

Механизм конверсии метанола на цеолитах с участием хемосорбированных метоксигрупп

В. В. Брей, А. В. Бричка, А. М. Нестеренко, А. А. Чуйко

Институт химии поверхности НАН Украины
Украина, 252022, Киев, просп. Науки, 31

Методом десорбционной масс-спектрометрии изучена конверсия метанола в углеводороды на цеолитах ZSM-5 и мордените. На основании анализа ТПР спектров углеводородов предложен механизм образования первичных С—С связей, который заключается в элиминировании привитых метоксильных групп до метилена с дальнейшей его полимеризацией в олефины.

Конверсия метанола в углеводороды на HZSM-5 и других цеолитах является одним из интенсивно изучаемых процессов в гетерогенном катализе [1—8]. Поскольку этот процесс представляет собой совокупность реакций (олигомеризации, изомеризации, алкилирования, перераспределения водорода), которые приводят к широкому набору продуктов (олефины, парафины, ароматические соединения), то он может рассматриваться как модельный в гетерогенном кислотно-основном катализе. С применением методов масс-спектрометрии, хроматографии, ИК и ЯМР спектроскопии установлено, что вначале метанол превращается в диметилвый эфир, и затем спирт и эфир конверсируют в углеводороды [1—3]. Однако механизм реакций образования первичных С—С связей и природа интермедиатов остаются предметом дискуссии на протяжении 20 лет после публикации данных Чанг и Сильвестри [1]. В последние годы получены данные по участию в образовании С—С связей хемосорбированных на бренстедовских центрах цеолита метоксильных групп [5—8]. Предложенные в литературе схемы получения первичных продуктов конверсии — этилена и пропилена — предполагают образование в качестве промежуточных соединений карбениевых [2, 7] или оксониевых ионов [4], либо карбена CH_2 [1, 8]. При этом предполагается, что метилен может выделяться при дегидратации молекул метанола [1]. В данной работе представлены полученные методом десорбционной

масс-спектрометрии данные по конверсии метанола на цеолитах H-ZSM-5 и H-мордените и предложен механизм образования первичных С—С связей с участием привитых метоксигрупп.

Исследовались образцы H-ZSM-5 ($\text{Si/Al} = 14$ и 34) и H-морденита ($\text{Si/Al} = 6,2$), полученные по стандартным методикам [9]. Термодесорбционный эксперимент заключался в вакуумировании образцов при 450°C , адсорбции метанола при $30\text{—}40^\circ\text{C}$ с последующим выдерживанием образцов при 130°C в течение 15 мин, повторном вакуумировании цеолитов при $130\text{—}30^\circ\text{C}$ и масс-спектрометрической регистрации продуктов реакции при линейном повышении температуры образца (ТПР спектры). Для надежной идентификации продуктов наряду с CH_3OH использовались дейтерозамещенные формы метанола CD_3OD и CD_3OH .

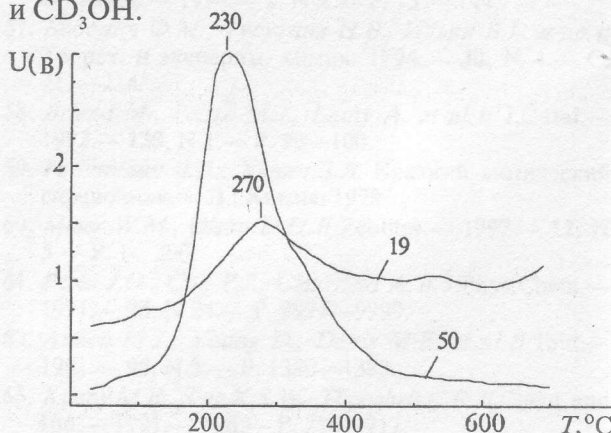


Рис. 1. ТПР спектры CD_3OCD_3 (50 а.е.м.) и HDO (19 а.е.м.) для HZSM-5 после адсорбции CD_3OD .

