центров в цеолитах H-β и H-Y обуславливает высокий выход газообразных УВ и C<sub>10</sub>–C<sub>14</sub>-ароматических соединений по сравнению с катализатором на основе H-ZSM-5. Это согласуется с известным фактом, что сильные кислотные центры цеолитов благоприятствуют протеканию реакций переноса водорода и крекинга [5, 8, 20].

Данные низкотемпературной адсорбции азота представлены в табл. 3, из которой видно, что цеолиты H-Y и H-β обладают более развитой поверхностью и большим объемом пор, в том числе мезопор, по сравнению с H-ZSM-5. Отсутствие пространственных ограничений для протекания реакций алкилирования ароматического кольца и переноса водорода также обеспечивает благоприятные условия для образования алкилзамещенных моно- и бициклических C<sub>10</sub>–C<sub>14</sub>-ароматических соединений.

Для повышения селективности катализаторов по жидким УВ было проведено модифицирование цеолитов H-Y и H-β лантаном в количестве 0.75 мас% с целью оптимизации кислотных свойств цеолитов. Как видно из данных табл. 2, введение лантана в состав цеолита приводит к уменьшению общей концентрации кислотных центров и изменению спектра кислотных центров (понижению доли сильных и повышению доли средних по силе центров). Судя по смещению температурных максимумов в высокотемпературную область, при модифицировании цеолитов сила кислотных центров обоих типов увеличивается. Полученные данные согласуются с [39–42]: обмен на La<sup>3+</sup>-катионы при модифицировании цеолитов H-Y и H-ZSM-5 приводит к некоторому уменьшению общей концентрации кислотных центров. Формирующиеся при этом новые кислотные центры (типа [La(OH)]<sup>2+</sup> и [La(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>) оказывают положительное влияние на соседние брэнстедовские центры, повышая их силу



**Таблица 3**  
Данные адсорбции N<sub>2</sub> исходных образцов цеолитов

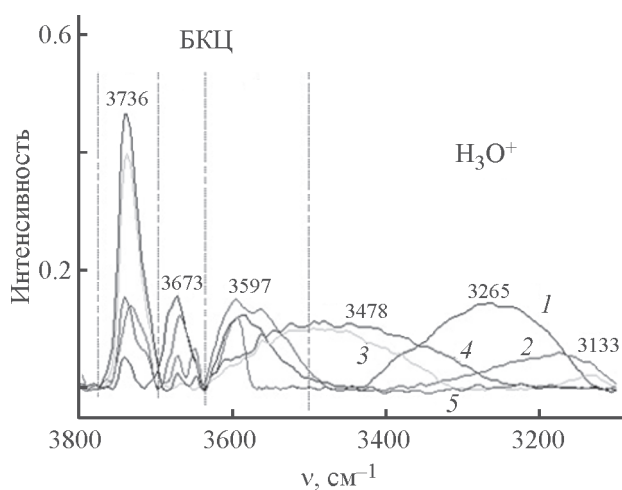
Образец	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>	V <sub>микро</sub>	V <sub>мезо</sub> ВДН
				см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>	
H-Y	5.1	730	0.41	0.18	0.23
H-β	38	660	0.48	0.19	0.29
H-ZSM-5	30	323	0.26	0.12	0.14

[42]. С увеличением содержания обмениваемого La<sup>3+</sup> это влияние усиливается.

Результаты испытаний модифицированных образцов (табл. 1) согласуются с данными по кислотным свойствам (табл. 2). Согласно данным табл. 1 введение лантана в состав катализаторов приводит к повышению их активности и селективности по жидким УВ, резкому понижению содержания ароматических соединений в составе получаемого продукта в пользу УВ *изо*-строения. Следует отметить, что содержание триптана в количестве 2 мас% наблюдается только в жидком продукте, полученном на La-H-Y, в спектре которого сильные и средние кислотные центры представлены в равных долях.

Для оценки силы БКЦ исследуемых цеолитов был использован метод ИКСДО. Спектры ИКСДО цеолитов в области поглощения ОН-связей представлены на рисунке.

