

Михайлов Сергей Александрович

«Металл-цеолитные катализаторы с мезопористой системой для процесса селективного превращения метана в ароматические углеводороды»

Шифр специальности 02.00.15

Химические науки

Шифр диссертационного совета Д 002 222 02

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук
119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.: (499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института
<http://zioc.ru/>

10 октября 2017 года

Дата приема к защите

17 октября 2017 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК vak3.ed.gov.ru

18 октября 2017 года

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОХ РАН)

На правах рукописи



МИХАЙЛОВ СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**МЕТАЛЛ-ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ С МЕЗОПОРИСТОЙ СИСТЕМОЙ
ДЛЯ ПРОЦЕССА СЕЛЕКТИВНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА В
АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ**

02.00.15 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в Лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) и Лаборатории газохимии ООО «РН-ЦИР»

Научный руководитель: **Михайлов Михаил Николаевич**
кандидат химических наук, научный сотрудник
лаборатории разработки и исследования
полифункциональных катализаторов № 14 Института
органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

Официальные оппоненты: **Левинбук Михаил Исаакович**
член-корреспондент РАЕН, доктор технических наук,
профессор кафедры технологии переработки нефти
Российского государственного университета нефти и
газа им. И. М. Губкина

Савилов Сергей Вячеславович
кандидат химических наук, ведущий научный
сотрудник лаборатории катализа и газовой
электрохимии Московского государственного
университета им. М. В. Ломоносова

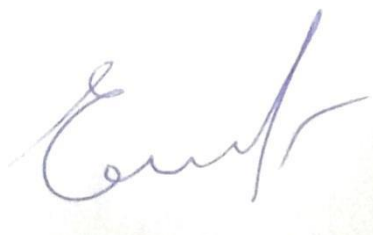
Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт нефтехимического синтеза им.
А. В. Топчиева РАН

Защита диссертации состоится «19» декабря 2017 г. в 11⁰⁰ часов на заседании Диссертационного совета Д 002.222.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук по адресу: 119991 Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН и на официальном сайте Института <http://zioc.ru/>

Автореферат разослан «26» октября 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.222.02
доктор химических наук



О. Л. Елисеев

Актуальность проблемы

Запасы природной нефти ограничены, а затраты на ее добычу постоянно возрастают в связи с увеличением доли трудноизвлекаемых запасов. Поэтому требуются альтернативные источники углеводородов, себестоимость получения которых была бы значительно ниже или соизмерима с ценой на нефть. Перспективным сырьем для получения углеводородов являются природный и попутный нефтяной газ. Утилизация не менее 95% попутного нефтяного газа, сжигаемого на факельных установках, в соответствии с Постановлением Правительства РФ № 7 от 08.01.2009 г. и проектом ФЗ «Об использовании ПНГ», а также удаленность месторождений природного и попутного нефтяного газа от регионов потребления ставят задачу разработки процессов переработки природного газа в ценные нефтехимические продукты непосредственно на месторождениях. Одним из перспективных направлений переработки метана как основного компонента природного и попутного/нефтяного газов является ароматизация метана в присутствии катализаторов – способ высокоселективного превращения метана непосредственно в ароматические углеводороды без участия кислорода, позволяющий получать ценные нефтехимические продукты.

Осуществить химическое превращение метана в жидкие углеводороды в одну стадию возможно лишь в присутствии активных бифункциональных металл-цеолитных катализаторов. Наиболее высокую активность и стабильность в превращении метана проявляет каталитическая система Mo/HZSM-5. Однако узкие каналы, образованные микропорами цеолитов, затрудняют процессы массопереноса и способствуют коксообразованию и быстрому падению активности во времени. Возможность направленного изменения каталитических свойств молибден-цеолитных катализаторов на стадии приготовления цеолитного носителя привлекает растущее внимание исследователей. Один из путей повышения стабильности цеолитных катализаторов связан с созданием вторичной мезопористости. Наличие мезопор с диаметром 2-50 нм облегчает процессы диффузии в катализаторах и способствует повышению активности каталитических систем. Еще одним способом, позволяющим изменить каталитические свойства цеолитных катализаторов, является регулирование размера кристаллитов в процессе его синтеза. Эффективный носитель для катализатора должен обладать высокой кристалличностью, определенным фазовым и морфологическим составом, кислотностью, иметь развитую систему микро- и мезопор. В связи с этим, синтез цеолитного носителя и катализатора ароматизации метана для процесса прямой переработки природного/попутного нефтяного газа в ароматические углеводороды является актуальной задачей.

Степень разработанности темы

Усилия многих научно-исследовательских групп во всем мире направлены на разработку каталитических систем, обеспечивающих высокую эффективность селективного превращения метана в ароматические углеводороды на металл-цеолитных катализаторах в неокислительных условиях. Эффективной каталитической системой для этого является молибден-цеолитная структура, содержащая 4 – 8 масс. % Мо на цеолите типа MFI (ZSM-5). Однако зачастую срок службы таких систем невелик, а активность катализатора быстро снижается вследствие быстрого зауглероживания поверхности образующимися полициклическими ароматическими углеводородами и снижения селективности по целевым продуктам реакции.

Причиной ухудшения каталитических свойств может также быть формирование молибдатов алюминия состава $Al_2(MoO_4)_3$ в ходе приготовления катализатора. Известно, что высокая температура прокаливания приводит к агрегации молибдена в крупные образования и блокированию ими каналов цеолита. Также термообработка при высокой температуре приводит к разрушению кристаллической решетки цеолита.

До недавнего времени основным методом регулирования селективности в отношении ароматических углеводородов было химическое модифицирование, например, с помощью деалюминирования, десилилирования либо силилирования. Применение данных методов способствует формированию вторичной мезопористости в структуре цеолитов. Однако подобные обработки не только изменяют распределение пор по размерам, но и вызывают изменение общей кислотности, поскольку происходит удаление сильных Брэнстедовских кислотных центров (БКЦ), присутствие которых необходимо для формирования активных центров и которые также принимают участие в ароматизации метана. Кроме того, зачастую такие способы модифицирования приводят к частичному разрушению кристаллической решетки цеолитов, также при этом довольно затруднительно осуществлять контроль целенаправленного создания материалов с требуемыми параметрами, например, объемом мезопор и кислотностью.

Кислотные свойства цеолита можно сохранить, если вторичную мезопористость в структуре цеолитов создать за счет использования твердых частиц-темплатов на стадии приготовления кристаллизационного геля. Создание мезопористых, или иерархических, цеолитных структур, то есть сочетающих в своей структуре одновременно микропоры и мезопоры, либо фрагменты мезопор в межкристаллитном пространстве является перспективным направлением в области приготовления цеолитных носителей. При этом сохраняется отношение Si/Al в решетке цеолита, а также оптимальное соотношение БКЦ и Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ). Данные системы позволяют ускорить

массообмен в пористой структуре катализатора и способствуют повышению выхода ароматических углеводородов. Направленное изменение состава синтезируемых продуктов, сочетающих системы микро- и мезопор, варьирование размера кристаллитов остаются по-прежнему менее изученными способами регулирования свойств цеолитных носителей.

Известно, что часть молибдена находится на внешней поверхности катализатора в виде частиц оксида молибдена размером не более 3 нм, а другая часть - в каналах цеолита в виде $[\text{Mo}_5\text{O}_{12}]^{6+}$ структур. В процессе приготовления катализатора молибден мигрирует в каналы цеолита и закрепляется в виде Mo_2O_5^- димеров в катионообменных центрах цеолита, замещая при этом два водорода БКЦ цеолита. В условиях реакции оксидные частицы превращаются в кластеры MoC_x , локализованные в каналах цеолита. Образованные карбидные кластеры молибдена устойчивы к агломерации в течение продолжительного периода проведения реакции. Формирование вторичной мезопористости в структуре цеолитных носителей может способствовать лучшей дисперсности молибдена в объеме пор катализатора и, соответственно, сформированных активных центров Mo_2C .

Цель работы

Целью настоящего исследования явился синтез молибден-цеолитных катализаторов с мезопористой системой для процесса селективного превращения метана в ароматические углеводороды на основе цеолитов с различным размером кристаллов, изучение физико-химических свойств синтезированных цеолитов и катализаторов, а также их каталитических свойств.

Научная новизна

Впервые проведено комплексное исследование селективного превращения метана в ароматические углеводороды в присутствии металл-цеолитных катализаторов с мезопористой системой. Показано, что создание вторичной мезопористой системы в структуре цеолитных носителей позволяет обеспечить высокую степень кристалличности и морфологически однородный состав цеолитов.

Установлено, что увеличение размера кристаллов цеолита ZSM-5 с 0,10 – 0,15 мкм до 1,5 – 1,7 мкм способствует снижению его кислотности и препятствует формированию молибдатов алюминия в процессе приготовления катализатора. В результате происходит снижение интенсивности образования кокса, что улучшает показатели работы катализаторов ароматизации метана: увеличиваются конверсия метана и выход ароматических углеводородов.

Определена роль вторичного темплата, вводимого в состав кристаллизационного геля в процессе синтеза цеолитного носителя. Установлено, что в зависимости от природы вторичного темплата можно синтезировать цеолитные структуры с различным объемом мезопор, при этом форма и морфологические особенности кристаллов цеолитов напрямую влияют на их кислотность. Использование в качестве вторичного темплата нанопорошка углерода способствует наибольшему увеличению объема мезопор (с 0,03 до 0,07 см³/г).

С использованием комплекса физико-химических методов показано, что создание вторичной мезопористости в структуре крупнокристаллического цеолита ZSM-5 способствует лучшему распределению молибдена в объеме пор катализатора, что позволяет повысить конверсию метана и выход ароматических углеводородов и при этом значительно снизить количество плотных коксовых отложений.

