**Козлов Владимир Валерьевич. Дезактивация металлсодержащих пентасилов в процессе неокислительной конверсии метана : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.13 / Козлов Владимир Валерьевич; [Место защиты: Ин-т химии нефти СО РАН].- Томск, 2008.- 148 с.: ил. РГБ ОД, 61 09-2/140**

Российская Академия наук

Сибирское отделение

Институт химии нефти

104.20 0.9 00842 \* „

На правах рукописи

Козлов Владимир Валерьевич

ДЕЗАКТИВАЦИЯ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ПЕНТАСИЛОВ В ПРОЦЕССЕ

НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Специальность 02.00.13 - нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель

канд. хим. наук

Восмериков А.В.

Томск - 2008

***t^C^>***

**2**

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

Введение 4

Глава 1. Литературный обзор 9

1.1. Свойства метана 9

1.1.1. Ресурсы метана 10

1.1.2. Область потребления метана и природного газа 11

1.1.3. Современные процессы получения химических продуктов

из метана 12

1.1.4. Масштабы химической переработки метана 13

1.2. Строение и структура цеолитов 14

1.2.1. Влияние модифицирующих добавок на каталитические

свойства цеолитных катализаторов 24

1.3. Каталитические процессы активации метана 26

1.3.1. Окисление метана в метанол 26

1.3.2. Окисление метана в формальдегид 28

1.3.3. Двухстадийныи процесс конверсии метана в высшие

углеводороды 32

1.3.4. Неокислительная конверсия метана 34

1.3.4.1. Механизм образования углеводородов на

Me/ZSM-5 катализаторах 37

1.4. Дезактивация Me/ZSM-5 катализаторов 40

1.5. Морфология кокса 46

1.5.1. Поликристаллический графит 47

1.5.2. Угольные дендриты 48

1.5.3. Трубчатые графитовые нити 48

1.5.4. Угольные пленки, слои пироуглерода 49

1.5.5. Сажа 50

Глава 2. Экспериментальная часть 52

2.1. Методика приготовления катализаторов 52

**3**

2.2. Исследование катализаторов физико-химическими методами 52

2.3. Исследование катализаторов методом термопрограммируемой

десорбции аммиака 54

2.4. Исследование каталитической активности цеолитных

катализаторов 57

2.5 Методики проведения окислительной регенерации 62

Глава 3. Обсуждение результатов 65

3.1. Исследование структуры цеолитов методами ИК-спектроскопии

рентгенофазового анализа и адсорбции метанола 65

3.2. Исследование активности цеолитных катализаторов в процессе

неокислительной конверсии метана 70

3.3. Исследование кислотных свойств цеолитных катализаторов 80

3.4. Удельная поверхность цеолитных катализаторов 87

3.5. Исследование природы коксовых отложений катализаторов 90

3.6. Особенности активных центров и морфология металлсодержащих

цеолитных катализаторов, природа образующихся

на их поверхности коксовых отложений 104

3.6.1. Исследование морфологии W-содержащего цеолита,

локализации и природы продуктов уплотнения, образующихся

на катализаторе 106

3.6.2. Исследование морфологии Ni-W-содержащего цеолита и

природы кокса, образующегося на катализаторе 113

3.6.3. Изучение состава и морфологии W-содержащих цеолитов

с различным силикатным модулем 124

Заключение 127

Литература 129

**4**

**ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы помимо традиционных процессов переработки нефти,

особое внимание привлекают новые высокоэффективные технологии

получения ценных углеводородных продуктов из альтернативного сырья,

зачастую дешевого или не нашедшего рационального применения:

газоконденсатов, природного и попутных газов, ШФЛУ, угля, метанола и

горючих сланцев.

Наиболее распространенным и доступным альтернативным сырьем для

получения ценных нефтепродуктов являются природный и попутный газы,

основным компонентом которых является метан. Из всех углеводородов

метанового ряда метан химически самый устойчивый. Высокая прочность

связей С-Н в молекуле метана создает значительные трудности при его

использовании в технологических процессах. Как правило, для этого

необходимы относительно высокие температуры и давления. Поэтому до

настоящего времени природный газ используется в качестве сырья лишь в

небольшом числе технологических процессов. Все промышленные процессы

получения углеводородов из природного газа характеризуются высокими

энергетическими и экономическими затратами. Эти процессы сложны и,

зачастую, малорентабельны из-за сложности механизмов превращения

сырья, большого количества стадий и низкого выхода целевых продуктов.

