**Гайворонская, Юлия Ивановна. Взаимосвязь пористой структуры, кислотных и каталитических свойств высококремнеземных цеолитных катализаторов процесса превращения низших алканов : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.04.- Томск, 2000.- 175 с.: ил. РГБ ОД, 61 00-2/411-6**

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

НА ПРАВАХ РУКОПИСИ



Гайворонская Юлия Ивановна

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ, КИСЛОТНЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССА ПРЕВРАЩЕНИЯ НИЗШИХ АЛКАНОВ

02.00.04 - физическая химия

**Диссертация**

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель кандидат химических наук, доцент Л.М. Коваль

Томск - 2000

[**ВВЕДЕНИЕ 4**](#bookmark3)

[**ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 8**](#bookmark4)

1. **Превращение низших алканов на оксидных и металлооксидных**

[**КАТАЛИЗАТОРАХ 8**](#bookmark6)

1. **Особенности и механизм превращения низших алканов на цеолитных**

**КАТАЛИЗАТОРАХ СЕМЕЙСТВА ПЕНТАСИЛА 10**

1. *Пористая структура и молекулярно-ситовые свойства цеолитов... 10*
2. *Кислотные свойства цеолитов* *14*
3. *Адсорбционные свойства цеолитов* *18*
4. *Конверсия низших алканов на цеолитных катализаторах* *23*
5. *Влияние природы и количества носителя* *34*

[**ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ/2^..?\*. 40**](#bookmark10)

1. [**Получение высококремнеземных цеолитных катализаторов** 40](#bookmark11)
2. *Декатионирование цеолитов* *40*
3. *Механическая активация цеолитов* *41*
4. *Приготовление композиций цеолит-матрица* *41*
5. *Модифицирование цеолитов металлами* *41*
6. [**Физико-химическое исследование цеолитных катализаторов** 42](#bookmark12)
7. [**Исследование кислотных свойств высококремнеземных цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов методом термодесорбции аммиака 46**](#bookmark13)
8. *Методика проведения термодесорбных опытов* *48*
9. **Исследование процесса превращения низших алканов** С2-С4 **на цеолитных**

**КАТАЛИЗАТОРАХ 48**

1. *Методика анализа продуктов превращения и методика расчета* *49*
2. *Адсорбционный метод* *54*

[**ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ 58**](#bookmark17)

[3.**1. Изучение процесса конверсии пропан-бутановой смеси на высококремнеземных цеолитных катализаторах с различным силикатным модулем и различным структурным типом 58**](#bookmark18)

1. *Каталитическая активность ВК цеолитов в реакции превращения С2-С4 алканов* *58*
2. *Исследование кислотных характеристик цеолитных катализаторов методом термодесорбции аммиака и их связь с каталитической активностью* *66*
3. *Адсорбционные свойства высококремнеземных цеолитных катализаторов* 72
	1. Каталитические, кислотные и адсорбционные свойства цеолитсодержащих

**КАТАЛИЗАТОРОВ** 85

* + 1. *Влияние количества связующего на каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов (ЦСК)* *85*
		2. *Кислотные свойства ЦСК и их связь с каталитической авктивностью* *91*
		3. *Структурные и адсорбционные свойства ЦСК и цеолита в составе ЦСК.* *97*
	1. [Исследование влияния механо-химической активации цеолита и структуры связующего на свойства цеолитсодержащих катализаторов конверсии низших алканов 114](#bookmark21)
		1. *Каталитическая активность и кислотные свойства ЦСК.* *114*
		2. *Адсорбционные свойства цеолитсодержащих катализаторов* *123*
	2. [Каталитические, кислотные и адсорбционые свойства модифицированных металлами и бором цеолитов типа ZSM-5 в процессе ароматизации низших алканов 135](#bookmark23)
		1. *Каталитические свойства модифицированных пентасилов в конверсии пропан-бутановой смеси* *135*
		2. *Кислотные свойства модифицированных цеолитных катализаторов*  *142*
		3. *Адсорбционные свойства модифицированных цеолитных катализаторов* *147*

[**ВЫВОДЫ 154**](#bookmark24)

**СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 156**

**ПРИЛОЖЕНИЕ 174**

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проблема переработки природного углеводородного сырья приобретает особую актуальность как с экологической, так и с экономической точек зрения. В нефтехимическую и нефтеперерабатывающую промышленность вовлекаются альтернативные источники сырья: газоконденсаты, конденсаты, природные и попутные нефтяные газы, отходящие нефтезаводские газы, уголь и горючие сланцы с целью получения моторных топлив, низших олефинов, аренов и других ценных продуктов.