Теоретическая и практическая значимость работы

Установлены мольные соотношения компонентов в составе кристаллизационного геля в процессе кристаллизации цеолитов, позволяющие получить различные по размеру кристаллы. Установлено снижение кислотности поверхности кристаллов цеолитов с увеличением их размера и отсутствие молибдатов алюминия в фазовом составе катализатора. Результаты исследования позволили установить эффект снижения кислотности внешней поверхности без частичного разрушения цеолитной структуры, наблюдаемой, например, при деалюминировании цеолитов. При этом показано, что создание дополнительной мезопористости в структуре синтезированных крупнокристаллических цеолитов позволяет улучшить дисперсность активного компонента и повысить каталитическую активность.

С практической точки зрения особый интерес представляет тот факт, что синтезированные в ходе выполнения диссертационной работы цеолитные системы могут быть использованы в качестве носителей для катализаторов процесса ароматизации метана как основного компонента природного и попутного нефтяного газа.

Апробация работы

По результатам работы опубликовано 2 статьи в научном журнале «Известия РАН. Серия химическая», рекомендованном ВАК при Минобрнауки России, и получен 1 патент РФ. Отдельные части диссертационной работы были представлены в виде 5 тезисов докладов на российских и международных конференциях: V семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям» (Республика Алтай, 2015 г.), X международная конференция “Mechanisms of Catalytic Reactions” (Светлогорск, Россия, 2016 г.), V Российская конференция

«Актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, 2016 г.), XI Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН (Москва, 2016) и международная конференция «Наноматериалы: новые методы синтеза» (Москва, 2017).

Публикации

Основное содержание работы отражено в 2 статьях в ведущих научных журналах и 5 тезисах докладов на российских и международных конференциях, получен 1 патент РФ.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 144 страницах, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Библиографический список состоит из 171 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В работе были синтезированы и исследованы микропористые цеолитные носители типа MFI с различным размером кристаллов и цеолитные носители типа MFI с мезопористой системой. На основе полученных цеолитов были синтезированы молибден-содержащие катализаторы (4 масс. % Mo) процесса селективного превращения метана в ароматические углеводороды (бензол-толуол-нафталиновая фракция). В работе определено влияние кислотных, морфологических и текстурных особенностей цеолитов на физико-химические и каталитические свойства катализаторов.

На начальном этапе исследования катализаторов процесса селективного превращения метана в ароматические углеводороды были синтезированы и исследованы цеолитные носители типа MFI (ZSM-5) с различным размером кристаллов: 0,10 – 0,15 мкм (ZSM-5-S), 0,80 – 1,00 мкм (ZSM-5-M) и 1,50 – 1,70 мкм (ZSM-5-L). Для синтеза линейки указанных цеолитов был применен гидротермальный способ кристаллизации в среде структурообразующих агентов. При этом с целью синтеза мелкокристаллических кристаллов цеолитов использовали кристаллизационную среду с высоким молярным содержанием воды. Для цеолитов со средним размером кристаллов 0,10 – 0,15 мкм (ZSM-5-S) молярные соотношения компонентов в составе кристаллизационного геля составили: $1\text{Al}_2\text{O}_3$: 30SiO_2 : 10TPAON : $2,1\text{Na}_2\text{O}$: $1380\text{H}_2\text{O}$ при использовании в качестве темплата гидроксида тетрапропиламмония (25 масс. %) и $1\text{Al}_2\text{O}_3$: 30SiO_2 : $3,4\text{Na}_2\text{O}$: 9TETA : $1250\text{H}_2\text{O}$ (ZSM-5-S2) при использовании в качестве темплата триэтилентетрамина (60 масс. %). Для цеолита со средним размером кристаллов 0,80 – 1,00 мкм (ZSM-5-M) молярное соотношение компонентов в составе кристаллизационного геля составило: $1\text{Al}_2\text{O}_3$: 30SiO_2 : 10TPAON : $2,1\text{Na}_2\text{O}$: $690\text{H}_2\text{O}$. С целью синтеза крупнокристаллического цеолита (1,50 – 1,70 мкм) молярное соотношение компонентов в составе кристаллизационного геля

составило: $1\text{Al}_2\text{O}_3: 30\text{SiO}_2: 3,4\text{Na}_2\text{O}: 9\text{TЭТА}: 650\text{H}_2\text{O}$ (ZSM-5-L) и $1\text{Al}_2\text{O}_3: 30\text{SiO}_2: 3,4\text{Na}_2\text{O}: 9\text{TЭТА}: 450\text{H}_2\text{O}$ (ZSM-5-L2).

С использованием натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ), блок-сополимера Pluronic P123 и нанопорошка углерода в качестве вторичных темплатов синтезированы крупнокристаллические цеолиты типа MFI с мезопористой системой. Синтез крупнокристаллических мезопористых цеолитов проводили аналогично синтезу цеолита ZSM-5-L, но с добавлением навески твердого темплата перед введением ТЭОС. Среди них нанопорошок углерода «Carbon Black nanopowder», блок-сополимер «Pluronic P123» и Na-КМЦ. Количество вводимого вторичного темплата рассчитывали, исходя из мольного соотношения в составе кристаллизационного геля $1\text{Al}_2\text{O}_3: 30\text{SiO}_2: 9\text{TЭТА}: 3,4\text{Na}_2\text{O}: 650\text{H}_2\text{O}: 150\text{T}$, где Т – соответствующий вторичный темплат.

Характеризация полученных цеолитов и катализаторов была проведена с использованием комплекса физико-химических методов анализа: РФА, ААС, СЭМ, EDX, ИК-спектроскопии DRIFTS, ТПД аммиака, азотной порометрии, ^{27}Al и ^{29}Si ЯМР-спектроскопии, РФЭ-спектроскопии, а характеризация углеродистых отложений после изучения процесса селективного превращения метана в ароматические углеводороды в присутствии металл-цеолитных катализаторов с мезопористой системой проведена методами ТПО, ТГА-ДСК и ИК-спектроскопии НПВО.

1. Синтез и физико-химические свойства микропористых цеолитов типа MFI с различным размером кристаллов

Данные рентгенофазового анализа были использованы для изучения фазового состава образцов синтезированных мелко- и крупнокристаллических цеолитных носителей.

На рисунке 1 приведены рентгенограммы синтезированных образцов цеолитных носителей, полученных при различных мольных соотношениях воды в составе кристаллизационного геля, синтезированных с использованием в качестве темплата ТРАОН (ZSM-5-S и ZSM-5-M) (а) и ТЭТА (ZSM-5-L, ZSM-5-S2 и ZSM-5-L2). На рентгенограммах образцов ZSM-5-S, ZSM-5-M и ZSM-5-L видны хорошо разрешенные пики в диапазоне $6-34^\circ$ углов 2θ , которые могут быть идентифицированы как цеолит со структурой типа MFI. Отсутствие следов аморфного фона и уширения линий пиков свидетельствует о высокой степени кристалличности синтезированных образцов цеолитов. В таблице 1 приведены результаты по определению степени кристалличности образцов и модуля согласно данным РФА, ААС и EDX, полученные для образцов мелко- и крупнокристаллических цеолитных носителей. Увеличение мольного соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в синтезируемом геле с 650 (для ZSM-5-L) до 1250 (для ZSM-5-S2) приводит к

снижению степени кристалличности с 95 до 75%, а модуль цеолита составляет 40 (таблица 1).

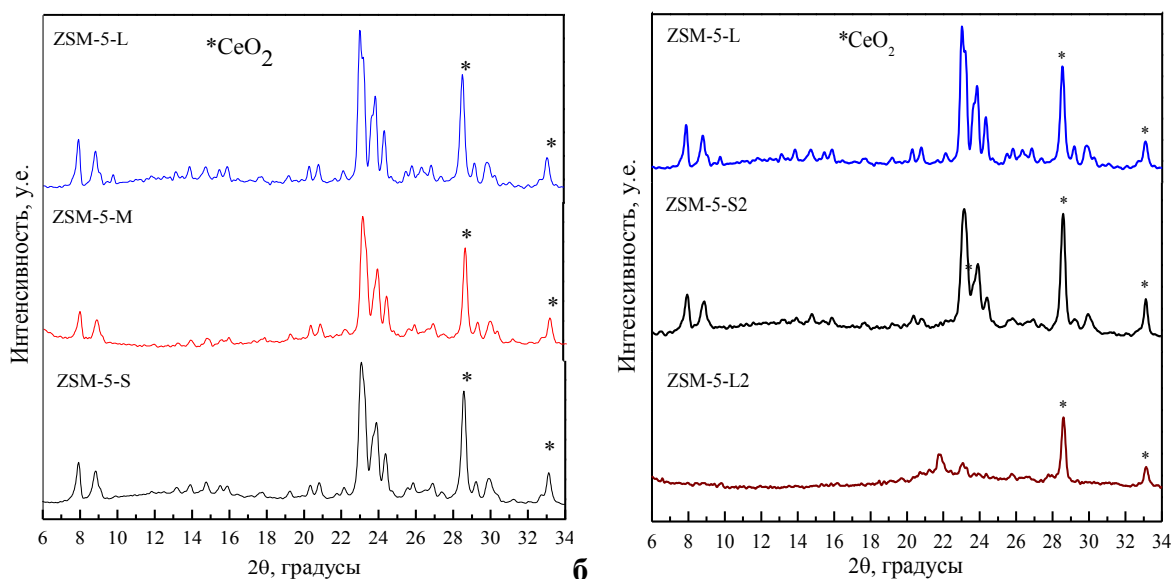


Рисунок 1. Рентгенограммы, зарегистрированные для цеолитов ZSM-5-S, ZSM-5-M и ZSM-5-L (а) и ZSM-5-L, ZSM-5-S2 и ZSM-5-L2 (б). Пики при $28,6^\circ$ и $33,0^\circ$ угла 2θ соответствуют дифракции CeO_2 , используемого в качестве внутреннего стандарта

Снижение содержания воды в синтезируемом геле до соотношения $1\text{Al}_2\text{O}_3 : 450\text{H}_2\text{O}$ (ZSM-5-L2) не приводит к получению кристаллической фазы (кристалличность не превышает 5%): на рисунке 1б для образца ZSM-5-L2 видно наличие следов аморфного фона и слабоинтенсивные пики при $21,8^\circ$ и $23,2^\circ$. В связи с этим образец ZSM-5-L2 не изучали остальными физико-химическими методами.

