Матус Екатерина Владимировна. Синтез и исследование Mo/ZSM-5 катализаторов дегидроароматизации метана : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.15 / Матус Екатерина Владимировна; [Место защиты: Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН].- Новосибирск, 2007.- 158 с.: ил. РГБ ОД, 61 07-2/639

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНШ

Институт катализа им, Г.К.Борескова

На нравах рукописи

МАТУС Екатерина Владимировна

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Mo/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРОВ**

**ДЕГИДРО АРОМАТИЗАЦИИ МЕТАНА**

02.00.15-катализ

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

Доктор химических наук Исмагилов З.Р.

Кандидат химических наук Цикоза Л.Т.

Новосибирск-2007

**Содержание**

**Введение 4**

**Глава 1. Литературный обзор 6**

1.1. Каталитические реакции получения химических продуктов из метана 6

1.2. Активность Mo/ZSM-5 катализаторов в реакции дегидроароматизации метана.. 11

1.2.1. Влияние способа синтеза Mo/ZSM-5 катализаторов на их активность 11

1.2.2. Влияние содержания молибдена на активность Mo/ZSM-5 катализаторов 16

1.2.3. Влияние физико-химических свойств цеолита на активность Мо-цеолитных

катализаторов 17

1.2.4. Влияние этана в составе реакционной смеси на активность Mo/ZSM-5

катализаторов 21

1.3. Физико-химические свойства Mo/ZSM-5 катализаторов 22

1.3.1.Состоянне молибдена в Mo/ZSM-5 катализаторах 22

1.3.2. Состояние цеолитной матрицы в Mo/ZSM-5 катализаторах 26

1.3.3. Природа углеродистых отложений 28

1.4. Механизм реакции дегидроароматизации метана в присутствии Mo/ZSM-5

катализаторов 31

1.4.1. Природа активных центров 31

1.4.2. Причины дезактивации и методы регенерации Mo/ZSM-5 катализаторов 33

1.4.3. Пути усовершенствования процесса дегидроароматизации метана 36

Заключение 40

**Глава 2. Экспериментальная часть 43**

2.1. Методика получения Mo/ZSM-5 катализаторов 43

2.2. Методика исследования активности Mo/ZSM-5 катализаторов в реакции

дегидроароматизации метана ; 44

2.3. Физико-химические методы исследования цеолита H-ZSM-5 и Mo/ZSM-5

катализаторов 45

**Глава 3. Характеристика исходных образцов цеолита H-ZSM-5 и пропиточных**

**растворов ПМА 48**

3.1. Физико-химические свойства цеолита H-ZSM-5 48

3.2. Исследование растворов парамолибдата аммония 49

Глава 4. Активность Mo/ZSM-5 катализаторов в реакции дегидроароматизации

метана 55

4.1. Выбор условий проведения реакции 55

4.2. Активность Mo/ZSM-5 катализаторов ири вариации условий их синтеза 58

4.2.1. Влияние содержания молибдена 59

4.2.2. Влияние рН проииточного раствора 62

4.2.3. Влияние Si/Al в исходном цеолите H-ZSM-5 62

4.2.4. Влияние способа введения молибдена 65'

4.3. Регенерация Mo/ZSM-5 катализаторов 67

4.4. Влияние этана в составе реакционной среды 70

4.5. Активность Mo/ZSM-5 катализаторов в проточно-циркуляционном режиме 72

Глава 5. Влияние условий синтеза и реакции дегидроароматизации метаиа на

физико-химические свойства Mo/ZSM-5 катализаторов 75

5.1. РФА Mo/ZSM-5 катализаторов 75

5.1.1. Влияние содержания молибдена 75

5.1.2. Влияние рН пропиточного раствора царамолибдата аммония 79

5.1.3. Влияние Si/Al в исходном цеолите H-ZSM-5 79

5.2. Текстурные характеристики Mo/ZSM-5 катализаторов 82

5.3. ЭСДО Mo/ZSM-5 катализаторов 87

5.4. Исследование Mo/ZSM-5 катализаторов методом ЭПР 92

5.5. Исследование Mo/ZSM-5 катализаторов методом ПЭМВР 99

5.5.1. Влияние содержания молибдена 100

5.5.2. Влияние Si/Al в исходном цеолите H-ZSM-5 108

5.5.3. Пористая структура Mo/ZSM-5 катализаторов 112

5.6. Исследование Mo/ZSM-5 катализаторов методом термического анализа 116

5.6.1. Влияние содержания молибдена ....: 117

5.6.2. Влияние Si/Al в исходном цеолите H-ZSM-5 121

5.6.3. Влияние условий реакции , 124.

Глава 6. Взаимосвязь каталитических и физико-химических свойств Mo/ZSM-5

катализаторов (заключение) 131

Выводы 136

Литература 138

**3**

**Введение**

Метан - основной компонент природного газа - в настоящее время рассматривается

как альтернативный источник получения ценных продуктов нефтехимии и органического

синтеза [1-3]. Основные прогнозы роста вклада природного газа в химическую

промьшшенность опираются на опережающий рост цен на нефть по сравнению с

природным газом [4-6].

Сегодня метан, главным образом, используется как топливо. Химическая

промышленность потребляет лищь 2.5-5% добываемого газа [4,7,8]. Более щирокому

использованию метана препятствует его высокая химическая и термическая устойчивость.

В основном, проблему переработки природного газа в органические соединения

решают путем паровой [9,10], углекислотной [9,10] и окислительной [И] конверсии

метана в синтез-газ (смесь СО и Нг) с последующим получением смеси парафинов,

олефинов и спиртов по методу Фишера-Тропша [1,12], метанола или диметилового эфира

[1,13].