Положения максимумов полос поглощения в области 3500–3800 см<sup>-1</sup> в ИК спектрах цеолитов, прокаленных при высоких температурах, исполь-



Спектры ИКСДО, зарегистрированные в токе сухого аргона при температуре 350°C.

1 — H-Y, 2 — La-H-Y, 3 — H-β, 4 — La-H-β, 5 — H-ZSM-5.

зованы для оценки кислотной силы БКЦ [43–45]. Полосы от валентных колебаний ОН-групп в области 3780–3680 см<sup>-1</sup> принадлежат слабым БКЦ, в области 3680–3640 см<sup>-1</sup> — БКЦ средней силы, а область 3530–3480 см<sup>-1</sup> принадлежит валентным колебаниям ОН-связей в составе сильных БКЦ. Широкие полосы ниже 3450 см<sup>-1</sup> в ИК спектрах прокаленных в сухой атмосфере инертного газа силикатов связывают с присутствием на их поверхности гидроксониевых катионов (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), которые в определенных условиях могут выступать как суперкислотные центры [46–48].

Широкие расщепленные полосы от ОН-групп в составе сильных БКЦ в спектрах цеолитов H-Y и La-H-Y (1, 2) лежат в области 3630–3500 см<sup>-1</sup>. В спектре 5 (H-ZSM-5) в этой области лежит одна достаточно узкая полоса 3595 см<sup>-1</sup>. В спектрах 3 (H-β) и 4 (La-H-β) в качестве аналитических полос для оценки состава сильных БКЦ использовались очень широкие расщепленные полосы с максимумом при 3478 см<sup>-1</sup>. Содержание гидроксониевых катионов оценивалось по интегральным интенсивностям широких полос в области 3500–3100 см<sup>-1</sup>.

ИК спектры цеолитов H-Y и H-β, исходных и модифицированных лантаном, существенно различаются в области поглощения ОН-групп. Для спектров цеолитов Y характерны достаточно низкие интенсивности полос от ОН-групп в составе слабых БКЦ (3740 см<sup>-1</sup>), полосы средней интенсивности в области 3670 см<sup>-1</sup> от ОН-групп в составе БКЦ средней силы и расщепленные интенсивные полосы 3596–3520 см<sup>-1</sup> от ОН-групп в составе сильных БКЦ. Кроме того, в спектрах этих катализаторов проявляются достаточно сильные широкие полосы (3400–3150 см<sup>-1</sup>) от гидроксониевых катионов. Иначе выглядят спектры цеолита β: наиболее интенсивные полосы в их спектрах характеризуют слабые БКЦ (3736 см<sup>-1</sup>) и широкие интенсивные полосы (3550–3300 см<sup>-1</sup>), которые можно отнести к ОН-связям в различных типах сильных БКЦ, ассоциированных между собой, возможно, через молекулы воды. Об этом свидетельствует область

Таблица 4

Данные по составу кислотных центров различной силы, полученные по относительным интегральным интенсивностям полос ИКДО-спектров

Цеолит	Состав кислотных центров, %				
	слабые (I)	средней силы (I)	сильные (II)	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	II/I
H-Y	2.5	14.5	30	53	1.8
La-H-Y	17	11	45	27	1.2
H-β	42	0.5	54	3.5	1.3
La-β	46	1.5	52	0.5	1.1
H-ZSM-5	45	17	38	—	0.7

волновых чисел, характерная для сильных БКЦ, а большая полуширина и сильное расщепление этих полос является признаком ассоциации таких ОН-групп через водородные связи. Следует отметить, что спектры модифицированных лантаном цеолитов качественно близки к соответствующим спектрам H-формы, однако при модификации все полосы от ОН-групп незначительно смещаются, полосы от ОН-связей в составе слабых БКЦ сильно увеличиваются по интенсивности, а интенсивность полос от гидроксониевых катионов значительно понижается. В спектре 5 (H-ZSM-5) присутствуют все полосы, характерные для БКЦ различной силы, но полосы от гидроксониевых катионов полностью отсутствуют.