Таблица 1. Фазовый состав, степень кристалличности и мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (модуль) цеолитов ZSM-5-S, ZSM-5-M и ZSM-5-L по данным рентгенофазового анализа, атомно-абсорбционной спектроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа

| Название цеолита | Используемый темплат | Мольное соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ | Степень кристалличности | Фазовый состав | Модуль цеолита ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) по данным методов анализа | | |
|------------------|----------------------|--|-------------------------|----------------|---|-----|-----|
| | | | | | РФА | ААС | EDX |
| ZSM-5-S | ТРАОН | 1/1380 | 95% | MFI | 35 | 28 | 28 |
| ZSM-5-S2 | ТЭТА | 1/1250 | 75% | MFI | 40 | 29 | 32 |
| ZSM-5-M | ТРАОН | 1/690 | 95% | MFI | 35 | 30 | 33 |
| ZSM-5-L | ТЭТА | 1/650 | 95% | MFI | 35 | 30 | 31 |
| ZSM-5-L2 | ТЭТА | 1/450 | 5% | аморф. | не опр. | - | - |

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) установлены форма и размеры кристаллов синтезированных образцов мелко- и крупнокристаллических микропористых цеолитных носителей, а методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) определён их элементный состав (рисунок 2).

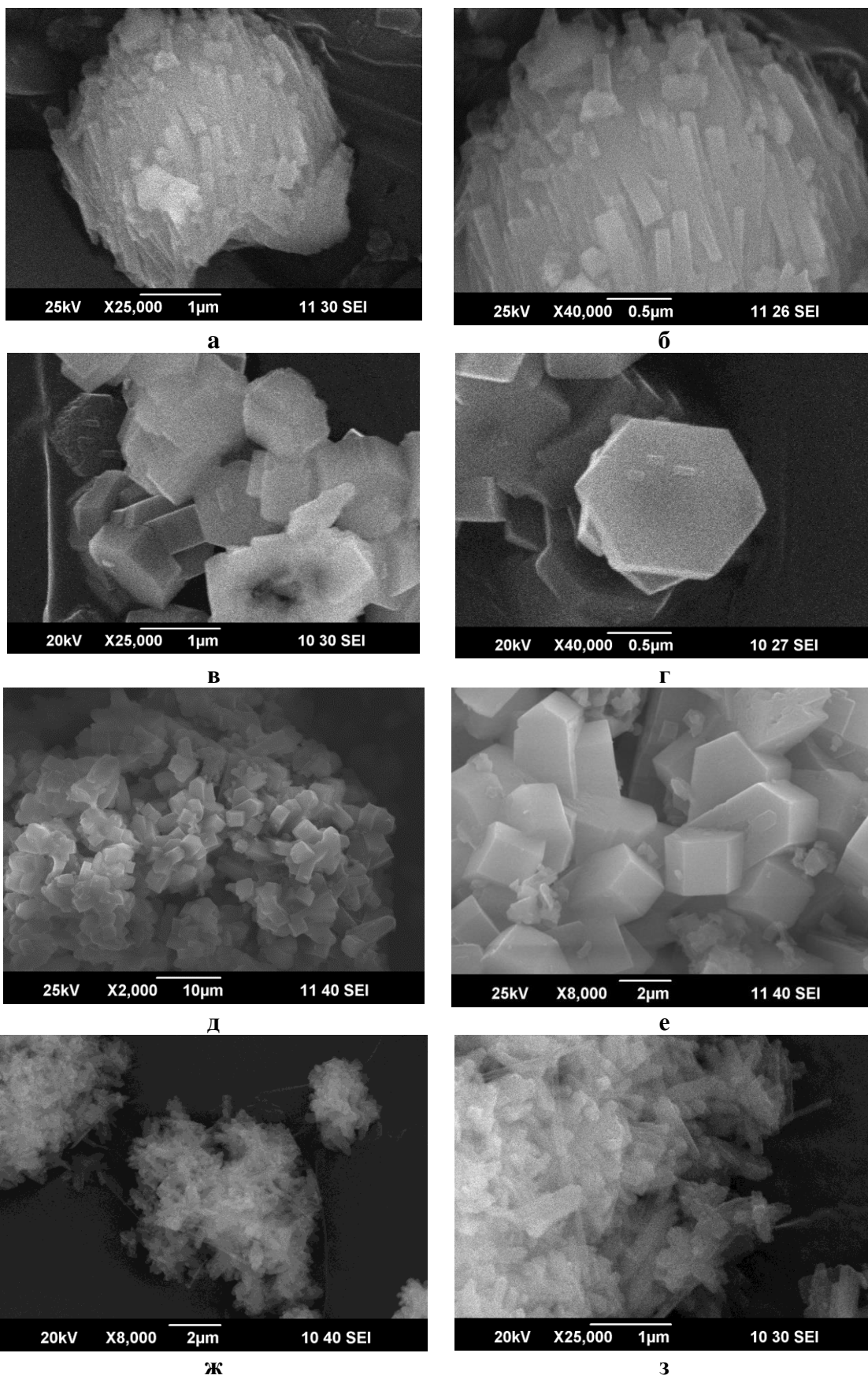


Рисунок 2. Микрофотографии образцов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: цеолит ZSM-5-S, увеличение 25000 (а) и 40000 раз (б); цеолит ZSM-5-M, увеличение 25000 (в) и 40000 раз (г); цеолит ZSM-5-L, увеличение 2000 раз (д) и 8000 раз (е); цеолит ZSM-5-S2, увеличение 8000 раз (ж) и 25000 раз (з)

Цеолит ZSM-5-S (рисунки 2а, б) синтезирован в виде крупных агломератов сферической формы размером до 2-3 мкм, состоящих из сросшихся мелких кристаллитов с формой параллелепипедов длиной около 150 нм. Присутствуют также сферические агломераты размером 1,5-2 мкм, состоящие из кристаллитов «чешуйчатой» формы. Цеолит ZSM-5-M сформирован в виде более крупных кристаллитов по сравнению с ZSM-5-S. Кристаллы имеют правильную форму уплощенного шестигранника со средним диаметром кристалла, достигающим 0,8–1,0 мкм и толщиной 200-300 нм (рисунки 2в, г). Синтезированный образец цеолита ZSM-5-L является крупнокристаллическим. На микрофотографии, полученной с увеличением в 8000 раз (рисунки 2д, е), видны крупные агломераты кристаллитов. Размер зерен кристаллитов данных образцов в среднем составляет 1,5-1,7 мкм, а отдельные кристаллы достигают 3 мкм. Все кристаллы ZSM-5-L имеют ромбическую сингонию с размером грани кристалла 1,5-2 мкм. На микрофотографиях заметны и более мелкие кристаллики, но в незначительном количестве. Изменение мольного соотношения с $1\text{Al}_2\text{O}_3:650\text{H}_2\text{O}$ до $1\text{Al}_2\text{O}_3:1250\text{H}_2\text{O}$ в синтезируемом геле образца цеолита ZSM-5-S2 приводит к резкому уменьшению размера кристаллов. На микрофотографиях ZSM-5-S2, сделанных с увеличением в 8000 и 25000 раз, видны крупные агломераты кристаллов, которые состоят из мелких кристаллитов формы параллелепипеда с длиной меньшей стороны около 200 нм (рисунок 2ж, з).

Данные азотной порометрии и ИК-спектроскопии DRIFTS были использованы для изучения свойств поверхности и кислотности образцов мелко- и крупнокристаллических микропористых цеолитных носителей (таблица 2).

Таблица 2. Площадь поверхности и объем пор образцов цеолитов ZSM-5-S, ZSM-5-S2, ZSM-5-M и ZSM-5-L

| Образец носителя | $S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$ | $S_{\text{микро}}, \text{ м}^2/\text{г}$ | $V_{\text{общ}}, \text{ см}^3/\text{г}$ | $V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$ | $V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$ |
|------------------|--|--|---|---|--|
| ZSM-5-S | 348 | 242 | 0,14 | 0,11 | 0,03 |
| ZSM-5-S2 | 356 | 234 | 0,15 | 0,11 | 0,03 |
| ZSM-5-M | 336 | 244 | 0,15 | 0,12 | 0,03 |
| ZSM-5-L | 328 | 256 | 0,16 | 0,13 | 0,03 |

Удельная площадь микропор при снижении размера кристалла уменьшается с 256 $\text{м}^2/\text{г}$ в случае ZSM-5-L до 242 $\text{м}^2/\text{г}$ для ZSM-5-S и 234 $\text{м}^2/\text{г}$ для ZSM-5-S2. Объем мезопор для каждого из образцов не превышает 0,03 $\text{см}^3/\text{г}$ (табл. 2). Объем микропор незначительно увеличивается с увеличением размера кристалла с 0,11 $\text{см}^3/\text{г}$ для ZSM-5-S до 0,13 $\text{см}^3/\text{г}$ для ZSM-5-L, также при этом возрастает общий объем пор с 0,14 $\text{см}^3/\text{г}$ для ZSM-5-S до 0,16 $\text{см}^3/\text{г}$ для ZSM-5-L. На рисунке 3 представлены ИК-спектры дейтерированного ацетонитрила, адсорбированного на мелко- и крупнокристаллическом цеолите ZSM-5 (ZSM-5-S и ZSM-5-L).