Примерами одностадийной конверсии метана могут служить со-конверсия метана с

С3-С4 углеводородами с образованием моно- и полиароматических углеводородов [14],

окислительная димеризация метана в этилен или этан [15-18], селективное окисление

метана в метанол [19,20-23]. В присутствии кислорода образующиеся углеводороды легко

окисляются до углекислого газа и воды, что существенно снижает селективность реакции

при высоких значениях конверсии метана. Это обуславливает более высокую

себестоимость углеводородного сырья, полученного из метана, чем аналогов нефтяного

происхождения. В целом, процессы одностадийной конверсии метана находятся на уровне

лабораторных исследований, и поиск новых путей эффективной утилизации природного

газа является актуальной задачей.

Одним из них является дегидроароматизация метана (ДГА СН4) - способ

селективного превращения метана непосредственно в ароматические углеводороды без

участия кислорода. В 1993 году для этого процесса китайскими учеными был предложен

эффективный Мо-содержащий катализатор на основе цеолита H-ZSM-5 [24].

Бескислородные условия реакции обеспечивают высокую селективность образования

бензола (до 80%) [3,24]. Согласно же термодинамическим расчетам [7,25], равновесная

конверсия метана в бензол при 720°С составляет ~12%. В настоящее время изучением

этого нроцесса занимается несколько групп исследователей, в основном, Китая, США,

Венгрии и Японии.

Считается общепринятым, что карбид молибдена, образующийся в начальный

период реакции, играет важную роль в активации метана. Однако до сих пор в центре

дискуссии остаются вопросы о состоянии и характере распределения молибдена в

цеолитной матрице. Одной из главных проблем реакции ДГА СН4 в присутствии

Mo/ZSM-5 является образование углеродистых отложений, которые блокируют активную

поверхность катализатора, что приводит к его дезактивации. Очевидно, что для решения

вопроса улучшения каталитической активности и стабильности необходимо

систематическое исследование физико-химических и каталитических свойств Mo/ZSM-5

катализаторов и условий формирования в них активного компонента.

Целью работы являлось изучение влияния условий синтеза Mo/ZSM-5

катализаторов на их физико-химические свойства и активность в реакции

дегидроароматизации метана, исследование закономерностей зауглероживания

катализаторов в ходе реакции и улучшение показателей процесса.

Для достижения цели в работе поставлены следующие задачи:

синтез и исследование физико-химических свойств Mo/ZSM-5

катализаторов при вариации способа введения молибдена, содержания

молибдена, рН пропиточного раствора, атомного отношения Si/Al в

исходном цеолите H-ZSM-5;

исследование активности и стабильности Mo/ZSM-5 катализаторов в

реакции дегидроароматизации метана при вариации условий их синтеза

и реакции;

изучение закономерностей формирования активного компонента

Mo/ZSM-5 катализаторов;

изучение природы углеродистых отложений, образующихся в ходе

реакции;

определение условий регенерации катализаторов и повышения выхода

целевых продуктов.

Основным подходом к решению поставленных вопросов являлось систематическое

исследование состояния молибдена и углеродистьи отложений комплексом физико-

химических методов на всех стадиях синтеза и в условиях реакции.\_\_

**Выводы**

1. Синтезирована серия Mo/ZSM-5 катализаторов при вариации способа введения

молибдена (пропитка по влагоемкости, твердофазный синтез), содержания

молибдена (1-10%), рН пропиточного раствора (4-11), атомного отношения Si/Al в

исходном цеолите H-ZSM-5 (17,30,45).

2. Показано, что максимальное значение активности Mo/ZSM-5 катализаторов в

реакции дегидроароматизации метана (общая конверсия СН414%) и селективности

образования бензола (70%) достигаются при содержании молибдена 2-5% и

уменьшаются с увеличением соотношения Si/Al в цеолите H-ZSM-5 от 17 до 45.

3. При предобработке Mo/ZSM-5 катализатора в Лг при 720°С молибден локализован,

преимущественно, на внешней поверхности цеолита в форме двумерных кластеров

размером до 5 нм - в случае низкого содержания молибдена (2%) и в виде

оксидных частиц размером до 100 нм - в случае более высокого содержания

молибдена (10%).

4. В начале реакции происходит образование частиц карбида молибдена размером 2-

100 нм на поверхности цеолита и Мо-содержащих кластеров размером ~1 нм в

каналах цеолита. В дальнейшем, в ходе реакции формируются углеродистые

отложения как на поверхности частиц карбида молибдена (со структурой графита,

doo2 *-* 0.35 нм, и толщиной ~2 нм), так и на поверхности цеолита

(разупорядоченной структуры и толщиной до ~3 нм).

5. Изучена природа углеродистых отложений, формирующихся в условиях реакции

дегидроароматизации метана на Mo/ZSM-5 катализаторах. Установлено, что

количество углеродистых отложений и степень их конденсации увеличиваются при

увеличении концентрации метана в реакционной смеси, объемной скорости подачи

реакционной смеси, температуры реакции и уменьшаются с увеличением

содержания молибдена от 1 до 10%.

136

6. Установлено, что путем проведения реакции дегидроароматизации метана на

Mo/ZSM-5 катализаторах в проточно-циркуляционном режиме с отделением

ароматических продуктов из реакционного обьема достигается увеличение

производительности по бензолу.

7. После 12 часов реакции активность Mo/ZSM-5 катализаторов снижается на 30%.

Регенерация зауглероженных Mo/ZSM-5 катализаторов оптимального состава

позволяет восстановить их исходную каталитическую активность за 2 часа.

Показана стабильность работы этих катализаторов при многоцикловой

регенерации.\_\_