

# Изучение механизма конверсии метанола в углеводороды на цеолитах методом десорбционной масс-спектрометрии

*В.В. Брей, А.Г. Гребенюк, А.В. Бричка*

*Институт химии поверхности НАН Украины,  
Украина, 03164 Киев, вул. Генерала Наумова, 17; факс: (044) 424-35-67*

Методом десорбционной масс-спектрометрии изучена конверсия метанола в углеводороды на восьми цеолитах. На основе анализа полученных спектров термопрограммированных реакций продуктов конверсии – диметилового эфира, пропилена и ароматических соединений, а также с привлечением литературных данных и собственных квантово-химических расчетов предложено объяснение образования олефинов в области температур 150–550 °С. При 150–250 °С формирование первичных С–С-связей возможно по синхронному механизму с участием молекул метанола и кислотно-основных центров цеолита, при 300–400 °С определяющим является иллидный механизм превращения диметилового эфира в олефины, при 500–550 °С термодеструкция привитых метоксильных групп с выделением карбенивых частиц приводит к образованию олефинов и ароматических соединений.

Разработанный фирмой "Mobil Oil" каталитический процесс превращения метанола на цеолите HZSM-5 (MTG-процесс) в смесь алифатических и ароматических углеводородов, которая может использоваться как моторное топливо, в настоящее время находит ограниченное применение [1]. Практически более важным является разработанный позднее процесс получения C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub>-олефинов из метанола (MTO-процесс) на силикофосфатных молекулярных ситах [1]. Поскольку MTG-процесс – совокупность реакций (олигомеризации, изомеризации, алкилирования, перераспределения водорода), которые приводят к получению широкого набора продуктов (олефины, парафины, ароматические соединения), он может рассматриваться как модельный в гетерогенном кислотно-основном катализе. Этот процесс включен К.Танабе под последним 34 номером в его хронологический перечень обнаруженных важных каталитических реакций [2].

Опубликование С. Chang и А. Silvestri [3] данных о конверсии метанола в углеводороды на цеолите HZSM-5 инициировало цикл исследований по установлению механизма образования первичных С–С-связей [3–12]. Были предложены различные схемы [3, 4, 6, 9], однако механизм образования олефинов из метанола и природа интермедиатов по-прежнему остаются предметом дискуссий. Информативным методом изучения первичных реакций превращения метанола с образованием диметилового эфира и C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub>-олефинов является десорбционная масс-спектрометрия [8, 10, 11]. В настоящей работе обсуждаются спектры термопрограммированных реакций (ТПР-спектры) метанола, полученные этим методом, на различных типах цеолитов. На основе их анализа и квантово-химического моделирования предложено объяснение процесса образования олефинов в интервале температур 150–550 °С.

## Методы эксперимента

В работе были использованы следующие H-формы цеолитов: ZSM-5 (Si/Al = 9, 10, 14, 23, 34, 43), ZSM-11 (17), MCM-22 (17), β (15), морденит (5), эрионит (3,65), L (3), Y-фожазит (2,65 и 6). Образцы ZSM-5, ZSM-11 и MCM-22 были синтезированы с использованием синтетического высокодисперсного алюмосодержащего кремнезема [13] и переведены в H-формы по стандартной методике двукратного ионного обмена с 2 н раствором хлористого аммония с последующим прокаливанием при 550 °С. Образцы остальных цеолитов любезно предоставлены отделом профессора В.Г. Ильина (Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины).

Термодесорбционный эксперимент выполняли следующим образом. Образцы цеолитов (4–10 мг) вакуумировали (P = 10<sup>-4</sup> – 10<sup>-5</sup> тор) при 450 °С, охлаждали до 30 °С и приводились в контакт с насыщенными парами метанола в течение, как правило, 5 мин. Затем их вакуумировали и регистрировали продукты превращения метанола при линейном повышении температуры образца со скоростью, как правило, 10 °С/мин на масс-спектрометре МИ-1201. Для надежной идентификации продуктов наряду с обычным метанолом использовали его дейтерозамещенные формы CD<sub>3</sub>OD и CD<sub>3</sub>OH. Получено более 100 ТПР-спектров продуктов конверсии метанола.

В статье приведены ТПР-спектры наиболее характерных продуктов конверсии метанола, а именно: диметилового эфира (ДМЭ), пропилена (этилена) и ароматических соединений. ДМЭ идентифицировали по ионам CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub><sup>+</sup>, m/e = 45 и CD<sub>3</sub>OCD<sub>2</sub><sup>+</sup>, m/e = 50; пропилен – по C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 41 а. е. м. и C<sub>3</sub>D<sub>5</sub><sup>+</sup>, 46 а. е. м.; этилен – по C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, 27 а. е. м. и C<sub>2</sub>D<sub>3</sub><sup>+</sup>, 32 а. е. м.; ароматические углеводороды – по C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, 91 а. е. м. и C<sub>7</sub>D<sub>7</sub><sup>+</sup>, 98 а. е. м.

