**Болотов Вячеслав Валерьевич. Влияние способа модифицирования на природу активных центров и каталитическую активность цеолитов типа ZSM-5 в процессе совместной конверсии низших алканов С3-С4 и метанола : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 Томск, 2007 119 с. РГБ ОД, 61:07-2/258**

Государственное образовательное учреждение

высшего профессионального образования

≪ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ≫

На правах рукорйси

***J.A-***

Болотов Вячеслав Валерьевич

ВЛИЯНИЕ СНОСОБА МОДИФИЦИПРОВАНИЯ НА НРИРОДУ АКТР1ВНЫХ

ЦЕНТРОВ И КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ЦЕОЛИТОВ ТИНА

ZSM-5 В ПРОЦЕССЕ СОВМЕСТНОЙ К0НВЕРС14И НИЗШИХ

АЛКАНОВ С3-С4 И МЕТАНОЛА

02.00.04 - физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата

химических наук

Научный руководитель

кандидат химических наук,

доцент Л.М. Коваль

Томск - 2007

**2**

**СОДЕРЖАНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ 4

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 7

1.1. Структурные и кислотные характеристики цеолитов 7

1.1.1. Строеиие высококремнистых цеолитов тина ZSM-5 7

1.1.2. Кнслотные свойства цеолитов 10

1.2. Совместная конверсия углеводородов и метанола в низшие

олефины 17

1.2.1. Конверсия низшнх алканов на цеолитах 17

1.2.2. Конверсия метанола на цеолитах 21

1.2.2. Закономерностн совместной конверсни алкаиов и метанола иа

цеолитных катализаторах 25

1.3. Влияние снособа модифицирования на кислотные свойства и

каталитическую активность высококремнистых цеолитов в

нревращении иизших алканов 29

ГЛАВА 2. ЭКСНЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 35

2.1. Нолучение высококремнеземного цеолита 35

2.1.1. Декатионированне цеолита 35

2.1.2. Физико-химические исследования иолученного цеолита 36

2.1.3. Модифицирование цеолита 39

2.2. Исследование нроцесса совместной конверсии алканов С3-С4 и

метанола на цеолитных катализаторах 40

2.2.1. Методика анализа иродуктов конверсии 42

2.2.2. Методика обработки экснериментальных данных 45

**3**

2.3. Исследование кислотных свойств цеолитов 47

2.3.1. Термонрограммированная десорбция аммиака 47

2.3.2. Оценка адсорбционной неоднородности ио данным метода

ТПД 49

2.3.3. ИК-снектроскония адсорбированного СО 53

2.4. Исследование норнстой структуры адсорбционным методом 54

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ 58

3.1. Исследование ироцесса совместной конверсии алкаиов С3-С4 и

метанола иа модифицированных цеолитных катализаторах 58

3.1.1. Индивидуальная и совместная конверсия алканов и

метаиола на цеолите тина ZSM-5 58

3.1.2. Влияние темнературы ироведения нроцесса и соотношения

объемных скоростей алканов С3-С4 и метаиола. Иоиск онтнмальных

значений нараметров нроцесса 61

3.1.3. Совместная конверсия ннзших алканов н метанола на

цеолитных катализаторах тина ZSM-5, модифицированных

нереходными металлами иодгруниы титана 70

3.2. Изучение кислотиых свойств модифицированных цеолитов

методом термонрограммированной десорбции аммиака (ТИД) 76

3.3. Исследованне активных центров модифицированных цеолитных

катализаторов методом количественной ИК-снектросконии

адсорбированного СО 85

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 101

ВЫВОДЫ 106

СНИСОК ИСНОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 108

**4**

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время основным направлением развития каталитических

процессов в нефтепереработке и нефтехимии является создание новых

катализаторов и технологий на их основе для получения ценных химических

продуктов из природного газа, газового конденсата и попутных газов

нефтедобычи. Главным образом, это связано с тем, что огромное количество

газа исчезает в многочисленных ≪факелах≫ и не находит рационального

применения. Ежегодно в России сжигается таким образом от 15 млрд. м^

(официальная статистика) до 50 млрд. м^ (оценка Международного

Энергетического Агентства). Новым перспективным процессом получения

олефинов и ароматических соединений из легких углеводородов является

совместная конверсия углеводородов С3-С4 и метанола на

модифицированных цеолитах. Совместная конверсия представляет собой

сложный многостадийный процесс, поэтому для его осуществления могут

быть использованы, главным образом, полифункциональные катализаторы.