При адсорбции CD_3CN в спектрах образцов наблюдается полоса поглощения, характерная для $C\equiv N$ валентных колебаний ($2324 - 2325\text{ см}^{-1}$) в молекулах ацетонитрила,

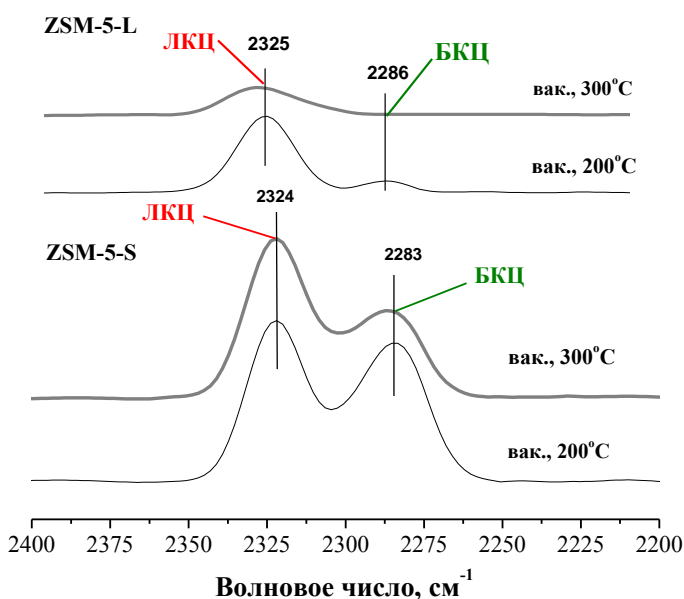


Рисунок 3. ИК-спектры CD_3CN , адсорбированного на образцах мелкокристаллического (ZSM-5-S) и крупнокристаллического (ZSM-5-L) цеолита

адсорбированного на сильных Льюисовских кислотных центрах (ЛКЦ) носителя. Помимо этой полосы в спектрах образцов ZSM-5-S и ZSM-5-L присутствует полоса при $2283 - 2286\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям $C\equiv N$ в молекулах ацетонитрила, координированных БКЦ. Интенсивность поглощения при 2286 и 2325 см^{-1} в спектре носителя ZSM-5-L ниже интенсивности соответствующих полос в спектре ZSM-5-S. Меньшая интенсивность полос поглощения в случае образца ZSM-5-L указывает на то, что кислотность

крупнокристаллического цеолита ниже, чем цеолитов с меньшим размером кристаллитов. Дейтерированный ацетонитрил сильнее удерживается при десорбции на мелкокристаллическом цеолите ZSM-5-S после вакуумирования при 300°C , чем на ZSM-5-L, что указывает на присутствие более сильных центров в цеолите ZSM-5-S.

2. Синтез и физико-химические свойства цеолитов типа MFI с мезопористой системой

Все образцы синтезированных образцов крупнокристаллических цеолитов ZSM-5 с мезопористой системой имеют хорошо разрешенные пики в диапазоне $6-34^\circ (2\theta)$, которые совпадают с положением отражений на рентгенограмме цеолита типа MFI (рисунок 4). Введение в качестве вторичных темплатов Na-KMЦ и нанопорошка углерода не снижает степень кристалличности цеолитов ZSM-5-L-meso-CMC и ZSM-5-L-meso-CB по сравнению с микропористым образцом ZSM-5-L и ZSM-5-комм. (таблица 3). Однако при использовании блок-сополимера Pluronic P123 степень кристалличности становится несколько ниже (85%), что, вероятно, обусловлено замедлением процесса кристаллизации вследствие повышения вязкости кристаллизационного геля при введении данного блок-сополимера как вторичного темплата. Образец коммерческого цеолита по своему фазовому составу также соответствует цеолитам со структурой типа MFI и также имеет высокую степень кристалличности.

Таблица 3. Фазовый состав, степень кристалличности и мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (модуль) цеолитов, синтезированных с добавлением различных вторичных темплатов, по данным рентгенофазового анализа, атомно-абсорбционной спектроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа

| Название цеолита | Степень кристалличности | Фазовый состав | Модуль цеолита ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) по данным методов анализа | | |
|-------------------|-------------------------|----------------|---|-----|-----|
| | | | РФА | ААС | EDX |
| ZSM-5-комм. | 95% | MFI | 35 | 29 | 30 |
| ZSM-5-L | 95% | MFI | 35 | 29 | 28 |
| ZSM-5-L-meso-P123 | 85% | MFI | 35 | 28 | 29 |
| ZSM-5-L-meso-CMC | 95% | MFI | 35 | 29 | 30 |
| ZSM-5-L-meso-CB | 95% | MFI | 35 | 28 | 28 |

Модуль всех синтезированных цеолитов по данным РФА составил 35. По данным ААС и EDX мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ варьируется в пределах 28 – 30, что соответствует используемому мольному соотношению в составе геля.

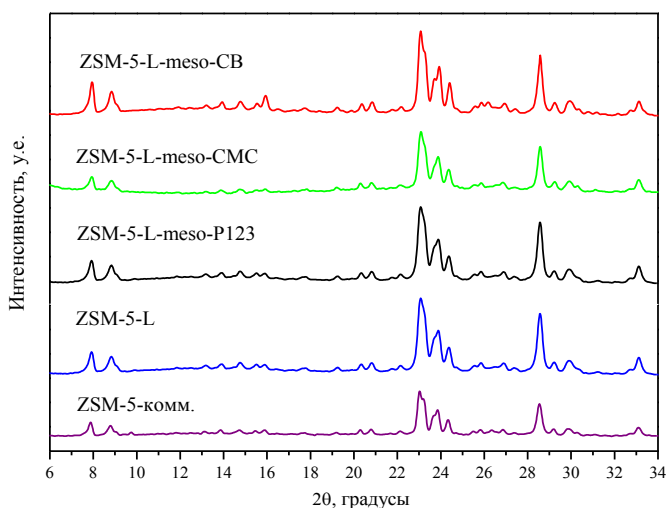


Рисунок 4. Рентгенограммы, зарегистрированные для образцов мезопористых цеолитов ZSM-5-L, ZSM-5-L-meso-P123, ZSM-5-L-meso-CMC, ZSM-5-L-meso-CB в сравнении с ZSM-5-комм.

Для цеолита ZSM-5-L-meso-P123 характерны однородные, менее крупные кристаллиты со средним диаметром 1,10 – 1,30 мкм (рисунки 5а, б), чем у крупнокристаллического цеолита ZSM-5-L. Цеолит ZSM-5-L-meso-CMC состоит из плотных крупных сросшихся агломератов кристаллов. Средний размер кристаллитов составляет 1,6-1,8 мкм, на микрофотографиях также видны и более мелкие кристаллы цеолита (рисунок 5в, г). Отдельные кристаллы достигают 3 мкм, причем все они имеют ромбическую форму с размером грани 1,5-2 мкм. Для цеолита ZSM-5-L-meso-CB характерны однородные крупные кристаллиты со средним диаметром 1,50 – 1,70 мкм (рисунок 5д, е). На рисунках 5ж, з видно, что коммерческий цеолит ZSM-5-комм. отличается присутствием мелких кристаллов: средний размер составляет менее 100 нм. В окружении этих кристаллов также находится значительное количество и более мелких неоднородных кристаллов различных форм в виде агломератов.

Добавление вторичного мезотемплата в кристаллизационный гель увеличивает общий объем пор вследствие увеличения объема мезопор (с $0,03 \text{ см}^3/\text{г}$ для ZSM-5-L до $0,07 \text{ см}^3/\text{г}$ для ZSM-5-L-meso-CB) (таблица 4). Удельная площадь поверхности при добавлении вторичного темплата практически не изменяется ($328 - 347 \text{ м}^2/\text{г}$), также как и объем микропор.