Интенсивность ионных токов соответствующих продуктов нормирована на массу цеолитов.

Квантово-химические расчеты энергетических и кинетических параметров элементарных стадий некоторых превращений метанола на поверхности цеолитов выполнены методом ССП МО ЛКАО в полуэмпирическом приближении ПМЗ (параметризация молекул – 3-й вариант), реализованном в программном комплексе МОРАС [14]. Поверхность цеолитов моделировали кластерами, включающими мостиковые ОН-группы [15].

### Результаты и их обсуждение

В ТПР-спектрах продуктов конверсии метанола на цеолитах следует выделить температурные области образования кислородсодержащих соединений – воды и диметилового эфира – при 200–300 °С и углеводородов – олефинов, парафинов и аренов – при 130–550 °С (рис. 1–8). Также можно отметить общие закономерности, наблюдаемые для большинства изученных цеолитов. Так, интенсивность ионных токов, наблюдаемых в экспериментах, падала в ряду метанол  $\gg$  диметиловый эфир  $>$  пропилен  $>$  этилен  $>$  ароматические углеводороды. В продуктах реакции присутствовали также пропан ( $C_3H_7^+$ , 43 а. е. м.), бутан ( $C_4H_9^+$ , 57 а. е. м.) и другие парафины, но интенсивность соответствующих линий была небольшой по сравнению с таковыми пропилена и бутилена. Это соответствует известным данным [5], согласно которым при снижении давления метанола резко уменьшается выход  $C_1$ – $C_4$  парафинов.

В ТПР-спектрах (рис. 1–8) пик образования ДМЭ, как правило, наблюдался при более низких температурах, чем при температуре возникновения этилена и пропилена. Симметричная форма пика обусловлена кинетикой образования ДМЭ, которая описывается реакцией второго порядка и отражает бимолекулярность этого процесса.

Формирование этилена и пропилена, а также ароматических соединений для исследуемых цеолитов наблюдалось в трех температурных интервалах. Низкотемпературное образование олефинов и ароматических соединений (130–250 °С) было наиболее характерно для ZSM-5 с высоким содержанием алюминия ( $Si/Al = 9$ ),  $\beta$ , морденит, ZSM-11. Однако малоинтенсивные пики указанных соединений в этом температурном интервале отмечены для всех цеолитов, за исключением эрионита (рис. 8). Во второй температурной области (300–400 °С) наблюдалось наиболее интенсивное образование пропилена и этилена для большинства цеолитов. ZSM-5 не характеризовался высокой активностью при этих температурах по сравнению, например, с морденитом и Y-фожазитом (рис. 1, 2, 6), вследствие чего он меньше закоксовывается и теряет активность [5]. Возможно, поэтому данный цеолит находит практическое применение в MTG-процессе [3]. Симметричная форма пиков указывает на второй

порядок реакции формирования олефинов в этом температурном интервале. Третий, высокотемпературный (500–550 °С), интервал выделения олефинов и ароматических соединений наиболее характерен для высококремнеземистых цеолитов ZSM-5, ZSM-11, MCM-22 и не характерен для морденита. Выделение ароматических соединений (91 а. е. м.) наблюдалось при температурах, близких к таковым образования олефинов. С повышением содержания алюминия в цеолитах возрастала интенсивность пиков образования продуктов конверсии метанола.