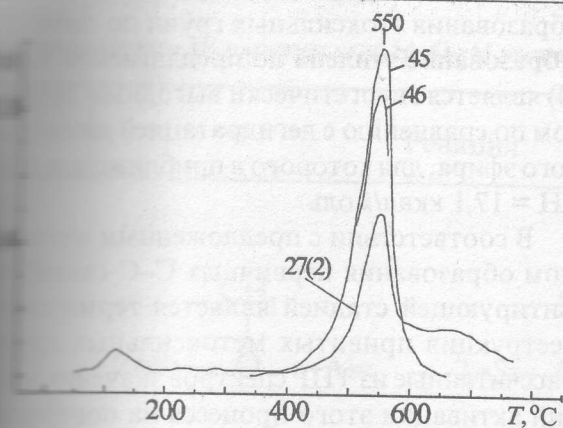


Рис. 2. ТПР спектры этилена ($C_2H_5^+$, 27 а.е.м.) и пропилена ($C_3D_3^+$, 46 а.е.м. и $C_3D_4H^+$, 45 а.е.м.) для HZSM-5 после десорбции метанола ($b=10$ К/мин).

В ТПР спектрах продуктов конверсии метанола на H-ZSM-5 четко различаются две температурные области: при 200–300 °C наблюдаются широкие пики выделения диметилового эфира и воды (рис. 1), а при 500–600 °C — узкие пики, соответствующие образованию углеводородов (рис. 2). Было зарегистрировано образование пропилена, этилена, бутилена, пропана, бензола и толуола.

Следует отметить, что выделение углеводородов характеризуется одинаковой температурой максимальной скорости их образования $T_m = 550$ °C (рис. 2, 3). Повышение содержания ионов алюминия в решетке пентасила

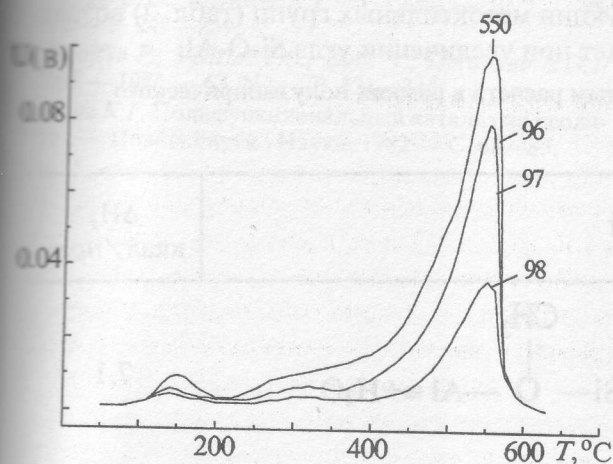


Рис. 3. ТПР спектры толуола ($C_7D_7^+$, 98 а.е.м., $C_7D_6H^+$, 97 а.е.м., $C_7D_5H_2^+$, 96 а.е.м.) для HZSM-5.

(Si/Al = 14) не приводит к сдвигу T_m углеводородных пиков.

Сильное низкотемпературное смещение максимумов выделения углеводородов наблюдалось в случае H-морденита ($T_m = 360$ °C), тогда как пик выделения диметилового эфира смещался незначительно (рис. 4). Следует

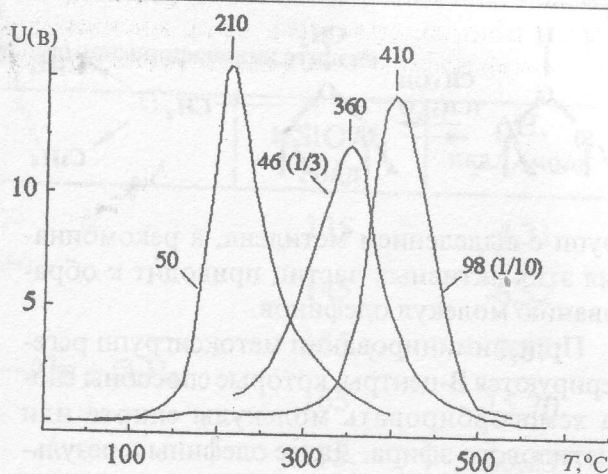
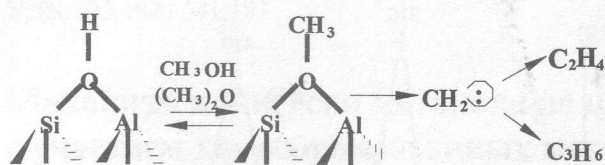


Рис. 4. Температурная зависимость выделения диметилового эфира ($CD_3OCD_3^+$, 50 а.е.м.), пропилена ($C_3D_3^+$, 46 а.е.м.) и толуола ($C_7D_7^+$, 98 а.е.м.) из предварительно адсорбированного CD_3OD на H-мордените.