В табл. 4 представлены результаты расчета состава БКЦ разной силы с использованием относительных интенсивностей соответствующих  $\nu_{\text{OH}}$ .

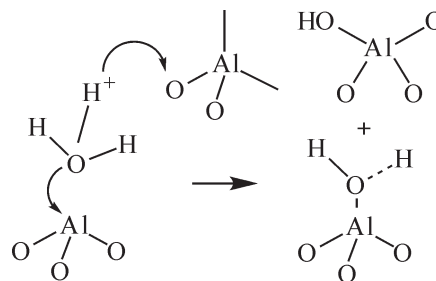
Данные по составу кислотных центров разной силы, полученные из ИКСДО, хорошо сопоставимы с результатами оценки кислотной силы катализаторов методом ТПД-NH<sub>3</sub> (табл. 2). Согласно полученным результатам определяющую роль в эффективности цеолитного катализатора в процессе образования высоковетвленных парафиновых УВ из ДМЭ играет присутствие в цеолите большого количества сильных БКЦ и гидроксониевых катионов, которые в ходе модификации цеолита лантаном могут атаковать электронно-дефицитный льюисовский кислотный центр (ЛКЦ), создавая вместо ЛКЦ сильный БКЦ. При этом протон может также атаковать соседний поверхностный атом кислорода, создавая слабый БКЦ типа изолированной Al-OH связи (см. схему).

Отсутствие триптана в составе жидкого продукта, полученного на H-ZSM-5 (табл. 1), в ИКДО спектрах которого отмечено отсутствие гидроксониевых катионов на поверхности цеолита, свидетельствует о том, что H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-центры, как и La-центры, играют важную

роль в образовании из ДМЭ высоковетвленных УВ.

Для катализатора La-H-Y, показавшего наибольшую активность и селективность по изоалканам, было проведено дополнительное модифицирование палладием в количестве не более 0.2 мас%. Как показано в [1, 42, 49–51], дополнительное введение в состав гетерогенных катализаторов таких металлов, как рутений, платина и палладий, способствует увеличению выхода жидких УВ в конверсии оксигенатов и увеличению концентрации углеводородов разветвленного строения в составе получаемого бензина. Согласно [33–35] роль благородного металла заключается в диссоциации водорода с образованием атомарного водорода и обогащением поверхности цеолита протонами. Для поддержания этой функции металла необходимо наличие избытка водорода в системе. Согласно [52, 53] источниками активных водородных частиц являются атомы водорода, протон-гидридные пары и H<sub>3</sub><sup>+</sup>-ионы. После адсорбции алканы дегидрируются на гидрирующе-дегидрирующем (Pt, Pd) центре катализатора до олефинов, протонирование которых на бренстедовских кислотных центрах приводит к образованию алкилкарбокатионов [54]. Посредством гидридного сдвига, сдвига метильной

Схема образования изолированной Al-OH связи



**Таблица 5**  
Синтез жидких углеводородов из ДМЭ  
Данные приведены для 24 ч испытаний катализатора Pd-La-H-Y

$W_{\text{ДМЭ}}, \text{ч}^{-1}$	$K_{\text{ДМЭ}}, \%$	$S_{\text{C}_{5+}}, \text{мас}\%$	Содержание триптана в бензине, мас%	Состав бензина, мас%					MeOH в воде, мас%
				изоалканы	н-алканы	нафтены	олефины	аром. УВ	
4.0	92.9	83.0	9.4	77.4	14.6	5.9	0.4	1.7	27.0
2.5	96.9	78.4	6.1	76.1	17.6	4.6	0.3	1.4	20.0
1.0	99.5	67.3	1.7	73.6	21.2	3.8	0.1	1.3	3.0

группы происходит изомеризация или метилирование алкилкарбокатионов [55].

Результаты испытаний, приведенные в табл. 5, показали, что дополнительное введение палладия в состав катализатора La-H-Y приводит к увеличению конверсии ДМЭ от 65 до 96.9% и селективности по жидким УВ от 50 до 78.4 мас% (сравниваются данные табл. 1 и табл. 5 при  $W_{\text{ДМЭ}} = 2.5 \text{ ч}^{-1}$ ).