Из новых гетерогенных систем повышенный интерес вызывают

цеолитсодержащие композиции на основе ZSM-5, представляющие

бифункциональные катализаторы, на поверхности которых присутствуют

кислотные центры, характерные для декатионированной формы самого

цеолита, а также центры, возникающие при введении в катализатор

соответствующего промотора. В связи с возросшим в последнее время

интересом к использованию нанотехнологий и наноматериалов, в том числе

и в катализе, наряду с традиционными способами получения

бифункциональных каталитических систем, такими как пропитка и ионный

обмен, повышенное внимание исследователей уделяется методам

модифицирования цеолитной матрицы в неравновесных условиях, например,

механохимической активацией (МХА), которые позволяют стабилизировать

модификатор в виде наноразмерных частиц. Эффективные работы по

созданию перспективных катализаторов переработки легких углеводородов

5

C3-C4 невозможны без получения детальной информации о химической

природе активных центров и способах их регулирования.

В связи с этим целью настоящей работы явилось установление влияния

способа модифицирования на кислотные свойства и каталитическую

активность цеолита HZSM-5, модифицированного переходными металлами

подгруппы титана, в процессе совместного превращения углеводородов

С3-С4 и метанола.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Выяснение влияния способа модифицирования исходного цеолита на

каталитическую активность и селективность образования алкенов.

2. Определение оптимальных условий (температуры, объемной

скорости подачи метанола) процесса совместной конверсии низших алканов

С3-С4 и метанола, обеспечивающих максимальную селективность

образования алкенов.

3. Определение концентрации и силы кислотных центров

модифицированных цеолитов методом термопрограммированной десорбции

аммиака.

*4.* Исследование природы активных центров методом количественной

ИК-спектроскопии адсорбированного СО.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Влияние способа введения модифицирующей добавки на

формирование активной поверхности исследуемых цеолитов.

2. Математическая модель процесса совместной конверсии алканов

С3-С4 и метанола.

3. Взаимосвязь каталитической активности и кислотных свойств

цеолитов типа ZSM-5, модифицированных d-металлами подгруппы титана

методом ионного обмена и механического смешения с механохимической

активацией.

**6**

Научная новизна работы:

Впервые получены данные о химической природе, концентрации и

силе кислотных центров катализаторов на основе HZSM-5,

модифицированных d-металлами подгруппы титана. Построена

математическая модель, с помощью которой определены оптимальные

параметры процесса совместной конверсии алканов С3-С4 и метанола.

Разработан метод оценки адсорбционной неоднородности по данным

термопрограммированнои десорбции аммиака, позволяющий

охарактеризовать распределение адсорбционных центров по энергии

активации десорбции. Выявлена взаимосвязь между кислотными,

структурными и каталитическими свойствами цеолитных катализаторов в

процессе совместной конверсии низших алканов С3-С4 и метанола.\_\_

выводы

1. Изучено влияние способа модифицирования цеолита HZSM-5

переходными металлами подгруппы титана на каталитические и кислотные

свойства. Показано, что способ введения модифицирующей добавки играет

важную роль в изменении активности и селективности по аикенам и аренам:

наибольшую селективность образования алкенов проявляет катализатор,

модифицированный цирконием методом механического смешения с

последующей механохимической активацией.

2. Определены оптимальные условия проведения процесса

совместной конверсии алканов С3-С4 и метанола методом параболической

аппроксимации нахождения максимума поверхности отклика. Для HZSM-5

построена параболическая поверхность отклика, рассчитан её максимум и

относительные погрешности оценок положения максимума параболической

поверхности. Координаты максимума найденной поверхности соответствуют

оптимальным значениям параметров процесса.

3. Методом термопрограммированной десорбции аммиака изучены

кислотные свойства модифицированных цеолитов. Выявлены зависимости

распределения кислотных центров по энергиям активации десорбции.

Показано, что, независимо от снособа модифицирования, для всех образцов

наблюдается уменьшение концентрации кислотных центров II типа и

увеличение концентрации кислотных центров I типа, для которых

происходит снижение энергии активации десорбции.

4. Методом количественной ИК-спектроскопии адсорбированного СО

проведено детальное исследование природы активных центров на

поверхности исследуемых цеолитных катализаторов. Установлено, что при

модифицировании исходного HZSM-5 цирконием и гафнием методом

ионного обмена существенно уменьшается концентрация мостиковых

ОН-групп цеолита и увеличивается концентрация льюисовских кислотных

107

центров, представленных, в основном, зародышами фаз оксидов циркония

или гафния, малыми кластерами оксида циркония и кластерами гафния.

5. Показано, что модифицирование титаном и гафнием методом

механического смешения способствует появлению набора достаточно

сильных L-центров представленных кластерами титана или гафния и

смешанных 4-х и 2-х атомных биметаллических кластеров, образующихся в

результате взаимодействия модификатора с сильными L-центрами цеолита,

представленными вышедшими из каркаса кластерами алюминия.

6. Установлено наличие фазы оксида циркония на поверхности

5%ZrO2/HZSM-5, проявляюш,ей льюисовскую кислотность, что отличает его

от других образцов, приготовленных методом механического смешения с

механохимической активацией.\_\_