Для эффективного использования природного и попутных газов необходимы

новые способы их переработки и новые катализаторы. Одним из

перспективных способов является неокислительная конверсия метана на

цеолитных катализаторах, содержащих переходные металлы, например,

такие как молибден и вольфрам. Высокая температура проведения процесса

неокислительной конверсии метана требует особых свойств используемых

каталитических систем: высокая термическая стабильность, длительное

время работы, устойчивость к процессам зауглероживания. Решение всех

этих задач невозможно без выявления природы активных центров, без

**5**

понимания причин разрушения активных центров катализаторов и механизма

процесса их дезактивации в процессе неокислительной конверсии метана.

Целью диссертационной работы являлось изучение физико-химических

и каталитических свойств высококремнеземных цеолитов, содержащих

наноразмерные порошки различных металлов, в неокислительной конверсии

метана в ароматические углеводороды, установление механизма

дезактивации катализаторов на различных стадиях процесса и выявление

факторов, приводящих к потере их каталитической активности, а также

разработка способа восстановления первоначальной активности

зауглероженных катализаторов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение влияния различных модифицирующих добавок к цеолиту на

его каталитические свойства;

- изучение природы и распределения активных центров в

металлсодержащих цеолитных катализаторах, определение кислотных

свойств катализаторов;

- исследование морфологии и химического состава поверхности

катализаторов на различных стадиях дезактивации в процессе

неокислительной конверсии метана;

- изучение механизма дезактивации катализаторов в процессе

неокислительной конверсии метана;

- определение природы и количества углеродных отложений,

образующихся на катализаторе в ходе протекания реакции конверсии

метана.

Научная новизна:

В работе впервые изучено состояние и распределение наночастиц Mo, W

и Ni в цеолите типа ZSM-5, а также установлены причины и механизм

дезактивации катализаторов в процессе неокислительной

дегидроароматизации метана.

**6**

Исследованы каталитические свойства металлсодержащих пентасилов и

показано, что наибольшую активность в конверсии метана проявляет цеолит,

содержащий наночастицы Ni и Мо. Установлено, что введение нанопорошка

Ni в W-содержащий цеолит приводит к сокращению индукционного периода

реакции и существенному повышению конверсии метана.

Впервые получены данные о кислотных свойствах пентасилов,

содержащих нанопорошки металлов. Показано, что со временем работы

катализаторов происходит постепенное снижение концентрации слабых и

сильных кислотных центров и силы, преимущественно,

высокотемпературных центров. Установлено, что дополнительное введение

в W-содержащий цеолит нанопорошка Ni приводит к уменьшению

количества кислотных центров, дезактивация которых происходит

существенно медленнее, чем на монометаллическом катализаторе.

Исследовано влияние природы и концентрации активных центров на

продолжительность индукционного периода и активность катализатора.

Показано, что с увеличением времени работы катализатора происходит

постепенная блокировка его активных центров углеродными отложениями,

приводящая к падению каталитической активности. Установлено

образование в катализаторе трех типов углеродных отложений:

слабоконденсированные структуры с высокой степенью разупорядоченности,

объемный кокс и графитоподобные отложения углерода.

Методами просвечивающей электронной микроскопии высокого

разрешения и спектроскопии характеристического рентгеновского излучения

изучена природа и распределение активных фаз в цеолите ZSM-5,

модифицированном нанопорошком W, на различных стадиях процесса

конверсии метана. Установлено, что на первых стадиях реакции на

W/HZSM-5 катализаторе происходит образование карбида W, который

стабилизируется в двух формах: в виде крупных частиц размером 5-20 нм и

высокодисперсная фракция с размером частиц не более 1 нм. С ростом

продолжительности работы катализатора увеличивается количество

**7**

кластеров внутри каналов цеолита и происходит агрегация карбида,

вольфрама на поверхности цеолита с образованием большого числа

достаточно крупных частиц. Показано, что образование кокса при работе

активных вольфрамсодержащих центров кластерного типа происходит

гораздо медленней, чем на поверхности частиц фазы WoC, что обеспечивает

более стабильную работу катализатора W/HZSM-5 в процессе

дегидроароматизации метана. Обнаружено, что введение нанопорошка Ni в

W-содержащий цеолит приводит к образованию смешанных карбидов\* W и

Ni, которые расположены на поверхности цеолита. Показано, что в ходе

реакции на поверхности смешанных карбидов образуются углеродные слои,

подобные углеродным отложениям на поверхности цеолите, а на карбида Ni

идет образование углеродных нитей (нанотрубок).

С использованием метода термического анализа изучен механизм

коксообразования на катализаторах в процессе дегидроароматизации метана.

Установлено, что интенсивное образование углеродных отложений на

поверхности катализаторов происходит ,на начальных стадиях процесса. С

ростом-продолжительности работы катализатора скорость, образования кокса

замедляется, . а степень его конденсированное™растет, приводя к

дезактивации катализатора.