Анализ УВ состава полученного продукта показал, что дополнительное введение палладия в состав катализатора La-H-Y вызывает резкое снижение содержания ароматических УВ от 18.2 до 1.7 мас% и увеличение содержания изоалканов в составе жидкого продукта от 63.5 до 76.1 мас%, в том числе триптана от 2.0 до 6.1 мас%.

Также было отмечено, что при уменьшении массовой нагрузки на катализатор Pd-La-H-Y по ДМЭ от 4.0 до 1.0  $\text{ч}^{-1}$  степень образования триптана существенно снижается. Согласно [5, 8, 20] на каждой стадии гомологизации ДМЭ в триптан в структуре цеолита образуются соответствующие промежуточные алкоксидные ионы, которые подвергаются реакциям метилирования, переноса водорода, изомеризации и  $\beta$ -распада. Для селективного образования триптана реакции метилирования олефинов должны протекать значительно быстрее по сравнению с реакциями переноса водорода, так как последние обрывают цепь с образованием низших алканов ( $\text{C}_1\text{--}\text{C}_4$ ), снижая тем самым селективность катализатора по жидким УВ. Такие условия можно обеспечить при относительно малом времени контакта катализатора с сырьем, т. е. при более высокой массовой скорости подачи ДМЭ (табл. 5). Кроме того, в экспериментах, в ходе которых был получен продукт с высоким содержанием триптана (9.4 мас%), в водной фазе продукта отмечена высокая концентрация MeOH (до 27 мас%), который образуется из ДМЭ и в дальнейших превращениях не участвует.

### Выводы

В присутствии катализаторов на основе цеолитов H-Y и H- $\beta$  осуществлен синтез жидких углеводородов разветвленного строения из диметилового эфира в среде водорода при температуре 340°C и давлении 10 МПа. Показано, что модифицирование цеолита H-Y лантаном вызывает уменьшение количества сильных и увеличение количества средних по силе кислотных центров, приводящее к резкому понижению содержания ароматических соединений в составе получаемого продукта в пользу углеводородов *изо*-строения. По данным ИКСДО, гидроксониевые катионы на поверхности цеолита ( $\text{H}_3\text{O}^+$ -центры) играют значительную роль в образовании высококорветвленных углеводородов.

Дополнительное введение палладия в состав катализатора La-H-Y приводит к увеличению конверсии диметилового эфира и селективности по жидким углеводородам. При этом в составе жидкого продукта отмечено резкое снижение содержания ароматических углеводородов (не более 2.0 мас%) и увеличение содержания изоалканов до 77.4 мас%, в том числе триптана до 9.4 мас%.

Показано, что избыток водорода в системе, а также относительно малое время контакта катализатора с сырьем обеспечивают благоприятные условия для более быстрого по сравнению с реакциями переноса водорода протекания реакции метилирования олефинов, приводящей к образованию высококорветвленных углеводородов.

Полученные результаты имеют большое значение при разработке процесса получения из диметилового эфира смеси жидких углеводородов с повышенным содержанием триптана и низким содержанием ароматических соединений.

Синтез катализаторов и каталитические эксперименты выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-30046), физико-хими-

ческие исследования выполнены за счет Программы ПРАН № 33.