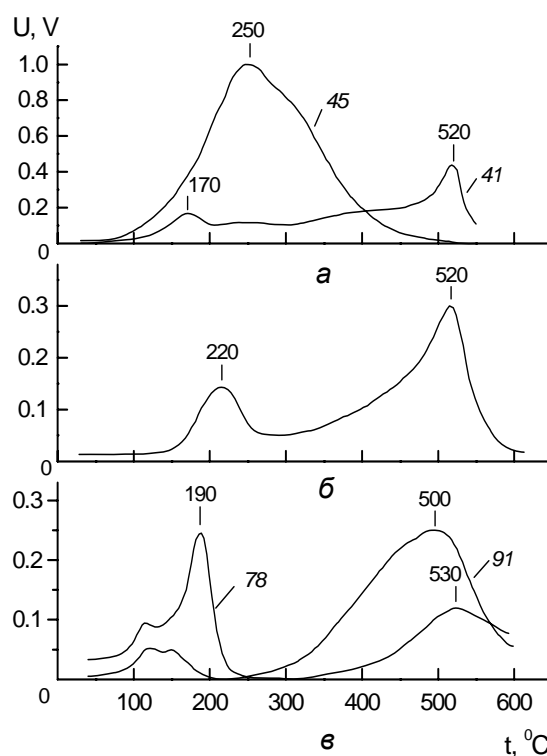
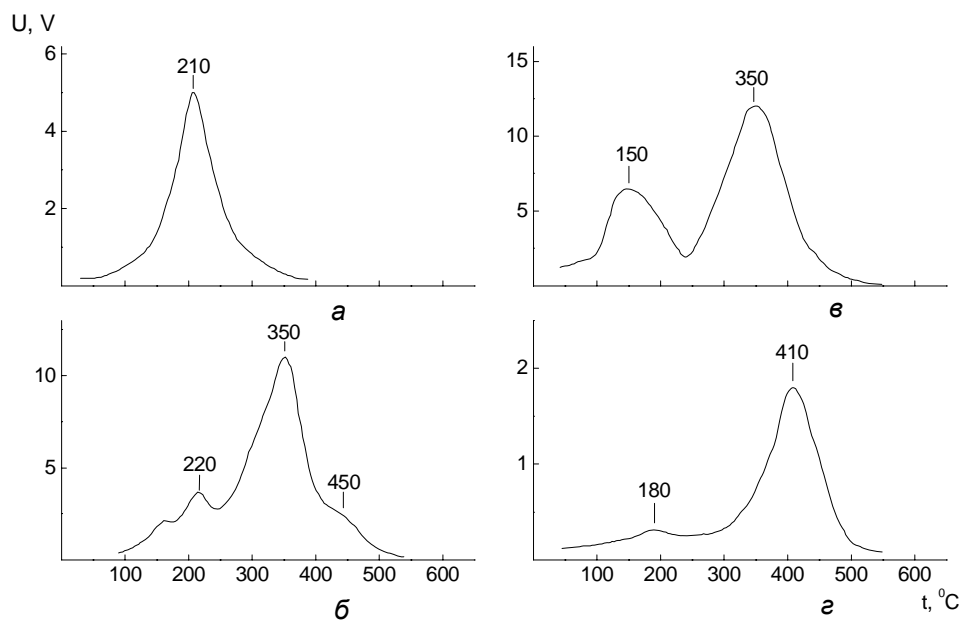
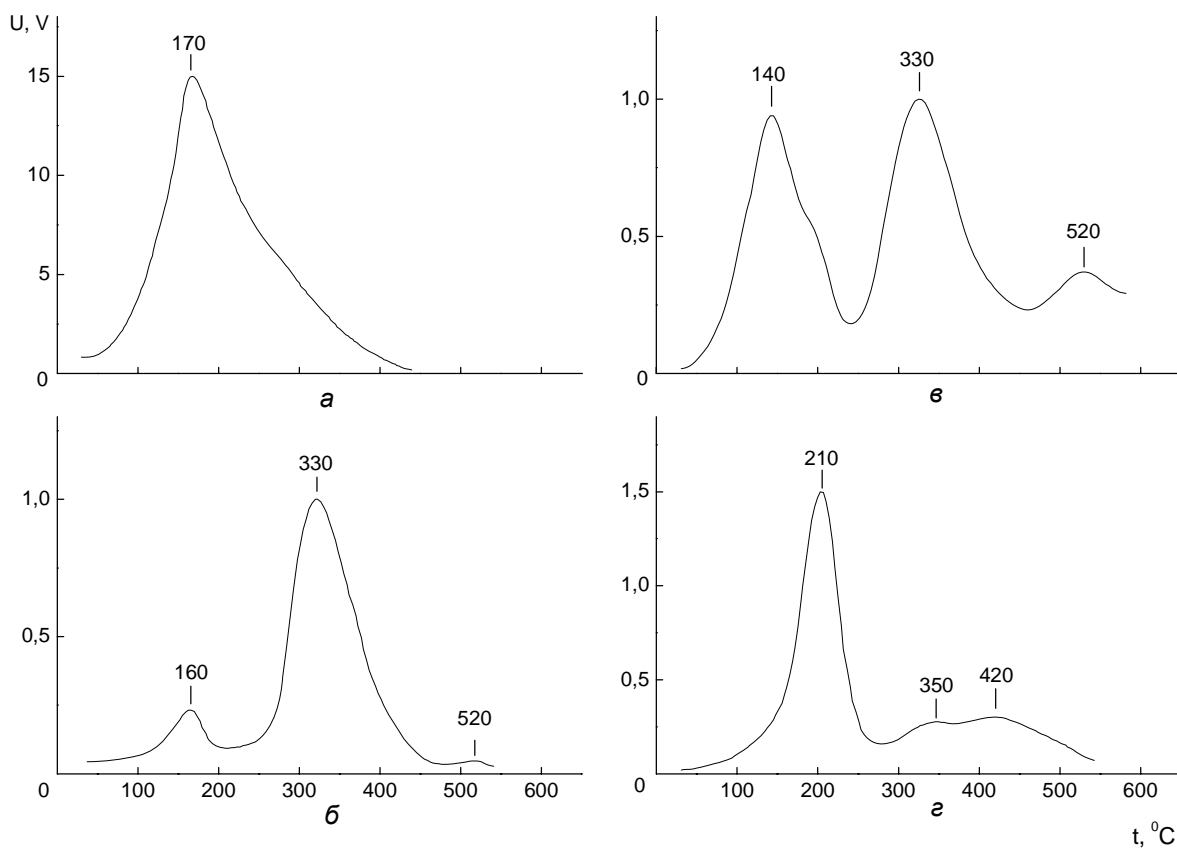


