московский ГОС у ДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

им. М.В. ЛОМОНОСОВА

Химический факультет

*на правах рукописи*

Колягина Юрия Гениадьевича

Механизмы нревращения алканов

на Zn-содержащих цеолитах

но кинетическим и спектральным данным

(02.00.15 - катализ)

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель

В.Н.С., д.х.н. И.И. Иванова

Москва - 2005 г.

Оглавление

**ВВЕДЕНИЕ 4**

**ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ**

Глава 1. Механизмы нревращения алканов на цеолитных катализаторах 6

1.1 Активация алканов 6

1.1.1 Активация алканов на кислотных цеолитах 6

1.1.2 Активация алканов на металлсодержащих цеолитах 17

1.2 Общие закономерности превращения алканов 21

1.2.1 Основные стадии превращения алканов на кислотных цеолитах 21

1.2.2 Основные стадии превращения алканов на металлсодержащих

цеолитах 28

Глава 2. Применение спектральньк методов in situ для изучения

каталитических реакций 30

2.1 ИК-спектроскония 31

2.1.1 ИК-спектроскония пропускания 32

2.1.2 ИК-спектроскопия диффузного отражения 34

2.2 Спектроскопия ЯМР 36

**ЭКСИЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Глава 3. Объекты и методы исследования 46

3.1 Приготовление катализаторов 46

3.2 Методики химического и физико-химического исследования

катализаторов ...46

3.2.1 Химический анализ 46

3.2.2 Рентгенофазовый анализ 47

3.2.3 Сканирз^ощая электронная микроскопия 47

3.2.4 Иизкотемпературная адсорбция азота 47

3.2.5 Термопрограммированная десорбция аммиака 47

3.2.6 УФ-снектроскопия 48

3.2.7 ИК-спектроскопия 48

3.3 Методики проведения СИ ектральных исследований in situ 48

3.3.1 ИК-спектроскония 48

3.3.2 Спектроскопия ЯМР .' 50

3.4 Методика проведения каталитического эксперимента 51

3.4.1 Каталитическая установка 51

3.4.2 Анализ продуктов реакции 53

**2**

3.4.3 Обработка экспериментальных данных 53

3.4.4 Метод анализа кинетических кривых 54

3.4.5 Характеристики иснользуемьпс веществ 56

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Глава 4. Физико-химические свойства исходных и модифицированных

цеолитов 58

Глава 5. Превращение пропана 67

5.1 Анализ 1синетических зависимостей 67

5.2 Корреляция кислотных и каталитических свойств 77

5.3 Исследование начальных стадий превращения пропана методами ЯМР н

ИК-спектросконни in situ 78

5.3.1 Изотопный водородный (HD) обмен в пропане 78

5.3.2 Активация пропана по данным спектроскопии ЯМР '•^С in situ 82

5.3.3 Активация пропана по данным ИК-спектроскопии in situ 88

Глава 6. Превращение н-гексана 95

^ 6.1 Анализ кинетических зависимостей 95

6.2 Корреляция кислотных и каталитических свойств 103

(#/ 6.3 Начальные стадии превращение н-гексана по спектральным данным 104

6.3.1 Изотопный водородный (HD) обмен в н-гексане 104

6.3.2 Активация н-гексана по данным спектроскопии ЯМР '^С 108

Глава 7. Превращение циклогексана 113

7.1 Анализ кинетических зависимостей 113

7.2 Корреляция кислотных и каталитических свойств 119

Глава 8. Конверсия газового конденсата 121

8.1 Сравнение активности кислотпьж и Zn-coдержащих цеолитов 121

*,лк* 8.2 Кинетические зависимости превращения основных компонентов

газового конденсата 124

8.3 Исследование начальных стадий превращения отдельных компонентов

газового конденсата методом спектроскопии ЯМР in situ 130

8.3.1 Превращение 2- ^С-нропана 130

8.3.2 Превращение 1 С-н-гексана 133

8.3.3 Превращение '^С-бензола 138

**ВЫВОДЫ. ;** 140

**ЛИТЕРАТУРА** 142

Введение

Каталитическое превращение низкомолекулярпых алканов и газоконденсатов в

ароматические углеводороды, а также в высокооктановые добавки к бензиновым

топливам является одной из важнейших задач современной нефтенереработки и

нефтехимии. Проблема переработки газового конденсата особенно актуальна для нашей

страны, где запасы газового конденсата очень значительны. Однако суш:ествующие

процессы его переработки не удовлетворяют современным экологическим и

экономическим требованиям. Именно поэтому в настоящее время ведется активный поиск

новых технологий, позволяющих получать из этого сырья бензиновые топлива.