отметить значительное снижение интенсивности углеводородных пиков, как для H-ZSM-5, так и H-морденита в тех случаях, когда не проводилась предварительная хемосорбция метанола при 130 °C, что указывает на участие привитых метоксигрупп в процессе образования C–C связей.

Описанный в литературе [7] механизм образования первичных C–C-связей с участием хемосорбированных метоксигрупп и последующим образованием карбениевых ионов предполагает присоединение к ним молекул метанола с образованием $\equiv SiO(C_2H_5)Al\equiv$ групп, β -элиминирование которых приводит к выделению этилена. Образование пропилена предполагает дальнейшее присоединение метанола (или этилена) к $\equiv SiO(C_2H_5)Al\equiv$ группам с последующим элиминированием образующихся пропоксигрупп. Очевидно, что в таком случае для объяснения совпадения максимумов выделения этилена и пропилена следует предположить близкую термическую устойчивость привитых этоксильных и пропоксильных групп. Однако в случае адсорбции этанола на H-ZSM-5 образование этилена вследствие элиминирования привитых этоксигрупп наблюдается в ТПР спектрах при 320 °C. Следует также отметить, что при взаимодействии метанола с поверхностью H-ZSM-5 в ИК [5] и ЯМР ^{13}C спектрах [10] наблюдалось образование только привитых метоксильных групп.

Адекватным данному эксперименту является предположение, что лимитирующей стадией образования первичных C–C связей является термическая деструкция $\equiv SiO(CH_3)Al\equiv$



групп с выделением метилена, а рекомбинация этих активных частиц приводит к образованию молекул олефинов.

При элиминировании метоксигрупп регенерируются В-центры, которые способны снова хемосорбировать молекулы спирта или диэтилового эфира. Далее олефины в результате реакций олигомеризации и перераспределения водорода превращаются в ароматические соединения и парафины.

С целью качественной интерпретации экспериментальных данных были выполнены квантовохимические расчеты ряда модельных систем на основе восьмичленных циклов $X-O-Si(OH)_2-O-Si(OH)_2-O-Si(OH)_2-O-Al(OH)_2$, где $X-H$ или CH_3 . Результаты расчетов тепловых эффектов ряда реакций в рамках полуэмпирического метода AM1 [11] по программе MOPACK [12] приведены в табл. 1, 2. Отметим, что хемосорбция метанола на В-центрах с образованием привитых метоксигрупп по схеме (1) характеризуется меньшим эндотермическим эффектом по сравнению с хемосорбцией диметилового эфира (реакция (2)) и реакцией

образования этоксильных групп по схеме (3). Образование этилена по предлагаемой схеме (4) является энергетически выгодным процессом по сравнению с дегидратацией диметилового эфира, для которого в приближении AM1 $\Delta H = 17,1$ ккал/моль.

В соответствии с предложенным механизмом образования первичных С-С связей лимитирующей стадией является термическая деструкция привитых метоксильных групп. Рассчитанные из ТПР спектров значения энергий активации этого процесса на поверхности H-ZSM-5 и H-морденита составляют соответственно 49 и 27 ккал/моль. Различная термическая устойчивость метоксигрупп на поверхности этих цеолитов может быть связана с различием углов Si-O-Al в брэнстедовских центрах. Так, известно [13], что угол Si-O-Al является одним из факторов, определяющих кислотность В-центров цеолитов. Именно при увеличении этого угла уменьшается энергия депротонирования мостиковой OH группы, что согласуется с тем, что морденит характеризуется наибольшей кислотностью в ряду цеолитов и, соответственно, более широким диапазоном углов Si-O-Al (143–180°) по сравнению с ZSM-5 (137–177°) и H-Y-фожазитом (138–147°) [13]. Проведенные расчеты показывают, что тепловой эффект реакции деструкции метоксильных групп (табл. 2) возрастает при увеличении угла Si-O-Al.

