Слепнева Ирина Николаевна. ИК-спектроскопия цеолитов и поверхностных соединений алкиларенов на цеолитсодержащих катализаторах : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.04.- Иркутск, 2003.- 165 с.: ил. РГБ ОД, 61 03-2/550-1

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ

ИРКУТСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи СЛЕПНЕВА ИРИНА НИКОЛАЕВНА

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ЦЕОЛИТОВ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛКИЛАРЕНОВ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

02.00,04 - физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители: засл. деятель науки и техники РФ, Д.Х.Н., профессор Ф.К.Шмидт, К.Х.Н., с.н.с. К.П. Жданова.

Иркутск - 2003

***G^***

**2** СОДЕРЖАНИЕ.

ВВЕДЕНИЕ 4

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

1.1. ИК-спектроскопия структуры и кислотных свойств природных цеолитов. Адсорбционные

и каталитические свойства природных цеолитов 7

1.1.1. Структура и кислотные свойства природных

цеолитов 7

1.1.2. Адсорбционные свойства природных цеолитов 15

1.1.3. Каталитические свойства природных цеолитов 17

1.2. ИК-спектроскопия структуры и кислотных свойств синтетических высококремнеземных

цеолитов типа ZSM 19

1.2.1. Структура цеолитов ZSM 19

1.2.2. Кислотные свойства цеолитов ZSM 22

1.3. ИК-спектроскопия поверхностных соединений

алкиларенов на высококремнеземных цеолитах

THnaZSM 31

1.3.1. Каталитическая активность цеолитов ZSM

в превращении алкиларенов 32

1.3.2. Промежуточные соединения алкиларенов

на цеолитных катализаторах 33

1.3.3. Механизмы диспропорционирования и изомеризации

алкиларенов. Структура интермедиатов 42

ГЛАВА П. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 51

2.1. Характеристика цеолитов и цеолитсодержащих

катализаторов 51

2.2. Исследование структуры, кислотных, адсорбционных свойств цеолитов и цеолитных катализаторов 55

**3**

2.2.1. Методика получения ИК-спектров 57

2.2.2, Изучение адсорбции вакуумным манометрическим методом 61

2,3. Каталитические исследования 63

ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ 66

3.1. ИК-спектроскопическое изучение свойств природных цеолитов 66

3.1.1. Исследование кристаллической структуры 66

3.1.2. Исследование кислотных свойств 70

3.2. Исследование адсорбционных свойств 74

3.3. ИК-спектроскопическое изучение свойств синтетических цеолитов ЦВМ 81

3.3.1, Исследование кристаллической структуры 81

3.3.2, Исследование кислотных свойств по адсорбции пиридина

и аммиака 87

3.3.3, Активные центры цеолитных катализаторов 95

3.4. Исследование поверхностных соединений алкиларенов

на НЦВМ и НЦВМ-уАЬОз 98

3.4.1, Поверхностные соединения алкиларенов на НЦВМ 98

3.4.2. Поверхностные соединения алкиларенов наНЦВМ-^АЬОз 112

3.5. Каталитическая активность природных, синтетических цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов 136

ВЫВОДЫ 143

ЛИТЕРАТУРА 145

**4**

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время доля каталитических процессов в химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности достигает 90%. Ежегодно появляется хотя бы один новый каталитический процесс. С использованием катализаторов получают -25% валового продукта в мире. Для нефтепереработки используется 25% всех производимых катализаторов, в химической промышленности - 42%, для очистки газов - 33% [1].

Особая роль в нефтехимическом катализе принадлежит синтетическим высококремнеземным цеолитам. На их основе созданы эффективные катализаторы крекинга парафинов, изомеризации ксилолов и циклоолигомеризации низших алканов и алкенов, превращения метанола в жидкие углеводороды, получения бензиновых фракций из СО и Нг и т.д. Из последних разработок можно отметить катализаторы Ва-К-цеолит L фирмы «Шеврон» и Ga-ZSM-5 компании иОР, используемые для получения фракции бензол-толуол-ксилолы. Цеолитные катализаторы фирмы «Mobil» применяются для деалки-лирования ароматических углеводородов. Получены эффективные катализаторы на основе природных цеолитов и их синтетических аналогов. Фирма «Shell» предложила Pt-клиноптилолит для дегидроциклизации н-гексана и Pt-морденит для получения бензина из метанола. Перспективным является использование в превращениях ароматических углеводородов композиций синтетических и природных цеолитов, не включающих в свой состав дорогостоящих благородных металлов. Цеолиты широко используются в самой современной отрасли - экологическом катализе. Катализатор Cu-ZSM-5 весьма эффективен для очистки выхлопных газов дизельных двигателей от углеводородов и NOx- Высокой стабильностью по отношению к SO2 и парам воды обладает катализатор Fe-ZSM-5 [2].

Потенциальные возможности цеолитов как компонентов катализаторов далеко не исчерпаны. С помощью цеолитных катализаторов могут быть ре-

**5** шены многие экологические проблемы, осугцествлены нетрадиционные синтезы и процессы.

В Прибайкалье разведаны большие запасы природных цеолитов - кли-ноптилолита и шабазита (Холинское месторождение). В Ангарской нефтехимической компании производятся синтетические высококремнеземные цеолиты ЦВМ - аналоги зарубежных образцов серии ZSM-5,

Постановка настоящего исследования связана с необходимостью детального изучения свойств природных и синтетических цеолитов в силу их неоднородности, обусловленной у природных цеолитов особенностями происхождения, а у синтетических - условиями синтеза. Исследование промежуточных поверхностных соединений алкилароматики на высококремнеземных цеолитах в реакции диспропорционирования вызвано необходимостью уточнения механизма этой реакции и условий образования различных интермедиатов, что будет способствовать совершенствованию применяемых катализаторов и каталитических процессов.