Рис.1. ТПР-спектры образования диметилового эфира ( $m/e = 45$ ) и пропилена ( $m/e = 41$ ) (а), этилена ( $m/e = 27$ ) (б), бензола ( $m/e = 78$ ) и толуола ( $m/e = 91$ ) (в) на HZSM-5 ( $Si/Al = 9$ )

Как видно из представленных ТПР-спектров, кинетические показатели конверсии метанола в углеводороды на разных цеолитах довольно сильно различаются. Это соответствует принятым представлениям о том, что состав, выход и селективность по продуктам конверсии метанола на цеолитах определяются не только различной силой и концентрацией их В-центров, но и разной структурой цеолитов [5]. Примером этому является то, что в ТПР-спектрах продуктов для эрионита отсутствуют пики бензола и толуола, что согласуется с данными, приведенными в работе [5]. Это связано с тем, что малые размеры каналов в структуре эрионита (3,6 x 5,1 Å) ограничивают выделение более крупных молекул бензола.



**Рис. 2.** ТПР-спектры выделения d-диметилового эфира ( $m/e = 50$ ) (а), d-пропилена ( $m/e = 46$ ) (б), d-этилена ( $m/e = 32$ ) (в) и d-ароматических соединений ( $m/e = 98$ ) (г) на H-мордените



**Рис. 3.** ТПР-спектры образования d-диметилового эфира (а), d-пропилена (б), d-этилена (в) и d-ароматических соединений (г) на H-β

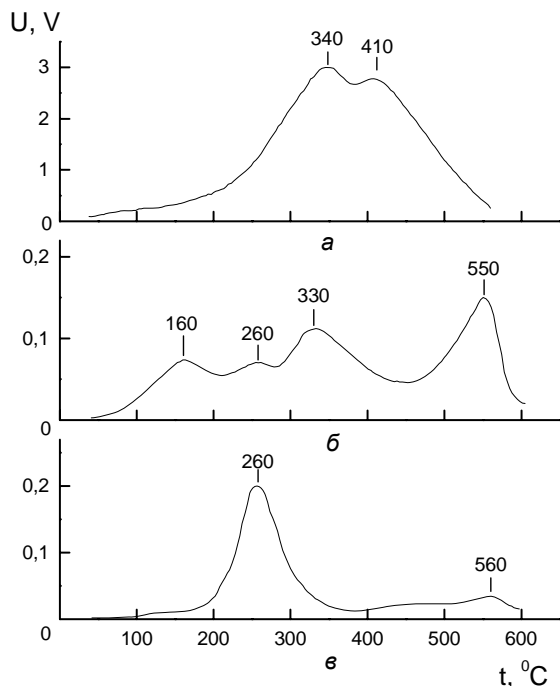


Рис. 4. ТПР-спектры выделения d-диметилового эфира (а), d-пропилена (б) и ароматических соединений (в) на HZSM-11

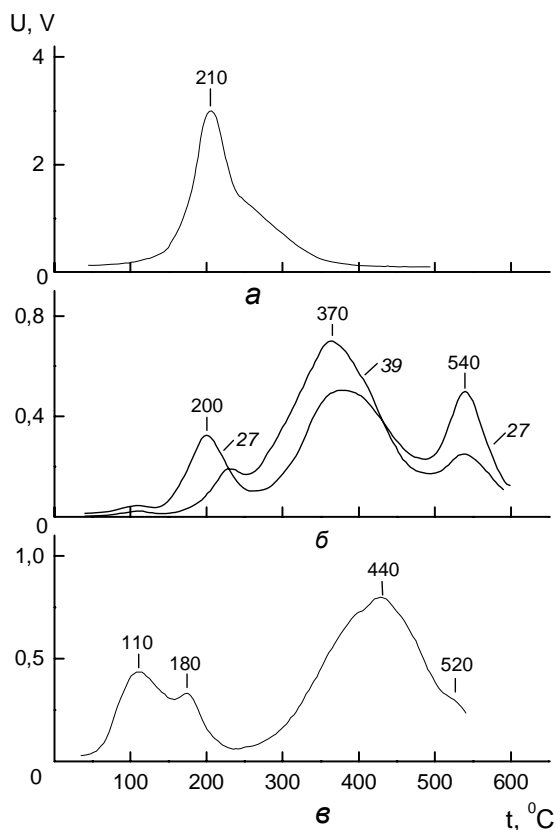
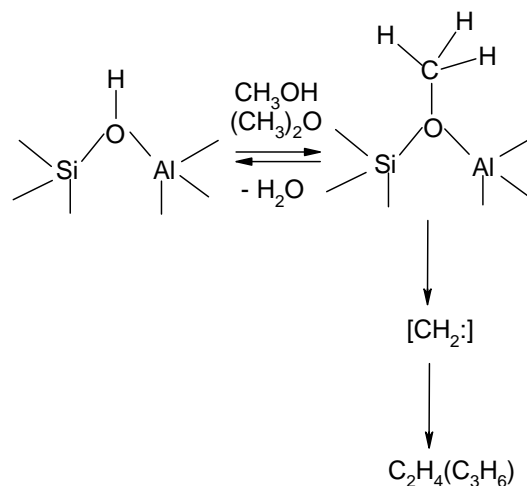