Таблица 1

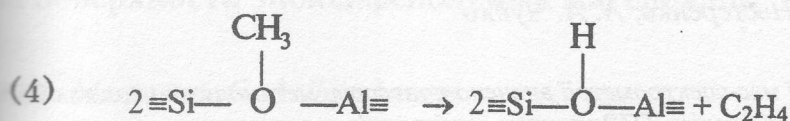
Энтальпии некоторых элементарных процессов по данным расчета в рамках полуэмпирического метода AM1

	Реакция	ΔH , ккал/моль
(1)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv \end{array} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv \end{array} + \text{H}_2\text{O}$	7,1
(2)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv \end{array} + \text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv \end{array} + \text{CH}_3\text{OH}$	14,3
(3)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv \end{array} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv \end{array} + \text{H}_2\text{O}$	34,3

Таблица 2

Влияние величины валентного угла Si—O—Al на энтальпию элиминирования этилена

Реакция		$\angle \text{SiOAl}$, град	ΔH , ккал/моль
		135	-4,31
		145	-6,52
		155	-9,87
		165	-15,70
		175	-26,23



Таким образом, полученные данные дают основание полагать, что превращение метанола в углеводороды на кислых формах цеолитов включает стадии хемосорбции метанола и элиминирование привитых метоксигрупп с выделением промежуточных карбениевых частиц CH_2^+ , рекомбинация которых приводит к образованию олефинов. На мордените образование олефинов наблюдается при более низких температурах по сравнению с пентасиллом, что объясняется большей кислотностью мостиковых OH групп.

Литература

1. Chang C.D., Silvestri A.I. // J. Catal.— 1977.— 47, N2.— P. 249—259.
2. Dejaifve P., Vedrine J.C., Bolis V., Derouane E.G. // Ibid.— 1980.— 63, N2.— P. 331—345.
3. Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах.— Новосибирск: Наука, 1982.— С. 68—85.
4. Olah G.A., Doggweiler H., Felberg J.D. et al. // J. Amer. Chem. Soc.— 1984.— 106, N 7.— P. 2143—2149.
5. Novakova J., Kubelkova L., Dolejssek Z. // J. Catal.— 1987.— 108, N 2.— P. 208—213.
6. Anderson M.W., Klinowski J. // J. Amer. Chem. Soc.— 1990.— 112, N 1.— P. 10—16.
7. Hutchings G.J., Johnson P., Lee D.F. // J. Catal.— 1994.— 147, N1.— P. 177—185.
8. Kolboe S., Dahl I.M. // Stud. Surf. Sci. Catal.— 1995.— 94.— P. 427—434.
9. Барпер Р.М. Гидротермальная химия цеолитов.— М.: Мир, 1985.— 420 с.
10. Bosacek V. // J. Phys. Chem.— 1993.— 97, N41.— P. 10732—10737.
11. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. // J. Amer. Chem. Soc.— 1985.— 107, N 8.— P. 3902—3909.
12. Кларк Т. Компьютерная химия: Практическое руководство по расчетам структуры и энергии молекул.— М.: Мир, 1990.— 338 с.
13. Corma A. // Chem. Rev.— 1995.— 95, N3.— P. 559—614.

Получено 11.03.97

Механізм конверсії метанолу на цеолітах за участю хемосорбованих метоксігруп

В. В. Брей, А. В. Бричка, А. М. Нестеренко, А. А. Чуйко

Методом десорбційної мас-спектрометрії вивчено конверсію метанолу на цеолітах ZSM-5 та морденіті. На підставі аналізу ТПР спектрів вуглеводнів запропоновано механізм утворення первинних С-С зв'язків, який полягає в елімінаванні прищеплених метоксигруп до метилену з подальшою його полімеризацією у олефіни.

Mechanism of Methanole Conversion on Zeolites with Chemisorbed Methoxy Groups

V. V. Brei, A. V. Brichka, A. M. Nesterenko, A. A. Chuiko

The method of thermoprogrammed desorption mass-spectrometry was used for study of methanol to hydrocarbons' conversion on ZSM-5 and mordenite. On the basis of obtained TPRS spectra a mechanism for formation of primary C-C bonds, that assumes the elimination of chemisorbed methoxy groups the methylene was proposed. The methylene formed is supposed to polymerise thus forming olefins.