В разработке экологически чистых и безотходных каталитических процессов переработки альтернативных источников углеводородного сырья важное место отводится созданию цеолитсодержащих катализаторов (ЦСК) и на их основе высокоэффективных каталитических процессов.

Многочисленные исследования, проведенные за последние два десятилетия в нашей стране и за рубежом [1-4], убедительно показали, что наиболее перспективными катализаторами для такого типа процессов являются цеолитные катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов типа пентасил. Одним из наиболее ярких представителей этого семейства считается цеолит ZSM-5, впервые синтезированный в фирме «Mobil Research and Development Corporation» в начале 60-х годов [5-8]. От цеолитов других структурных типов пентасилы отличаются специфической структурой кристаллической решетки, построенной из регулярной сети каналов среднего диаметра 0,56-0,59 нм, высоким содержанием кремния, специфической локализацией активных центров.

Благодаря особенностям химического состава и кристаллической структуры, способности к избирательной сорбции веществ с определенным размером молекул (молекулярно-ситовая селективность) пентасилы гораздо более активны, селективны и стабильны в целом ряде нефтехимических процессов, чем применяемые до последнего времени системы — оксиды металлов, нанесенные металлические катализаторы, и их применение открывает новые возможности для решения фундаментальных вопросов теории гетерогенного катализа и практических задач нефтепереработки и нефтехимии.

- 5­В связи с этим, поставленная в работе задача — создание высокоактивных цеолитных катализаторов процесса переработки попутных нефтяных газов является актуальной и имеет большое научное и прикладное значение.

Эффективные работы по созданию перспективных катализаторов переработки легких углеводородов С2-С4, составляющих основную часть нефтяных газов, в низшие олефины и ароматические углеводороды невозможны без получения глубокой информации о влиянии на каталитические свойства исходных и модифицированных пентасилов их кислотных, структурных и адсорбционных свойств. Поскольку цеолиты, как катализаторы, используются в составе носителя, то существенное значение представляет изучение влияния природы и количества носителя на физико-химические и каталитические свойства цеолита.

Целью настоящей работы было установление закономерностей создания высокоэффективных катализаторов процесса переработки легких алканов на основе исследования влияния пористой структуры, кислотных характеристик высококремнезёмных цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов на их адсорбционные и каталитические свойства.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

изучить влияние структуры цеолита (ZSM-5 и ZSM-11) и величины силикатного модуля на кислотные, адсорбционные, структурные и каталитические свойства катализаторов в процессе конверсии смеси низших алканов С2-С4;

исследовать влияние технологических параметров на активность и селективность цеолитсодержащих катализаторов в изучаемом процессе;

изучить влияние модифицирования различными элементами, механо- химической активации (МХА), структуры и количества носителя на физико­химические и каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов;

установить взаимосвязь между кислотными, структурными, адсорбционными свойствами цеолитных катализаторов и их каталитической активностью в процессе конверсии пропан-бутановой смеси.

Основные положения, выносимые на защиту:

— влияние силикатного модуля и структуры цеолита на кислотные, адсорбционные характеристики и микропористую структуруката и их взаимосвязь с каталитическими свойствами;

* влияние модифицирующих добавок (в том числе промотирование металлами платина-цеолитного катализатора) на кислотные, адсорбционные свойства цеолитных катализаторов, на их активность в изучаемом процессе и состав продуктов реакции;
* нахождение оптимального количества носителя в ЦСК и влияние его пористой структуры на микропористую структуру, адсорбционные, кислотные и каталитические свойства ЦСК и цеолита в составе ЦСК;
* особенности влияния МХА, а также МХА цеолита с последующим внесением его в матрицы различной структуры на активность ЦСК и селективность по основным продуктам конверсии алканов С2-С4.

Научная новизна работы заключалась в изучении микропористой структуры и адсорбционных свойств цеолитных катализаторов процесса превращения С2-С4 алканов и их влияния на кислотные свойства цеолитов и их каталитическую активность в этом процессе.

Найдено, что существует взаимосвязь между структурными, адсорбционными и кислотными характеристиками цеолитных катализаторов: цеолиты, у которых преобладают более крупные микропоры имеют большую адсорбционную емкость по пропану; с увеличением силикатного модуля цеолита уменьшается объем и размер преобладающих микропор, снижается концентрация кислотных центров.

Впервые для цеолитсодержащих катализаторов теоретически и экспериментально был проведен расчет концентрации сильных и слабых кислотных центров, приходящихся на 1 г чистого цеолита в составе ЦСК. Найдено, что при росте доли носителя в ЦСК на цеолите в составе ЦСК концентрация сильных центров увеличивается, слабых центров снижается. Это может быть доказательством того, что неаддитивность в каталитической активности ЦСК и составляющих его компонентов связана с обеспечением максимальной доступности кислотных центров цеолита.