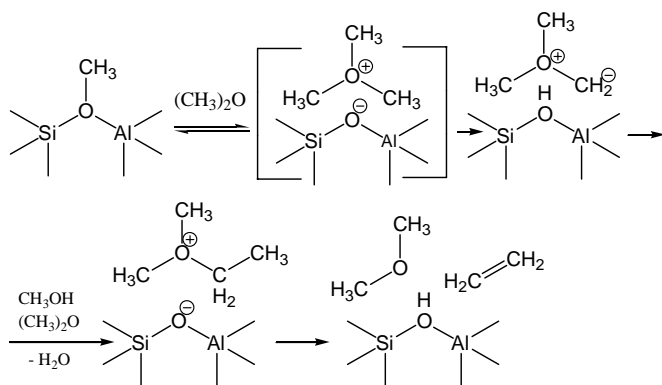
Рис. 5. ТПР-спектры образования диметилового эфира ( $m/e = 45$ ) (а), этилена ( $m/e = 27$ ) и пропилена ( $m/e = 39$ ) (б), толуола ( $m/e = 91$ ) (в) на H-MCM-22

Анализ полученных ТПР-спектров конверсии метанола и предлагаемых в литературе механизмов образования олефинов дает основание полагать, что в рамках единого механизма сложно объяснить возможность формирования первичных С–С-связей в таком широком (150–550 °С) температурном интервале. Наиболее очевидным является объяснение высокотемпературного образования олефинов (500–550 °С) через термодеструкцию привитых на В-центрах метоксильных групп с выделением промежуточных карбеноидных частиц  $\text{CH}_2^-$ , которые безактивационно конденсируются в олефины [3, 11]:



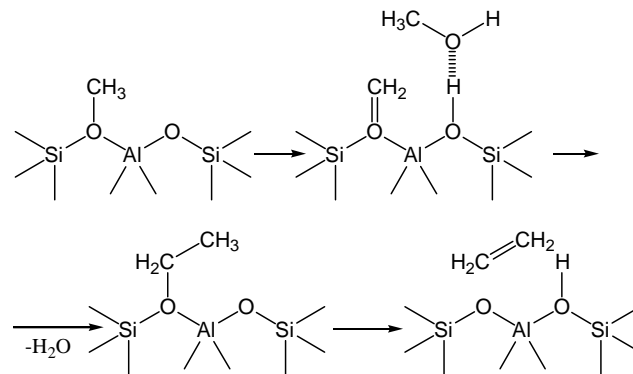
Этот механизм детально обсужден на примере ряда цеолитов в работе [16]. Деструкция привитых групп описывается реакцией первого порядка, что проявляется в асимметричной форме высокотемпературных пиков и требует значительных энергетических затрат ( $E_a = 204$  кДж/моль [16]). Таким образом, образование привитых метоксильных групп блокирует активные В-центры цеолитов и нежелательно для МТГ-процесса.

Наиболее характерное для цеолитов образование олефинов в области средних температур (300–400 °С) можно объяснить с позиций илидного или оксониевого механизма конверсии диметилового эфира [6]. Согласно этой схеме, вначале из молекулы диметилового эфира и с участием привитой метоксигруппы образуются триметилксониевые ионы  $(\text{CH}_3)_3\text{O}^+$ , которые трансформируются в метилендиметилксониевый илид  $(\text{CH}_3)_2\text{O}^+-\text{CH}_2^-$ , связанный с поверхностью. Последующее метилирование такого интермедиата метанолом или ДМЭ дает этилдиметилксониевые ионы, которые в результате  $\beta$ -элиминирования превращаются в этилен и ДМЭ:



Лимитирующей стадией является бимолекулярная реакция образования триметилкоксиониевых ионов, которая, в свою очередь, лимитируется концентрацией привитых метоксильных групп. Это подтверждается симметричной формой пиков выделения пропилена при этих температурах, соответствующей реакции второго порядка (рис. 3, 5, MCM-22 и  $\beta$ ). Рассчитанная из ТПР-спектров энергия активации этой реакции составляет  $125 \pm 12$  кДж/моль. Авторы работ [8, 17] также использовали гипотезу об образовании оксониевых ионов для трактовки собственных экспериментальных данных. Возможность существования указанных оксониевых и илидных структур как интермедиатов подтверждается квантово-химическими расчетами энергетики их образования [18].