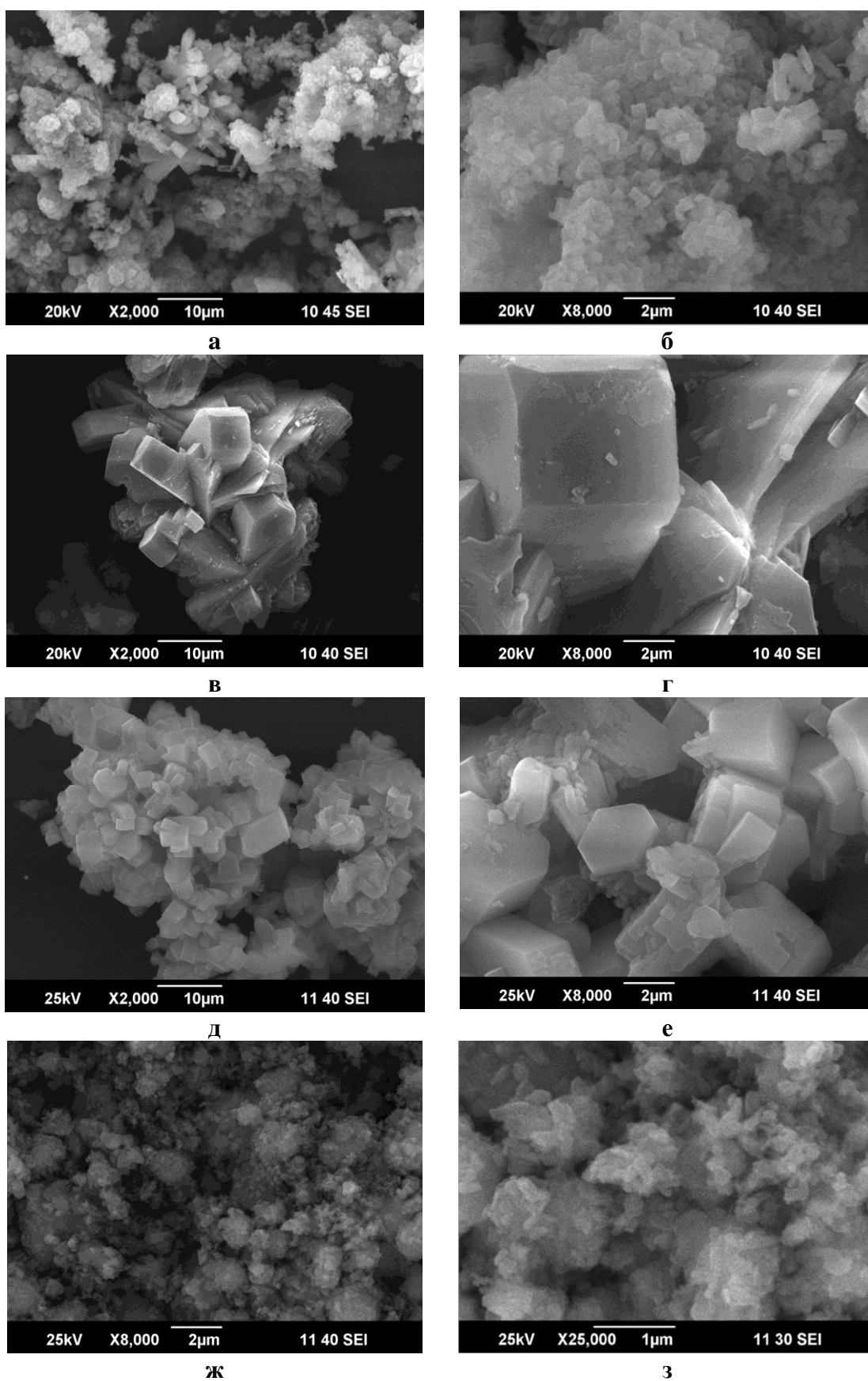


Рисунок 5. Микрофотографии образцов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: цеолит ZSM-5-L-meso-P123, увеличение 2000 (а) и 8000 раз (б); цеолит ZSM-5-L-meso-CMC, увеличение 2000 (в) и 8000 раз (г); цеолит ZSM-5-L-meso-CB, увеличение 2000 раз (д) и 8000 раз (е); цеолит ZSM-5-комм., увеличение 8000 раз (ж) и 25000 раз (з)

Таблица 4. Площадь поверхности, площадь микропор и объем пор образцов крупнокристаллических мезопористых цеолитов в сравнении с микропористым ZSM-5-L и коммерческим цеолитом ZSM-5-комм.

| Образец цеолита | $S_{БЭТ}$, м ² /г | $S_{микро}$, м ² /г | $V_{общ}$, см ³ /г | $V_{микро}$, см ³ /г | $V_{мезо}$, см ³ /г |
|-------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| ZSM-5-комм. | 356 | 238 | 0,15 | 0,11 | 0,02 |
| ZSM-5-L | 348 | 242 | 0,14 | 0,11 | 0,03 |
| ZSM-5-L-meso-P123 | 337 | 262 | 0,17 | 0,12 | 0,05 |
| ZSM-5-L-meso-CMC | 347 | 264 | 0,18 | 0,12 | 0,06 |
| ZSM-5-L-meso-CB | 328 | 242 | 0,19 | 0,12 | 0,07 |

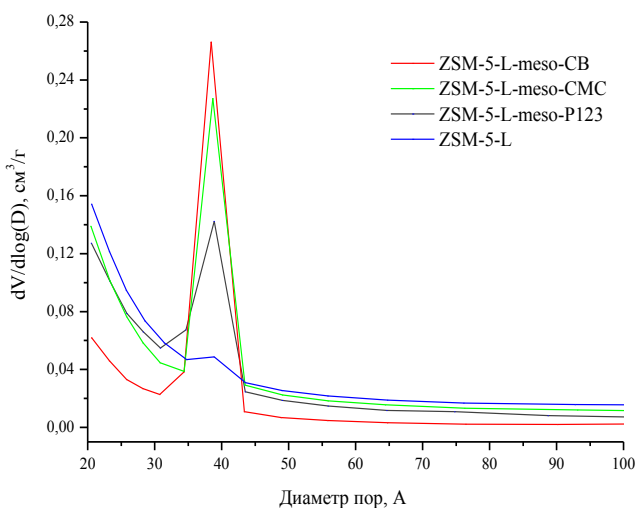


Рисунок 5. Распределение пор по размеру в образцах крупнокристаллических цеолитов с мезопористой системой в диапазоне 20-100 Å

Изучено распределение пор образцов крупнокристаллических цеолитов с мезопористой системой по размеру в диапазоне 20-100 Å (рисунок 6). Так, для образца ZSM-5-L, синтезированного без добавления вторичного темплата, пик в диапазоне 30-45 Å, соответствующий мезопорам, практически отсутствует, заметно небольшое плечо. При использовании вторичных темплатов образуются мезопоры со средним диаметром 30-45 Å, о чем свидетельствует появление

характерного пика в соответствующем диапазоне. Наиболее интенсивный пик получен для цеолита ZSM-5-L-meso-CB, обладающего наибольшим объемом мезопор (0,07 см³/г).

3. Влияние кислотных, морфологических и текстурных особенностей цеолитов на физико-химические свойства катализаторов

Методом ТПД NH₃ изучена кислотность молибденсодержащих катализаторов ароматизации метана, синтезированных на основе мелко- и крупнокристаллических цеолитных носителей. На приведенных спектрах ТПД NH₃ (рисунок 6) заметны две области. Низкотемпературная область до ~250°C отражает десорбцию физически адсорбированных молекул аммиака, адсорбированного на незамещенных катионных центрах (150 – 180°C), а также десорбции аммиака со слабых кислотных центров (210 – 255°C).

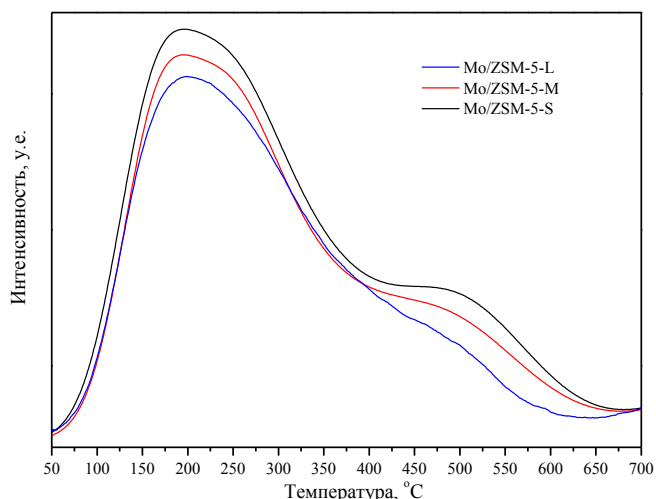


Рисунок 6. Спектры ТПД NH_3 для образцов катализаторов, приготовленных на основе цеолитов ZSM-5-S, ZSM-5-M и ZSM-5-L

Высокотемпературная область при 350-550°C соответствует десорбции аммиака, адсорбированного на средних и сильных кислотных центрах – БКЦ и ЛКЦ. Интенсивность высокотемпературного пика в виде плеча в диапазоне 500-525°C в случае катализатора на основе мелкокристаллического цеолита Mo/ZSM-5-S выше, чем для Mo/ZSM-5-M и Mo/ZSM-5-L. Кроме того, с увеличением размера кристаллов максимум высокотемпературного пика смещается с 500 до 525°C. Из данных количества десорбированного аммиака с кислотных центров молибден-цеолитных катализаторов (таблица 5) можно заключить, что наибольшей кислотностью обладает катализатор, приготовленный на основе мелкокристаллического цеолитного носителя ZSM-5-S (количество сильных кислотных центров составляет 417 мкмоль/г). При увеличении размера кристалла цеолитного носителя снижается количество как слабых, так и сильных кислотных центров. В случае крупнокристаллического катализатора Mo/ZSM-5-L количество десорбированного аммиака с сильных центров составило 329 мкмоль/г.