### Список литературы

- [1] Пат. РФ 2442650 (опубл. 2012). Катализатор, способ его приготовления и способ получения смеси углеводородов с низким содержанием ароматических соединений.
- [2] Пат. РФ 2442767 (опубл. 2012). Способ получения экологически чистого высокооктанового бензина.
- [3] Пат. РФ 2616981 (опубл. 2017). Способ получения углеводородов бензинового ряда из попутного нефтяного газа через синтез-газ и оксигенаты.
- [4] *Ionin I., Bukina Z., Kolesnichenko N., Khadzhiiev S.* // Book of abstracts: XII Eur. Congress on Catalysis «Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources». Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2015. P. 1667.
- [5] *Simonetti D. A., Carr R.T., Iglesia E.* // J. Catal. 2012. V. 285. P. 19–30.
- [6] *Hazari N., Labinger J. A., Scott V. J.* / J. Catal. 2009. V. 263. P. 266–276.
- [7] *Ahn J. H., Temel B., Iglesia E.* // Angew. Chem. 2009. V. 121. P. 3872–3874.
- [8] *Simonetti D. A., Ahn J. H., Iglesia E.* // J. Catal. 2011. V. 277. P. 173–195.
- [9] *Хаджиев С. Н., Магомедова М. В., Пересыпкина Е. Г.* // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 3. С. 198–213 [*Khadzhiiev S. N., Magomedova M. V., Pere-sypkina E. G.* // Petrol. Chem. 2015. V. 55. N 7. P. 503–521].
- [10] *Kettering C. F.* // Ind. Eng. Chem. 1944. V. 36. N 12. P. 1079–1085.
- [11] Pat. WO 22556 A (publ. 1998). Fuel composition.
- [12] Pat. WO 49003 A (publ. 1999). Fuel composition.
- [13] *Покровский Г. П.* Топливо, смазочные материалы и охлаждающие жидкости. М.: Машиностроение, 1985. 200 с.
- [14] Pat. USA 4249031 A (publ. 1981). Process for the preparation of a hydrocarbon mixture.
- [15] *Bercaw J. E., Diaconescu P. L., Grubbs R. H., Kay R. D.* // J. Org. Chem. 2006. V. 71. P. 8907–8917.
- [16] *Bercaw J. E., Hazari N., Labinger J. A., Scott V. J., Sunley G. J.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 11988–11995.
- [17] Пат. РФ 2296735 C2 (опубл. 2007). Способ получения триптана.
- [18] Pat. USA 7825287 B2 (publ. 2010). Process for production of triptane and triptene.
- [19] *Bercaw J. E., Grubbs R. H., Hazari N., Labinger J. A., Li X.* // Chem. Commun. 2007. P. 2974–2976.
- [20] *Schaidle J. A., Ruddy D. A., Habas S. E.* // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 1794–1803.
- [21] *Ahn J. H., Temel B., Iglesia E.* // Angew. Chem. 2009. V. 121. P. 3872–3874.
- [22] *Svelle S., Tuma C., Rozanska X., Kerber T., Sauer J.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 816–825.
- [23] *Bhan A., Joshi Y. V., Delgass W. N., Thomson K. T.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 10476–10487.
- [24] *Boronat M., Zicovich-Wilson C. M., Viruela P., Corma A.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 11169–11177.
- [25] *Gounder R., Iglesia E.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 1958–1971.
- [26] *Gounder R., Iglesia E.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 808–811.
- [27] Pat. EP 206550 A1 (publ. 2007). Process for producing triptane.
- [28] Pat. EP 206551 A1 (publ. 2007). Process for producing triptane.
- [29] Pat. WO 63178 A (publ. 2009). Process for the preparation of a hydrocarbon mixture.
- [30] *Колесниченко Н. В., Букина З. М., Китаев Л. Е., Курумов С. А., Пересыпкина Е. Г., Хаджиев С. Н.* // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 6. С. 621–626 [*Kolesnichenko N. V., Bukina Z. M., Kurumov S. A., Pere-sypkina E. G., Khadzhiiev S. N., Kitaev L. E.* // Petrol. Chem. 2016. V. 56. N 9. P. 812–818].
- [31] *Ke Zhang, Курумов С. А., Xiaofang Su, Снатенкова Ю. М., Букина З. М., Колесниченко Н. В., Wei Wu, Хаджиев С. Н.* // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 6. С. 656–662 [*Ke Zhang, Kurumov S. A., Xiaofang Su, Snatenkova Yu. M., Bukina Z. M., Kolesnichenko N. V., Wei Wu, Khadzhiiev S. N.* // Petrol. Chem. 2017. V. 57. N 12. P. 1036–1042].
- [32] *Ионин Д. А., Колесниченко Н. В., Букина З. М., Хаджиев С. Н.* // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 2. С. 119–124 [*Ionin D. A., Kolesnichenko N. V., Bukina Z. M., Khadzhiiev S. N.* // Petrol. Chem. 2015. V. 55. N 2. P. 112–117].
- [33] *Mäurer T., Kraushaar-Czarnetzki B.* // J. Catal. 1999. V. 187. P. 202–208.
- [34] *Spencer M. S., Burch R., Golunski S. E.* // J. Catal. 1990. V. 126. P. 311–313.
- [35] *Zhang A. H., Nakamura I., Fujimoto K.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 1074–1080.
- [36] *Hutchings G. J., Johnston P., Lee D. F.* // J. Catal. 1994. V. 147. P. 177–185.
- [37] *Björgeren M., Kolboe S.* // Appl. Catal. A: General. 2002. V. 225. P. 285–290.
- [38] *Björgeren M., Olsbye U., Svelle S., Kolboe S.* // Catal. Lett. 2004. V. 93. P. 37–40.
- [39] *Tynjälä P., Pakkanen T.* // J. Mol. Cata. A. Chemical. 1996. V. 110 (2). P. 153–161.
- [40] *Leu L., Kang B., Wu S., Wu J.* // Appl. Catal. 1990. V. 63. 1. P. 91–106.
- [41] *Lemos N., Ramo F., Guisnet M.* // Appl. Catal. 1988. V. 39. P. 227–237.
- [42] *Sanchez-Castillo M. A., Madon R. J., Dumesic J. A.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 2164–2175.