Иного варианта илидного механизма придерживаются авторы работ [9, 12, 19]: образование илидной структуры предполагает отщепление протона от привитой метоксильной группы, т. е. без первичного образования триметилкоксиониевых ионов. Далее происходит хемосорбция второй молекулы метанола с возникновением привитой этоксильной группы, которая разлагается с выделением молекулы этилена, регенерируя при этом В-центр:



Образование пропилена предполагает дальнейшее присоединение метанола (или этилена) к  $\equiv\text{SiO}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Al}\equiv$  группам с последующим элиминированием возникающих  $\equiv\text{SiO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{Al}\equiv$  групп [9]. Вместе с тем при взаимодействии метанола с поверхностью H-ZSM-5 в ИК [7] и ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектрах отмечено [20] образование только привитых метоксильных групп. Следует признать, что пока не предложен механизм, альтернативный илидному, в рамках которого можно было бы трактовать превращение образовавшегося диметилового эфира, который не фиксируется в конечных продуктах конверсии метанола [3] в олефины.

Образование олефинов и ароматических соединений при низких температурах (150–250 °С) на цеолитах ZSM-5, мордените, ZSM-11,  $\beta$ , MCM-22 (рис. 1–5) не укладывается в принятую схему конверсии метанола на цеолитах: метанол – ДМЭ – олефины – ароматические углеводороды и изопарафины [3]. В частности, выделение олефинов при более низких температурах, чем ДМЭ, не согласуется с оксониевым механизмом, поскольку для генерирования триметилкоксиониевых ионов требуются молекулы ДМЭ [6].

Наиболее адекватным данному термодесорбционному эксперименту является предположение, что первичный продукт превращения метанола – этилен – образуется в результате синхронного взаимодействия двух молекул метанола с участием как кислотных, так и основных центров поверхности цеолита. Впервые предположение о концертном бимолекулярном взаимодействии адсорбированных молекул метанола или диметилового эфира было высказано авторами работы [3]. Мы провели квантово-химическое моделирование процессов образования привитых метокси-групп, ди-

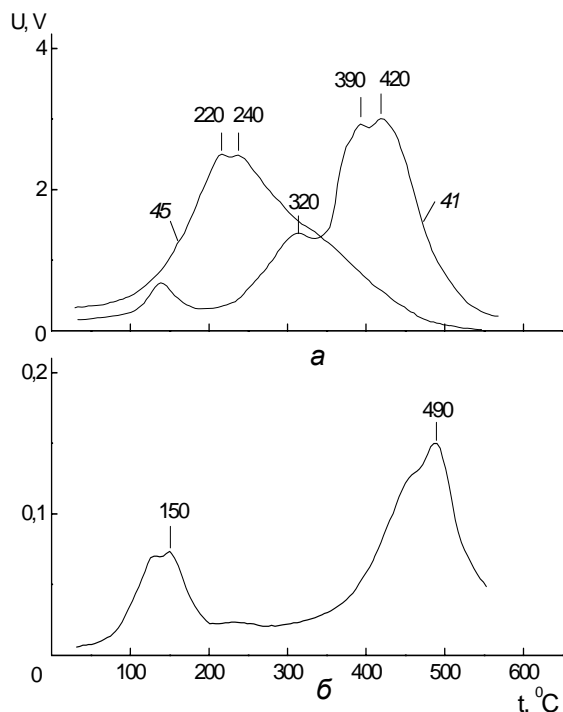


Рис. 6. ТПР-спектры образования диметилового эфира ( $m/e = 45$ ) и пропилена ( $m/e = 41$ ) (а), толуола (б,  $m/e = 91$ ) на H-Y

метилового эфира и этилена на кластерных моделях поверхности цеолита. Согласно расчетам, энтальпия эндотермического образования привитых метокси-групп составляет 9 кДж/моль, энергия активации реакции – 59 кДж/моль. Эти величины несколько меньше, чем полученные в результате неэмпирических расчетов [12]. Если предположить, что две молекулы метанола могут образовывать водородные связи – одна с мостиковой ОН-группой, а вторая с соседним атомом кислорода, то при сближении метильной группы с атомом кислорода другой молекулы возможно образование молекул ДМЭ и воды:

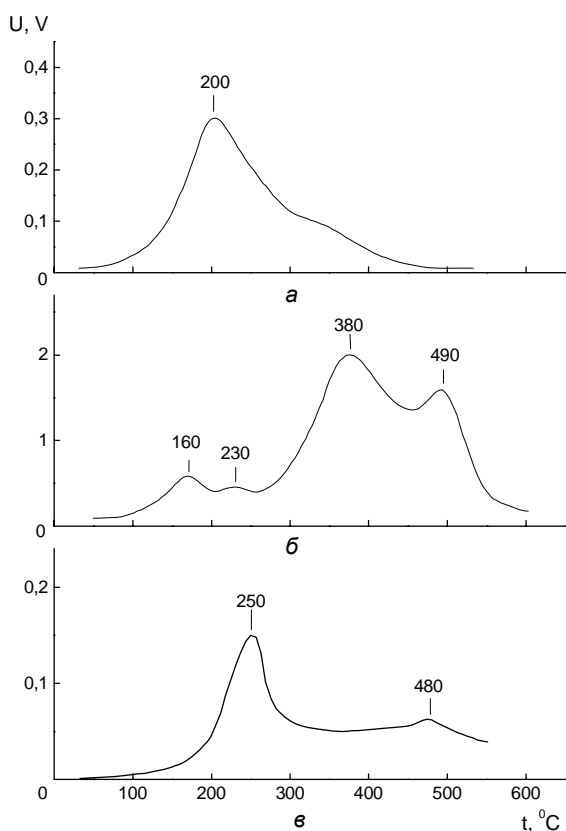
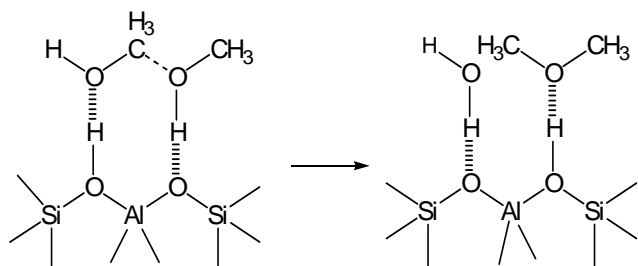