Целью настоящей работы было исследование структуры и активных центров природных цеолитов Холинского месторождения и синтетических цеолитов ЦВМ производства АНХК, а также изучение поверхностных соединений, образующихся в процессе диспропорционирования алкилбензолов на катализаторах, содержащих цеолиты ЦВМ.

Поставленная цель включала решение следующих основных задач:

•Изучение влияния на структуру шабазита и клиноптилолита термических и химических обработок; исследование кислотных центров указанных цеолитов по адсорбции NH3; определение адсорбционных характеристик клиноптилолита вакуумным манометрическим методом.

•Исследование формирования кристаллической структуры цеолитов ЦВМ в процессе синтеза из исходного геля и определение примесных

**6**

фаз в готовых образцах; исследование кислотных центров цеолитов ЦВМ по адсорбции NH3 и пиридина.

•Изучение образования поверхностных соединений алкиларенов и их превращений при различных температурах на окисленной и обработанной водородом поверхности цеолита НЦВМ и его смесях с у-АЬОз.

Для решения поставленных задач был использован метод инфракрасной спектроскопии. Он является одним из самых информативных оптических методов исследования твердых тел, а в случае цеолитов - одним из самых универсальных, так как позволяет непосредственно фиксировать колебания элементов структуры и поверхностных групп атомов, а также наблюдать изменение химических связей в процессе адсорбции реагентов.

ВЫВОДЫ.

1. Методом ИК-спектроскопии изучены структура и кислотные свойства природных цеолитов клиноптилолита и шабазита Холинского месторождения Прибайкалья и синтетических высококремнеземных цеолитов ЦВМ; в широком спектральном диапазоне проведено систематическое исследование адсорбционных свойств высококремнеземных цеолитов ЦВМ и катализаторов НЦВМ-у-А^Оз в процессе взаимодействия с толуолом, этил-бензолом и возможными продуктами их диспропорционирования: бензолом, пара- и мета-ксилолами, дифенилметаном.

2. Сопоставлением спектральных данных показано, что при взаимодействии алкиларенов с окисленной поверхностью высококремнеземного цеолита при 25°С происходит образование тг-комплекса, а при 300-350°С -промежуточного поверхностного соединения типа алкилдифенилметанового иона, разлагающегося с выделением продуктов диспропорционирования. Установлено, что присутствие свободного кислорода в газовой фазе ведет к образованию тупиковых оксигенатов. Предварительная же тренировка высококремнеземного цеолита в водороде понижает температуру образования продуктов превращения алкиларенов с 400-500 до 200-250°С.

3. Показано, что при взаимодействии алкиларенов с поверхностью НЦВМ-^-А120з при 350-400°С в условиях закрытой системы происходит стабилизация алкилдифенилметанового интермедиата в виде оксониевого иона с участием кислородных и протонных центров каталитической поверхности без образования продуктов диспропорционирования. Предложена структура данного поверхностного соединения.

4. Установлено, что при формировании высококремнеземного цеолита из исходного геля образование стабильных кристаллических нецеолитных примесей начинается после завершения построения цеолитной решетки.

144 5.Показана неоднородность состава (наличие или отсутствие примесных фаз) цеолитов ЦВМ с разной степенью кристалличности при неизменности структуры. Для низкокристаллических цеолитов не обнаружена связь кислотности и каталитической активности со степенью кристалличности. Активными являются низкокристаллические образцы, не содержащие примесных нецеолитных фаз. Показана симбатная зависимость активности цеолитов ЦВМ от их кислотности в диспропорционировании этилбензола.

6. Спектрально показана низкая термо- и химическая устойчивость прибайкальского клиноптилолита по сравнению с шабазитом и клиноптило-литами других месторождений. Показано наличие примесных высокотемпературных цеолитных фаз в шабазите и отсутствие подобных фаз в клинопти-лолите. Определено наличие В-центров на катионных формах прибайкальских клиноптилолита и шабазита. Установлено, что композиции клинопти-лолит(шабазит)-НЦВМ-А120з содержат меньшее количество сильных В-центров, чем чистый НЦВМ, но большее, чем исходный природный цеолит.

7. Вакуумным волюмометрическим методом установлена высокая активность прибайкальского клиноптилолита в адсорбции СО и практически одинаковая адсорбционная способность по N2 и Ог при 22-100°С.

8. Установлено увеличение конверсии алкилбензолов, а также селективности по ксилолам в диспропорционировании этилбензола и толуола на образцах, содержащих 30-90% НЦВМ по сравнению с чистым НЦВМ. Показано увеличение конверсии ксилолов на композициях природный цеолит-НЦВМ-^-ЛЬОз по сравнению с чистыми природными цеолитами. Установлено, что селективность реакции на композициях, включающих природные цеолиты, выше, чем на образце 2ОНЦВМ-8ОА12О3 и сопоставима с селективностью реакции на НЦВМ.