- [43] *Jacobs P. A.* // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1982. V. 24. P. 415–440.
- [44] *Peucker Ch.* // *J. Mol. Structure.* 1995. V. 349. P. 317–320.
- [45] *Jacobs P. A., Mortier W. J., Uytterhoeven J. B.* // *Inorg. Nucl. Chem.* 1978. V. 40. P. 1919–1923.
- [46] *Лазарев А. Н.* Колебательные спектры и строение силикатов. М.: Наука, 1968. 320 с.
- [47] *Essayem N., Holmqvist A.* // *J. Catal.* 2001. V. 197. P. 273–280.
- [48] *Родионов А. С., Широбокова Г. Н., Бондаренко Г. Н., Павлюк Ю. В., Колесниченко Н. В., Батова Т. И., Хиврич Е. Н., Хаджиев С. Н.* // *Нефтехимия.* 2013. Т. 53. № 5. С. 357–363 [*Rodionov A. S., Shirobokova G. N., Bondarenko G. N., Pavlyuk Yu. V., Kolesnichenko N. V., Batova T. I., Khivrich E. N., Khadzhiev S. N.* // *Petrol. Chem.* 2013. V. 53. N 5. P. 316–321].
- [49] *Wang C., Zhang D., Fang C., Ge Q., Xu H.* // *Fuel.* 2014. V. 134. P. 11–16.
- [50] *Contee M.* // *Catal. Sci. Technol.* 2012. V. 2. P. 105–112.
- [51] *Китаев Л. Е., Букина З. М., Ющенко В. В., Колесниченко Н. В., Хаджиев С. Н.* // *ЖФХ.* 2014. Т. 88. № 3. С. 396–400 [*Kitaev L. E., Bukina Z. M., Yushchenko V. V., Kolesnichenko N. V., Khadzhiev S. N.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2014. V. 88. N 3. P. 381–385].
- [52] *Hassan A., Fujimoto K., Tomishige K.* // *Studies Surface Sci. Catal.* 2001. V. 138. P. 39–46.
- [53] *Stumbo A. M., Grange P., Delmon B.* // *Studies Surface Sci. Catal.* 1996. V. 101. P. 97C–106C.
- [54] *Glannetto G. E., Perot G. R., Guisne M. R.* // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1986. V. 25. P. 481–490.
- [55] *Sie S. T.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993. V. 32. P. 403–408.
-