Рис. 7. ТПР-спектры выделения диметилового эфира ( $m/e = 45$ ) (а), d-пропилена ( $m/e = 46$ ) (б) и толуола ( $m/e = 91$ ) (в) на цеолите H-L

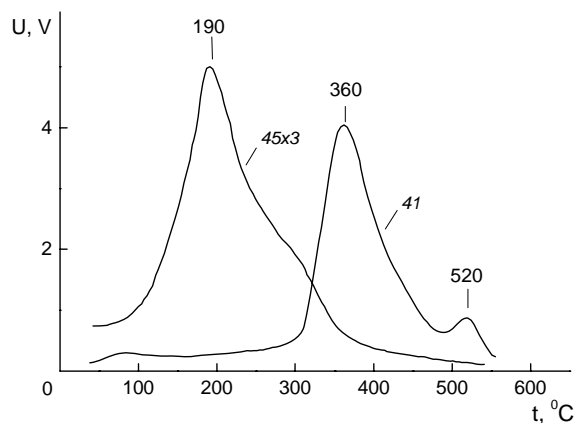
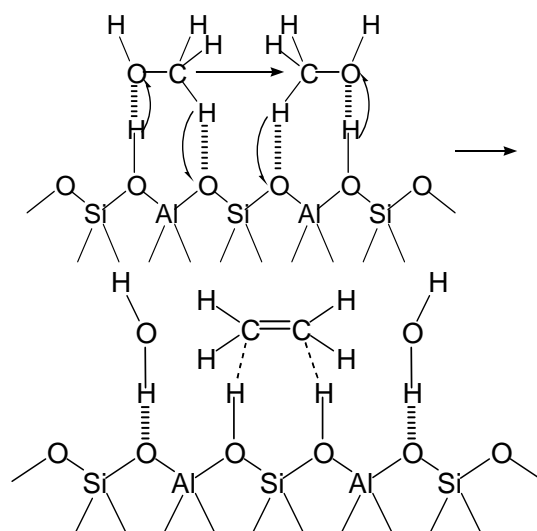


Рис. 8. ТПР-спектры выделения диметилового эфира ( $m/e = 45$ ) и пропилена ( $m/e = 41$ ) на эрионите

Согласно нашим данным, энтальпия этой реакции составляет 6 кДж/моль, а энергия активации – 282 кДж/моль. Такая реакция должна сопровождаться инверсией метильной группы, что обуславливает высокий энергетический барьер.

Предложенная в работе [3] схема, которая по сути предполагает алкилирование диметилового эфира метанолом, как показали наши расчеты, не реализуется.

При адсорбции двух молекул метанола на соседних мостиковых ОН-группах, разделенных, согласно правилу Ловенштейна, кремнекислородным тетраэдром, возможно сближение метильных групп с одновременным удлинением связей С–О и перемещением атомов водорода, что может привести к образованию молекулы этилена и двух молекул воды:



Рассчитанное значение энтальпии этого экзотермического процесса составляет -33 кДж/моль, а энергия активации – 126 кДж/моль. Симметричная форма низкотемпературного выделения этилена на ZSM-5 (рис. 1) подтверждает бимолекулярность этой реакции. Таким образом, предложенный синхронный механизм позволяет объяснить кинетически более выгодное образование этилена по сравнению с образованием диметилового эфира, наблюдаемое при конверсии метанола на некоторых цеолитах. Эта схема может также объяснить образование этилена при средних температурах. Самостоятельный интерес представляет выяснение механизма конденсации образовавшихся олефинов в ароматические соединения с выделением водорода, который, в свою очередь, гидрирует олефины в изопарафины.

### Заключение

Полученные ТПР-спектры продуктов конверсии метанола на различных цеолитах указывают на три температурных интервала образования олефинов. При низких температурах (150–250 °С) возникновение этилена возможно по синхронному механизму с участием молекул метанола и кислотно-основных центров цеолита, при 300–400 °С определяющим является илидный механизм превращения диметилового эфира в олефины, при высоких температурах (500–550 °С) образование олефинов и ароматических соединений связано с термодеструкцией привитых метоксильных групп с выделением высокорекреационных карбениевых частиц.