Таблица 5. Кислотность образцов молибден-цеолитных катализаторов, приготовленных на основе цеолитов ZSM-5-S, ZSM-5-M и ZSM-5-L

| Образец | Количество десорбированного аммиака с центров, мкмоль/г | | |
|------------|---|--------|---------|
| | Общее | Слабые | Сильные |
| Mo/ZSM-5-S | 846 | 429 | 417 |
| Mo/ZSM-5-M | 767 | 379 | 388 |
| Mo/ZSM-5-L | 641 | 312 | 329 |

На рисунке 7 представлены ^{27}Al ЯМР-спектры Mo-содержащих катализаторов, приготовленных на основе мелко- и крупнокристаллического ZSM-5. Известно, что положение резонансного пика (химический сдвиг) для четырех-координированного алюминия в решетке цеолита находится в районе 50-60 м.д., тогда как шести-координированные атомы алюминия проявляются в виде сигнала около 0 м.д. В спектрах ^{27}Al для образцов Mo/ZSM-5-S и Mo/ZSM-5-L видно присутствие интенсивного сигнала при 50 – 60 м.д. и слабого сигнала при 0 м.д. Это указывает на то, что в образцах Mo/ZSM-5-S и Mo/ZSM-5-L алюминий находится в разных координационных состояниях (координационное число 4 и 6). Кроме того, обнаружена одинаковая суммарная

интенсивность сигнала от алюминия, что указывает на то, что в этих образцах атомное отношение Si/Al одинаковое (согласно РФА модуль цеолитов равен 35). Наличие основного сигнала при 50-60 м.д., характеризующего четырехкоординированный алюминий, свидетельствует о высокой кристалличности образцов катализаторов. Наличие полосы при ~15 м.д. в спектре Mo/ZSM-5-S характеризует октаэдрически координированный алюминий в составе молибдата алюминия $Al_2(MoO_4)_3$, образовавшегося

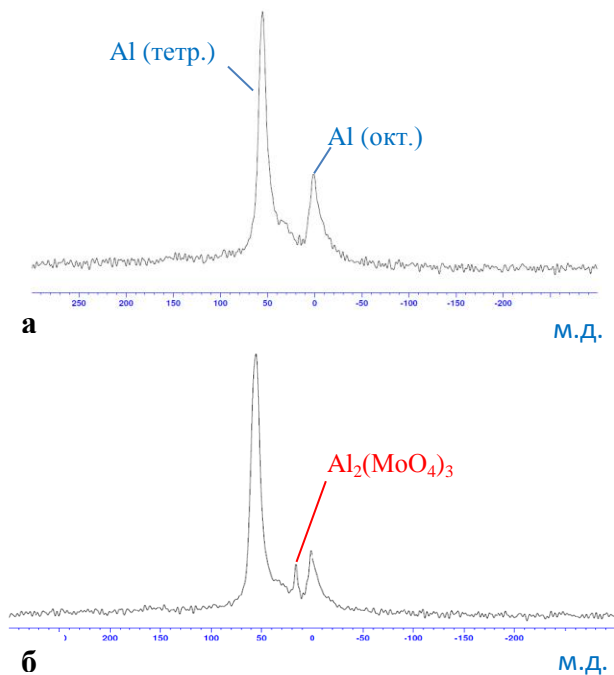


Рисунок 7. ^{27}Al ЯМР-спектры катализаторов Mo/ZSM-5-L (а) и Mo/ZSM-5-S (б)

при взаимодействии внещеточного алюминия с молибденом. Это в большей степени характерно для мелкокристаллических цеолитов, обладающих, как было показано выше, большей кислотностью внешней поверхности. В случае крупнокристаллического цеолита ZSM-5-L формирование молибдатов алюминия не зарегистрировано.

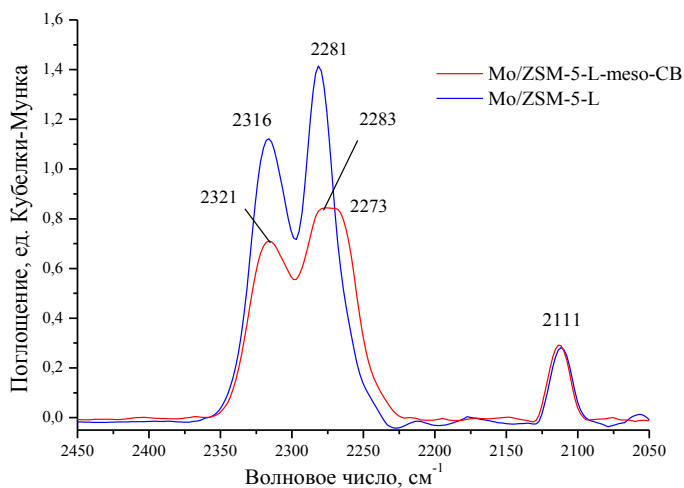


Рисунок 8. Сравнение ИК-спектров адсорбированного CD_3CN , зарегистрированных на образцах катализаторов Mo/ZSM-5-L и Mo/ZSM-5-L-meso-CB

колебаниям $C\equiv N$ в молекулах ацетонитрила, адсорбированных на БКЦ с высокочастотным сдвигом 28-30 cm^{-1} .

На ИК-спектрах CD_3CN (рис. 8), адсорбированного на катализаторах Mo/ZSM-5-L и Mo/ZSM-5-L-meso-CB, видно, что при адсорбции CD_3CN в спектрах образцов наблюдается полоса поглощения, характерная для $C\equiv N$ валентных колебаний (2316-2321 cm^{-1}) в молекулах ацетонитрила, адсорбированного на сильных ЛКЦ. В спектрах образцов Mo/ZSM-5-L и Mo/ZSM-5-L-meso-CB присутствует полоса при 2281-2283 cm^{-1} , соответствующая валентным

В спектре катализатора Mo/ZSM-5-L-meso-CB имеется широкая интенсивная полоса при 2273-2283 см⁻¹ (рисунок 8). После десорбции ацетонитрила при комнатной температуре обнаружено, что эта широкая полоса состоит из двух полос с максимумами при 2273 см⁻¹ и 2283 см⁻¹. Полоса при 2273 см⁻¹ относится к физически адсорбированному ацетонитрилу, а полоса при 2283 см⁻¹ – валентным колебаниям C≡N в молекулах ацетонитрила, адсорбированных на сильных БКЦ. Интенсивность поглощения при 2283 см⁻¹, наблюдаемая в спектре катализатора Mo/ZSM-5-L-meso-CB, ниже, чем интенсивность полосы при 2281 см⁻¹ в спектре Mo/ZSM-5-L, что можно объяснить большей локализацией молибдена в мезопорах катализатора.

По-видимому, образование системы мезопор облегчает миграцию ионов молибдена в каналы цеолита и увеличивает степень замещения гидроксильных групп ионами молибдена. Чтобы получить представление о состоянии молибдена в катализаторах, можно проанализировать данные РФЭ-спектроскопии (таблица 6).

Таблица 6. Энергии связи и атомные отношения Mo(3d)/Si для катализаторов Mo/ZSM-5-L, Mo/ZSM-5-meso-P123, Mo/ZSM-5-meso-CMC и Mo/ZSM-5-meso-CB в сравнении с Mo/ZSM-5-комм. по данным РФЭ-спектроскопии

| Наименование катализатора | Энергия связи, эВ Mo 3d _{5/2} | Атомное отношение Mo(3d)/Si |
|---------------------------|--|-----------------------------|
| Mo/ZSM-5-комм. | 232,5 | 0,958 |
| Mo/ZSM-5-L | 232,5 | 0,719 |
| Mo/ZSM-5-L-meso-P123 | 232,5 | 0,688 |
| Mo/ZSM-5-L-meso-CMC | 232,5 | 0,629 |
| Mo/ZSM-5-L-meso-CB | 232,6 | 0,592 |

Величины энергии связи Mo 3d_{5/2} электронов на поверхности катализаторов (232,5–232,6 эВ) показывают, что Mo в них находится в электронном состоянии 6+. Незначительные различия значений энергий связи Mo

3d_{5/2} в 0,1 эВ могут указывать на погрешности при аппроксимации экспериментальных линий спектров. Поскольку данные РФЭС отражают концентрацию элементов в приповерхностных слоях, можно предположить, что наиболее обогащена молибденом поверхность катализатора Mo/ZSM-5-комм. Увеличение размера кристалла цеолита способствует снижению атомного отношения Mo(3d)/Si на поверхности Mo/ZSM-5-L до 0,719. Установлено уменьшение атомного отношения Mo(3d)/Si от 0,719 до 0,592 в ряду Mo/ZSM-5-комм. > Mo/ZSM-5-L > Mo/ZSM-5-L-meso-P123 > Mo/ZSM-5-L-meso-CMC > Mo/ZSM-5-L-meso-CB. Наличие мезопористой структуры цеолита в катализаторах способствует более равномерному распределению молибдена в объеме катализатора и присутствию металла в мезопорах.

4. Каталитические свойства синтезированных металл-цеолитных катализаторов в реакции селективного превращения метана в ароматические углеводороды

Катализатор Mo/ZSM-5-L превосходит катализаторы на основе мелкокристаллических цеолитов Mo/ZSM-5-S, Mo/ZSM-5-S2 и Mo/ZSM-5-M по конверсии метана (рисунок 9а). Конверсия метана на катализаторе Mo/ZSM-5-L после 1 ч работы составила 7,9%, что выше, чем на Mo/ZSM-5-M (6,5%) и Mo/ZSM-5-S (5,6%). Конверсия метана на катализаторе Mo/ZSM-5-L2 низкая и после 1 ч работы не превышает 1,5%. Это связано с низкой кристалличностью синтезированного цеолита (см. данные РФА). Конверсия метана на катализаторе Mo/ZSM-5-S2 сопоставима с Mo/ZSM-5-S.