В одной координатной плоскости построены зависимости различных свойств ЦСК от количества носителя в катализаторе. Выяснено, что зависимости свойств ЦСК и цеолита в составе ЦСК от содержания носителя в композиции цеолит-носитель — антибатны. Состав композиций, соответствующий интервалу, где происходит пересечение этих антибатных зависимостей, является оптимальным по отношению к каталитической активности и селективности по аренам в изучаемом процессе.

Найдено, что внесение механо-химически активированного цеолита в матрицы различной природы приводит к изменению микропористой структуры и адсорбционных свойств цеолита в составе ЦСК. Установлено, что определяющим фактором в изменении активности и селективности ЦСК с разными носителями является оптимальная пористая структура матрицы.

Изучены каталитические, кислотные и адсорбционные свойства

модифицированных платина-цеолитных систем. Установлено, что внесенные металлы, располагаясь в структуре цеолита, изменяют его адсорбционную емкость, в результате чего изменяется собственная кислотность пентасила.

Сопоставление кислотных и каталитических свойств модифицированных Pt- цеолитных катализаторов привело к выводу о том, что нельзя рассматривать

отдельно вклад модификатора и цеолита в разные стадии процесса

ароматизации. Активность каталитической системы будет определяться кислотными свойствами цеолита в сочетании с распределением модифицирующих добавок и их взаимодействием с кислотными центрами

цеолита.

Выводы

1. Изучено влияние состава каркаса (ZSM-5 Si02/AI203=30, 50, 70, 100) и структурного типа (ZSM-5 и ZSM-11) цеолитов на их активность и селективность по аренам в реакции конверсии смеси низших алканов С2-С4. Установлено, что при увеличении отношения Si02/AI203 от 30 до 100 каталитическая активность и селективность по аренам проходит через максимум для цеолита ZSM-5 Si02/AI203=50. Среди цеолитов с разной структурой наибольшую активность и селективность по ароматическим углеводородам проявляет цеолит со структурой ZSM-5.
2. На основании сопоставления кислотных характеристик изученных цеолитов с их каталитическими свойствами выявлено, что для немодифицированных пентасилов определяющим фактором в активности и селективности по аренам в изучаемом процессе является не суммарная концентрация кислотных центров, а узкий набор сильных кислотных центров. Катализаторы, обладающие наиболее сильными кислотными центрами, характеризуются большей адсорбционной емкостью по пропану и наиболее энергетически сильными адсорбционными центрами.
3. Впервые установлена взаимосвязь между микропористой структурой и кислотными характеристиками цеолитов: с увеличением отношения Si02/Al203 характер изменения размера микропор (коэффициент В2 из уравнения ТОЗМ) совпадает с изменением концентрации кислотных центров.
4. Изучена каталитическая активность цеолитсодержащих катализаторов с различным содержанием цеолита в их составе. Установленный эффект сверхаддитивности свойств композиций цеолит-матрица объясняется изменением микропористой структуры цеолита (увеличением коэффициента В), в результате чего увеличивается концентрация доступных сильных кислотных центров и, соответственно, количество адсорбированного пропана в расчете на чистый цеолит в составе ЦСК.
5. Построением диаграммы состав ЦСК — свойства впервые установлено, что точки пересечения прямых зависимости свойств от состава соответствуют оптимальному содержанию матрицы (25 - 40%) в ЦСК.
6. Впервые исследовано влияние механо-химической активации цеолита на каталитические, кислотные и структурные свойства ЦСК. Установлено, что введение механо-химически активированного цеолита в матрицу-псевдобемит приводит к увеличению размера микропор (коэффициента В), количества адсорбированного пропана (в расчете на чистый цеолит в составе ЦСК) и повышению общей конверсии и селективности по аренам.
7. Установлено влияние модифицирования металлами (Pt, Mn,Pt+Mn,Pt+ Sn) и бором цеолитных катализаторов на их каталитические, кислотные и адсорбционные свойства. Показано, что внесенные металлы уменьшают концентрацию сильных кислотных центров цеолита и количество адсорбированного пропана.

 Найдена корреляция между концентрацией сильных кислотных центров цеолитов, модифицированных одним элементом, с их селективностью по аренам. Для биметаллических цеолитных катализаторов эта корреляция нарушается. Сделано предложение об образовании сложного активного центра, включающего кислотные центры цеолита и катионы модификаторов- Pt и Мп.