### Литература

1. Tanabe K., Holderich W.F., *Appl. Catal. A:General* 1999, **181**, 399.
2. Танабе К., *Катализаторы и каталитические процессы*, Москва, Мир, 1993.
3. Chang C.D., Silvestri A.J., *J. Catal.*, 1977, **47** (2), 249.

4. Dejaifve P., Vedrine J.C., Bolis V., Derouane E.G., *J. Catal.*, 1980, **63** (2), 331.
5. Ионе К.Г., *Полифункциональный катализ на цеолитах*, Новосибирск, Наука, 1982.
6. Olah G.A., Doggweiler H., Felberg J.D. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, **106** (7), 2143.
7. Novakova J., Kubelkova L., Dolejssek Z., *J. Catal.*, 1987, **108**, 208.
8. Прилипко А.И., Тельбиз Г.М., Ильин В.Г. и др., *Докл. АН УССР, Сер. Б*, 1989, (3), 55.
9. Hutchings G.J., Johnston P., Lee D.F. et al., *J. Catal.*, 1994, **147** (1), 177.
10. Jayamurthy M., Vasudevan S., *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 1995, **99** (12), 1521.
11. Kolboe S., Dahl I.M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1995, **94**, 427.
12. Hutchings G.J., Watson G.W., Willock D.J., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, **29** (1/2), 67.
13. Пат. України № 20050; МКВ С 01 39/36. Спосіб одержання цеоліту ZSM-5 / В.В. Брей, К.М. Хоменко, І.Ф. Миронюк, А.А. Чуйко. – № 94107366; Заявл. 27.10.94. Опубл. 06. 09. 99; 21. 148 . Пат. України № 17446. МКВ С01В.
14. Stewart J.J.P., *J. Computer-Aided Molec. Design.*, 1990, 4, 1.
15. Sauer J., Zahradnik R., *Int.J.Quantum Chem.* 1984, **26** (5), 793.
16. Брей В.В., А.В.Бричка, А.М.Нестеренко, А.А. Чуйко, *Химия, физика и технология поверхности*, 1997, вып. 2, 42.
17. Forester T.R., Howe R.F., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1987, **109** (17), 5076.
18. Лобанов В.В., Горлов Ю.И., Чуйко А.А. и др., *Роль электростатических взаимодействий в адсорбции на поверхности твердых оксидов*, Киев, ТОО "ВЕК+", 1999.
19. Чувылкин Н. Д., Ходаков А. Ю., Корсунов В.А., Казанский В.Б., *Кинетика и катализ*, 1988, **29** (1), 94.
20. Bosacek V., *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 10732.

Поступила в редакцию 20 мая 2002 г.

## **Вивчення механізму конверсії метанолу у вуглеводні на цеолітах методом десорбційної мас-спектрометрії**

*В.В. Брей, А.Г. Гребенюк, А.В. Бричка*

*Інститут хімії поверхні НАН України,  
Україна, 03164, Київ, пр. Генерала Наумова, 1; факс: (044) 424-35-67*

Методом десорбційної мас-спектрометрії вивчено конверсію метанолу у вуглеводні на восьми цеолітах. На основі аналізу одержаних спектрів термопрограмованих реакцій продуктів конверсії – диметилового ефіру, пропілену та ароматичних сполук, а також із залученням літературних даних і власних квантово-хімічних розрахунків запропоновано пояснення утворення олефінів в області температур 150–550 °С. При 150–250 °С формування первинних С–С-зв'язків можливе за синхронним механізмом за участю молекул метанолу і кислотно-основних центрів цеоліту, при 300–400 °С визначальним є ілідний механізм перетворення диметилового ефіру в олефіни, при 500–550 °С термодеструкція прищеплених метоксильних груп з виділенням карбенієвих частинок призводить до утворення олефінів та ароматичних сполук.

## **Study of methanol to hydrocarbons conversion mechanism on zeolites by desorption mass-spectrometry method**

*V.V. Brei, A.G. Grebenyuk, A.V. Brichka*

*Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
17, General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, Fax: (044) 424-35-67*

A conversion of methanol to hydrocarbons over the zeolites has been studied by desorption mass-spectrometry method. Basing on the analysis of TPR spectra obtained for conversion products – dimethyl ether, propene, and aromatics, taking into account literature data and own quantum chemical calculations, an explanation has been proposed of olefine formation within the temperature region of 150–550 °C. At 150–250 °C a formation of primary C-C bonds is probable due to synchronic mechanism with participating of methanol molecules and zeolite acid-base sites, at 300–400 °C an ylide mechanism of dimethyl ether to olefines transformation is governing one, at 500–550 °C a thermodestruction of grafted methoxy groups followed by elimination of carbenium particles results in formation of olefines and aromatic compounds.