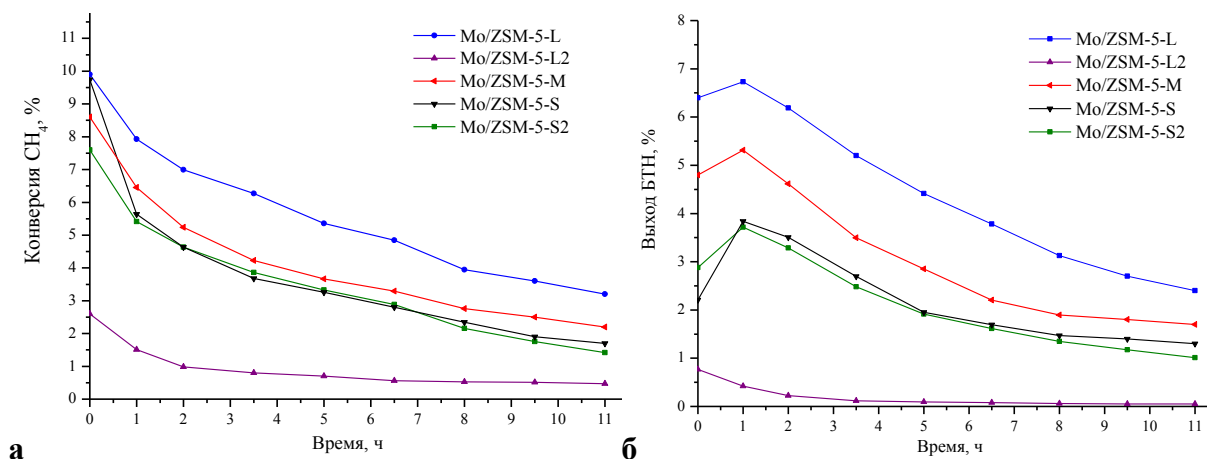


Рисунок 9. Изменение конверсии метана (а) и выхода ароматических углеводородов (б) в зависимости от времени работы катализаторов, приготовленных на основе цеолитов ZSM-5-S, ZSM-5-S2, ZSM-5-M, ZSM-5-L и ZSM-5-L2 (700°C, 1 атм, 1500 мл(CH₄)/Г_{кат}·ч)

Наибольший выход ароматических углеводородов в процессе селективного превращения метана достигнут на катализаторе, синтезированном на основе крупнокристаллического цеолитного носителя Mo/ZSM-5-L (рисунок 9б). Максимальный выход БТН (ароматических углеводородов C₆-C₁₀) на Mo/ZSM-5-L (6,7%) заметно выше выхода БТН на Mo/ZSM-5-M (5,3%) и Mo/ZSM-5-S (3,8%) в начальный момент реакции. В ходе каталитического испытания выход ароматических углеводородов плавно снижается и к 11 ч работы на Mo/ZSM-5-L составляет 2,4%, что выше, чем на Mo/ZSM-5-M (1,7%) и Mo/ZSM-5-S (1,3%). Выход БТН на катализаторе Mo/ZSM-5-L2 ничтожно мал, а выход на катализаторе Mo/ZSM-5-S2 сопоставим с Mo/ZSM-5-S (таблица 7).

В случае мезопористых образцов наибольшее увеличение конверсии метана показал катализатор на основе мезопористого цеолита, синтезированного с использованием нанопорошка углерода Mo/ZSM-5-L-meso-CB (9,3% после 1 ч работы). При использовании полимера Pluronic P123, ввиду меньшего объема мезопор по сравнению с другими мезопористыми образцами, активность катализатора Mo/ZSM-5-L-meso-P123 составила 8,2% к 1 ч работы, что примерно соответствует показателю конверсии на катализаторе Mo/ZSM-5-L (8,0%). Наименьшая конверсия метана после 1 ч

работы характерна для катализатора на основе коммерческого цеолита Mo/ZSM-5-комм. (4,9%) (рисунок 10а).

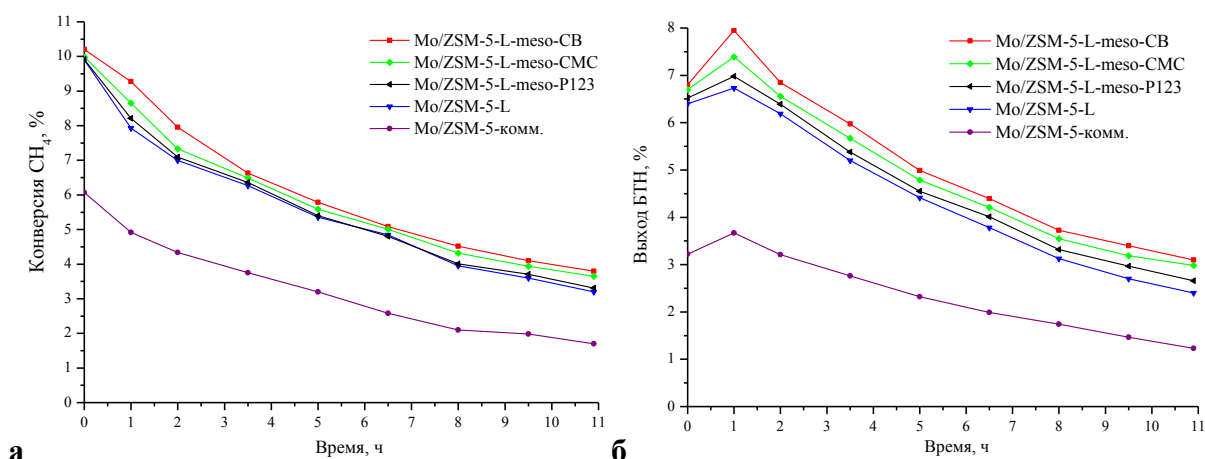


Рисунок 10. Изменение конверсии метана (а) и выхода ароматических углеводородов (б) в зависимости от времени работы катализаторов на основе крупнокристаллических мезопористых цеолитов в сравнении с катализаторами, приготовленными на основе крупнокристаллического микропористого и коммерческого цеолита ZSM-5-комм. (700°С, 1 атм, 1500 мл(CH₄)/г_{кат}·ч)

Наибольший выход ароматических углеводородов достигнут на катализаторе, синтезированном на основе крупнокристаллического цеолитного носителя, полученного с использованием нанопорошка углерода в качестве вторичного темплата. Выход ароматических соединений на Mo/ZSM-5-L-meso-CB составил 7,9%, что на 15 отн. % выше, чем на Mo/ZSM-5-L (рисунок 10б). На образце Mo/ZSM-5-L-meso-P123 выход ароматических углеводородов меньше (7,0%) за счет меньшего объема мезопор в сравнении с другими мезопористыми образцами. Селективность образования ароматических углеводородов S(C₆-C₁₀) на всех крупнокристаллических катализаторах находится на уровне 85%. В случае катализатора, приготовленного на основе коммерческого ZSM-5-комм., выход БТН не превышает 3,7%, что примерно сопоставимо с мелкокристаллическим катализатором Mo/ZSM-5-S (таблица 7).

Таблица 7. Показатели конверсии метана в ароматические углеводороды для синтезированных образцов микро- и мезопористых катализаторов в сравнении с Mo/ZSM-5-комм. (700°С, 1 атм, 1500 мл(CH₄)/г_{кат}·ч, 1 ч)

| Наименование образца катализатора | K(CH ₄), % | Выход C ₆ -C ₁₀ , % | S(C ₆ -C ₁₀), % |
|-----------------------------------|------------------------|---|--|
| Mo/ZSM-5-комм. | 4,9 | 3,7 | 75 |
| Mo/ZSM-5-S | 5,6 | 3,8 | 68 |
| Mo/ZSM-5-S2 | 5,4 | 3,7 | 69 |
| Mo/ZSM-5-M | 6,5 | 5,3 | 82 |
| Mo/ZSM-5-L | 7,9 | 6,7 | 85 |
| Mo/ZSM-5-L2 | 1,5 | 0,4 | 27 |
| Mo/ZSM-5-L-meso-P123 | 8,2 | 7,0 | 85 |
| Mo/ZSM-5-L-meso-CMC | 8,7 | 7,4 | 85 |
| Mo/ZSM-5-L-meso-CB | 9,3 | 7,9 | 85 |

Максимальный выход ароматических углеводородов C_6-C_{10} среди микропористых катализаторов зарегистрирован на Mo/ZSM-5-L (6,7%), это заметно выше выхода БТН на Mo/ZSM-5-M (5,3%) и Mo/ZSM-5-S (3,8%). Формирование молибдатов алюминия при приготовлении катализатора и высокая кислотность в случае мелкокристаллических цеолитов являются причинами более низких показателей конверсии метана и выхода ароматических углеводородов в сравнении с крупнокристаллическими цеолитами. Создание вторичной мезопористости в структуре цеолита ZSM-5 способствует лучшему распределению молибдена в объеме пор катализатора. Повышение эффективности диффузии продуктов реакции из пористого пространства катализатора позволяет повысить конверсию метана, выход и селективность образования ароматических углеводородов. Наибольшее увеличение конверсии метана показал катализатор на основе мезопористого цеолита, синтезированного с использованием нанопорошка углерода

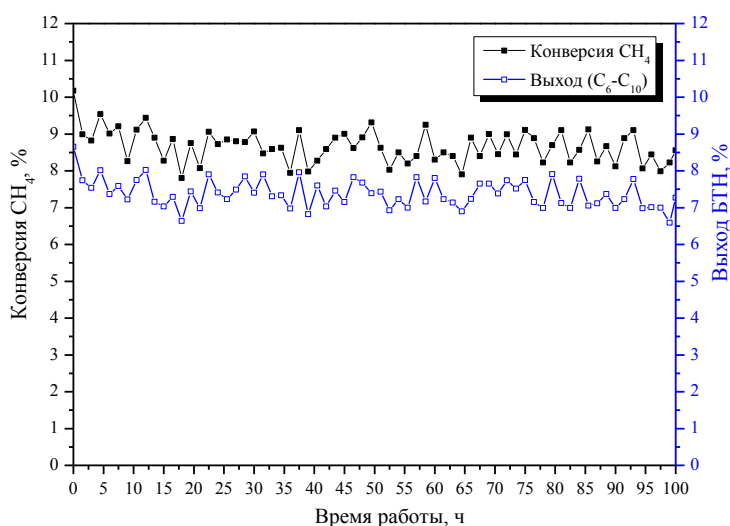


Рисунок 11. Изменение конверсии метана и выхода БТН во времени, полученное при испытании молибден-цеолитного катализатора с мезопористой системой Mo/ZSM-5-L-meso-CB в чередующихся циклах синтеза-регенерации (3 ч/3 ч)

слоем. Когда в одном реакторе проводился каталитический эксперимент (в течение 3 ч), другой реактор находился на стадии регенерации. После завершения регенерации во втором реакторе включали подачу метансодержащего газа и проводили эксперимент на регенерированном катализаторе, а катализатор, загруженный в первый реактор, вновь регенерировали (в течение 3 ч). Процесс регенерации катализатора осуществляли в токе водородсодержащего газа при $850^{\circ}C$ ($W_{H_2} = 2000 \text{ ч}^{-1}$). По шкале времени отложено фактическое время работы катализатора без учета цикла регенерации катализатора в токе водорода. Представленные значения являются усредненными, полученными при проведении испытаний в двух параллельно работающих реакторах.