Изучено влияние различных способов окислительной регенерации на

степень восстановления первоначальной активности металлсодержащих

пентасилов. Найдены условия- проведения*,* окислительной регенерации

катализаторов, в ходе которой достигается практически полное удаление

кокса с их поверхности, что позволяет продлить общий срок службы,

катализаторов.

**Научная и практическая значимость:** полученные в работе

результаты представляют интерес для специалистов, занимающихся

изучением свойств цеолитных катализаторов\* и их применением в

переработке газообразных углеводородов.. Установленные зависимости

между формированием, и стабилизацией многокомпонентных каталитических

**8**

систем и их каталитической активностью открывают широкие возможности

для целенаправленного поиска и приготовления высокоэффективных

катализаторов неокислительной конверсии метана. Получены

биметаллические цеолитные системы, характеризующиеся относительно

высокой стабильностью работы. Разработанный способ проведения

окислительной регенерации дает возможность существенно повысить срок

службы катализатора за счет его многоциклового использования.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР Института химии

нефти СО РАН по теме ≪Превращение легкого углеводородного сырья в

ценные химические продукты и высококачественные топлива в присутствии

ускорителей химических реакций и при плазмохимическом воздействии≫ (ГР

№ 0120.0 404459), по гранту федеральной целевой научно-технической

программы РИ-111/001/128 ≪Исследование цеолитных катализаторов,

модифицированных наноразмерными порошками переходных металлов, на

различных стадиях дезактивации в процессе дегидроароматизации метана≫

во время проведения стажировки в Институте катализа им Г.К. Борескова СО

РАН, по проекту № 508 ≪Разработка способа получения катализатора для

переработки метана в ценные химические продукты≫ (конкурс научных

разработок молодых ученых Томской области в 2006 г.). Работа выполнена

при поддержке аспирантской стипендии компании ≪Хальдор Топсе А/О≫

(Дания).\_\_

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучена активность и стабильность пентасила с силикатным модулем 40,

содержащего различное количество наноразмерных порошков никеля, молибдена

и вольфрама, в процессе неокислительной конверсии метана. Показано,

что металлсодержащие цеолиты катализируют неокислительную

ароматизацию метана до бензола, толуола и нафталина при температуре

реакции 750 °С и объемной скорости подачи сырья 1000 ч- 1 . Установлено

характерное наличие индукционного периода, обусловленное образованием

активных форм металлов на внешней поверхности и в каналах цеолита.

Добавка к W-coдержащему цеолиту 0,1 % никеля повышает активность

катализатора и существенно сокращает продолжительность индукционного

периода.

2. Методами термодесорбции аммиака и термического анализа определены

сила и концентрация кислотных центров Ме-содержащих пентасилов после

реакционных и регенерационных циклов, а также природа и количество

образующегося на поверхности катализаторов кокса в течение различного

времени их работы. Показано, что с увеличением продолжительности

реакции происходит постепенное снижение кислотности катализаторов за

счет блокировки активных центров углеродными отложениями, приводящее

к уменьшению их каталитической активности. Установлено, что образующийся

на поверхности катализаторов кокс неоднороден и характеризуется

относительно невысокой степенью поликонденсации.

3. Методами ПЭМВР и EDX исследована микроструктура и состав Ni-, Мо-

и W/ZSM-5 катализаторов на различных стадиях дезактивации в процессе

неокислительной конверсии метана. Показано, что в начале реакции происходит

стабилизация в катализаторах карбидов металлов в двух формах —

грубодисперсная форма в виде частиц размером 5-20 нм, которые располагаются

на поверхности цеолита, и высокодисперсная фракция с размером

частиц не более 1 нм, локализованных в каналах цеолита. Установле-

128

но, что образование кокса при работе активных Ме-содержащих центров

кластерного типа происходит гораздо медленнее, чем на поверхности частиц

их карбидных фаз, что обеспечивает более стабильную работу катализаторов

в процессе дегидроароматизации метана.

4. Изучен процесс коксообразования, протекающий на поверхности Ме-

содержащих пентасилов в ходе ароматизации метана, и исследована природа

образующихся продуктов уплотнения. Установлено образование трех

типов углеродных отложений: слабоконденсированные (рыхлые) структуры

с высокой степенью разупорядоченности, объемный кокс и графитопо-

добные отложения углерода. Показано, что на частицах карбида Ni кокс

формируется и растет в виде углеродных нитей (спиралей), толщина которых

достигает 20-30 нм, а длина более 10000 нм.

5. Проведены испытания Ni-, Mo- и W-содержащих пентасилов в режиме

≪реакция-регенерация≫ и установлена продолжительность реакционных и

регенерационных циклов. Определены условия проведения окислительной

регенерации катализаторов, в ходе которой достигается практически полное

удаление кокса с их поверхности, что позволяет продлить общий срок

службы катализаторов.\_\_