Системы на основе цеолитов типа MFI зарекомендовали себя активными

катализаторами превращения алканов в ароматические углеводороды, которые также

могут являться высокооктановыми компонентами топлив. Patiee было показано, что

модифицирование кислотных форм катализатора путем нанесения оксидов металлов ведет

к улучшению показателей процесса, изменяя соотношение продуктов реакции. Однако

остается невыясненным, как при этом меняется механизм процесса. Совершенствование

же технологии процесса и оптимизация состава катализатора невозможны без понимания

механизма процесса.

Одним из наиболее распространенных путей установления механизмов

гетерогенно-каталитических процессов является дискриминация предполагаемых наборов

элементарных стадий, в которых участвуют реагенты, промежуточные и конечные

продукты реакции, а также активные центры катализатора, па осиове

феноменологической кинетики процесса. Однако слол<ность происходящих процессов не

позволяет только из кинетических данных установить все элементарные стадии и

проследить за превращепием всех образующихся индивидуальных соединений. Кроме

того, кинетический метод, даже в его наиболее корректном варианте, использующем

статистический критерий максимального правдоподобия, не всегда дает надежные

результаты. Это вызвано тем, что, во-первых, довольно часто альтернативные механизмы

процесса оказываются кинетически неразличимыми, а, во-вторьгх, что не менее важно,

стационарное состояние поверхности "работающего" катализатора вследствие

воздействия на нее реакционной среды может существенно отличаться от такового для

каталитической системы как до, так и после реакции.

Успехи в развитии спектральных методов исследования поверхности открывают

совершенно новые перспективы в изучении гетерогенных катализаторов и каталитических

процессов. Основной прогресс в этой области связан с возможностью иснользования этих

методов для прямого наблюдения за катализатором, а также реагирующими веществами

4

непосредственно во время каталитического процесса *(in situ).* Среди спектральных

методов in situ методы ЯМР- и ИК-спектроскопии представляются наиболее

информативными.

В задачи настояш;ей работы входило исследование механизмов активации и

дальнейшего превраш;ения таких углеводородов как пропан, н-гексан и циклогексан на

2п-содер>каш,их цеолитах MFI. Кроме того, в работе была предпринята попытка

установить механизм процесса превраш;ения газового конденсата на этих катализаторах.

Для решения поставленных задач на ряду с традиционным методом изучения механизмов

гетерогенно-каталитических процессов, основанном на исследовании суммарной

кинетики, были использованы методы ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР *in silu.*\_\_

Выводы

1. На основе кинетического анализа превращений пропана, н-гексана и циклогексана иа

цеолитах H-MFI и Zn/H-MFI, установлены основные маршруты процессов,

включающие крекинг, дегидрирование и изомеризацию на начальных этапах и

олигомеризацию, циклизацию, перераспределение водорода и ароматизацию на

последующих стадиях; показано, что введение цинка приводит к увеличению вкладов

реакций дегидрирования и ароматизации.

2. Установлены корреляции начальных скоростей превращения пропапа, н-гексана и

циклогексана с концентрациями льюисовских и бренстедовских центров; показано, что

на начальных стадиях превращения пропана на Zn-содержащих цеолитах основную

роль играют апротонные цинксодержащие центры, а за конверсию н-гексана и

циклогексана отвечают протонные бренстедовские центры.

3. Методом спектроскопии 'Н ЯМР обнарулсено преимущественное обогащение протием

метильной группы в ходе HD-обмена между дейтерированным пропаном и

кислотными ОН-группами Zn-содержащих цеолитов H-MFI. В случае

дейтерированного н-гексана показанно, что в HD-обмене учавствуют также и

метиленовые грунпы.

4. Нредложен механизм активации пропана па Zn-содержащих цеолитах MFI,

включающий диссоциативную адсорбцию на цинкоксидных центрах. Методами ЯМР

'•^С и ИК-спектроскопии *in situ* экспериментально зафиксировано образование

цинкпропильных фрагментов и -Zn-OH групп па начальных стадиях превращения

пропана.

5. Ноказано, что в отличие от пропана, превращение н-гексана на Zn-содержащих

цеолитах MFI происходит по цепному карбепий-ионному механизму.

6. Кинетический анализ конверсии газового конденсата на цеолитах H-MFI и Zn/H-MFI

показал, что нормальные парафины, изопарафины и нафтены превращаются в

ароматические углеводороды и низкомолекулярные алканы через промежуточное

образование олефинов, при этом начальные скорости превращения компонентов

изменяются в следующем ряду: н-парафины > нафтены > изопарафины;

модифицирование цинком цеолитного катализатора способствует увеличению вклада

реакций ароматизации.

140

7. Методом спектроскопии ЯМР меченых атомов показано, что начальным этапом в

превращении газового конденсата является крекинг н-парафипов с наибольшей длиной

цепи. Образующиеся при этом олефины инициируют процессы переноса водорода и

активации алканов с меньшей длиной цепи.\_\_