Mo/ZSM-5-L-meso-CB (9,3%)
вследствие большего объема мезопор.

С целью определения стабильности разработанного молибден-цеолитного катализатора на основе крупнокристаллического цеолита с мезопористой системой были проведены каталитические испытания с использованием чередующихся циклов синтеза-регенерации (рисунок 11). Для этого было использовано два реактора с неподвижным каталитическим

По итогам испытаний разработанного катализатора на основе крупнокристаллического цеолита типа MFI с мезопористой системой было показано, что конверсия метана на изученных образцах на протяжении эксперимента варьируется от ~9,3% в начале каждого нового цикла до ~8,5% к 3 ч цикла, а выход БТН – от 7,9% до 7,2%. Из приведенного графика видно, что конверсия метана на рассматриваемом катализаторе за изученный 100 ч период работы (33 цикла эксперимента/регенерации) не уменьшается и находится на уровне 8,9%. Средняя конверсия метана на катализаторе Mo/ZSM-5-L-meso-SB составила 8,9% при выходе ароматических углеводородов 7,6%. Данные показатели остаются стабильными на протяжении 100 ч испытаний с сохранением селективности в отношении ароматических углеводородов на уровне 85%, при этом катализатор обладает высокой стабильностью работы при использовании чередующихся циклов «синтеза-регенерации».

5. Физико-химическая характеристика образцов металл-цеолитных катализаторов после проведения каталитических испытаний

Методами термопрограммированного окисления и ИК-спектроскопии НПВО проведено исследование углеродистых отложений на образцах отработанных катализаторов на основе цеолитов с различным размером кристаллов и крупнокристаллических мезопористых цеолитов.

Анализ спектров ТПО позволяет сделать вывод о присутствии в образцах трех типов углеродистых отложений, характеризующихся низкой (350-420°C), средней (575-650°C) и высокой (700-800°C) температурами окисления. Согласно интерпретации спектров ТПО углеродистые отложения с наиболее низкой температурой выгорания локализованы на поверхности карбидов молибдена. Второй пик на кривой ТПО характеризует окисление поликонденсированных ароматических соединений, конденсированных на БКЦ. Третий, высокотемпературный, пик соответствует окислению плотных отложений массивного углерода (рисунок 12). Интенсивность низкотемпературного пика на спектрах ТПО образцов катализаторов Mo/ZSM-5-S, Mo/ZSM-5-M, Mo/ZSM-5-L и Mo/ZSM-5-комм. сопоставима, что указывает на примерно равное количество кислорода, потребленного на окисление карбидов молибдена (рисунок 12а). Интенсивность среднетемпературного пика выше всего на спектре ТПО катализатора на основе крупнокристаллического цеолита Mo/ZSM-5-L, что связано с большей долей промежуточных поликонденсированных ароматических прекурсоров коксообразования C_xH_y , локализованных на кислотных центрах катализаторов. Однако при этом доля высокотемпературных коксовых отложений значительно меньше, что связано с меньшей кислотностью ZSM-5-L и отсутствием молибдатов алюминия.

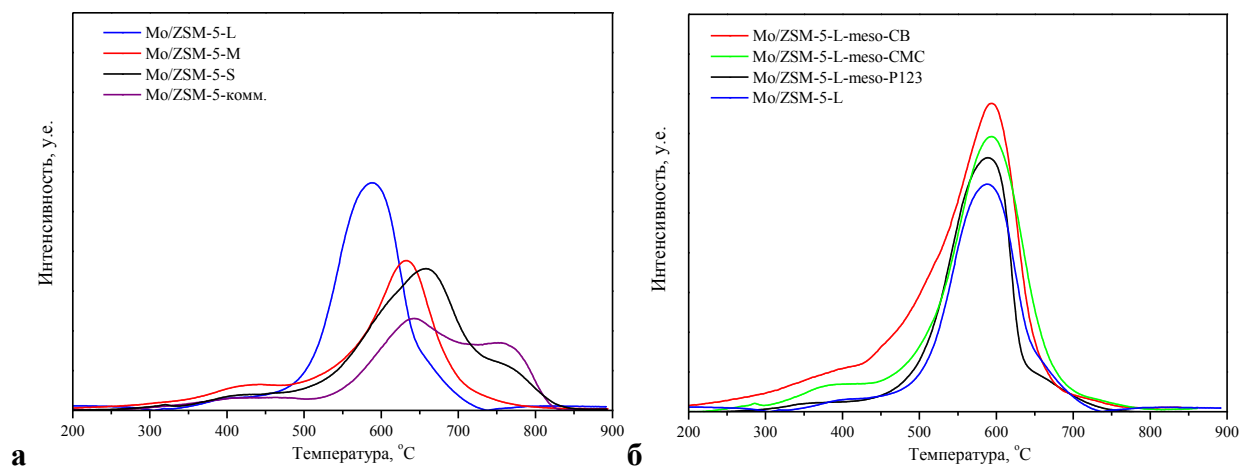


Рисунок 12. Спектры ТПО для образцов отработанных катализаторов на основе микропористых цеолитов с различным размером кристаллов (а) и крупнокристаллических мезопористых цеолитов (б)

Для образцов катализаторов на основе мезопористых цеолитов характерно увеличение интенсивности низкотемпературного пика на спектрах ТПО, что указывает на

увеличение доли карбидов молибдена при наличии мезопористости (рисунок 12б). При этом доля высокотемпературных коксовых отложений значительно меньше по сравнению с микропористыми мелкокристаллическими образцами, что связано с низким количеством сильных кислотных центров и улучшенным транспортом продуктов ароматизации метана вследствие наличия мезопор.

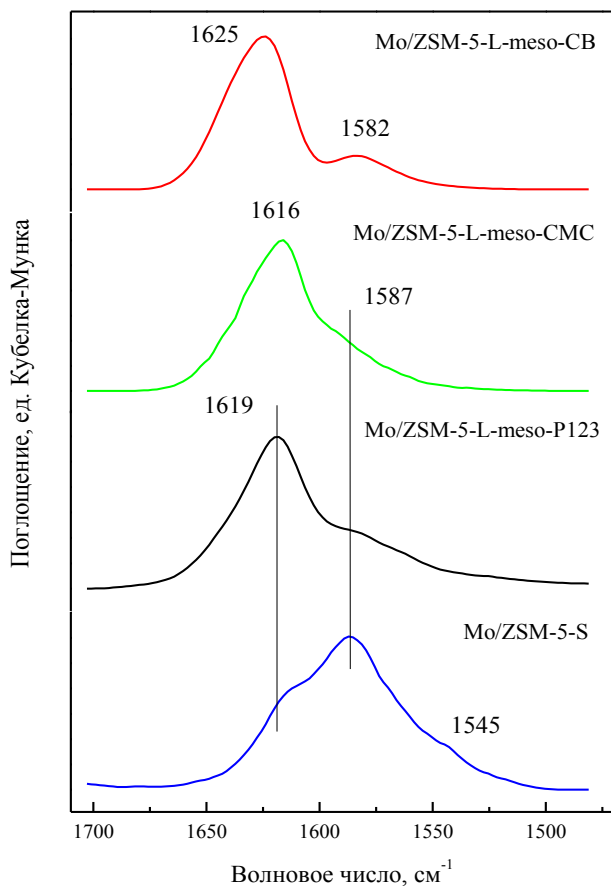


Рисунок 13. ИК-спектры НПВО катализаторов в области углеродистых отложений после проведения каталитических испытаний Mo/ZSM-5-L-meso-P123, Mo/ZSM-5-L-meso-CMC и Mo/ZSM-5-L-meso-CB в сравнении с Mo/ZSM-5-S

На ИК-спектре НПВО катализатора Mo/ZSM-5-S (рисунок 13) обнаружены две наиболее выраженных полосы при 1587 и 1616 см^{-1} . Кроме этих полос имеется небольшое плечо при 1545 см^{-1} , характерные для сопряженных C=C-связям в олефинах, а также колебаний алкил-нафталиновых групп. Создание мезопористости путем введения твердых темплатов способствует значительному снижению интенсивности формирования

графитированных полициклических ароматических соединений на поверхности и в пористом пространстве катализаторов. Об этом свидетельствует менее выраженная интенсивность пиков на ИК-спектрах катализаторов Mo/ZSM-5-L-meso-CMC, Mo/ZSM-5-L-meso-P123 и Mo/ZSM-5-L-meso-CB в области 1582-1587 см⁻¹. Выше методом ТПО катализаторов было показано, что площадь высокотемпературной области на спектре ТПО катализатора Mo/ZSM-5-L-meso-CB меньше, чем для катализатора Mo/ZSM-5-L-meso-CMC и мелкокристаллического микропористого катализатора Mo/ZSM-5-S. Все изученные образцы имеют близкую интенсивность полосы при 1616-1625 см⁻¹, а максимум полосы для мезопористого катализатора Mo/ZSM-5-meso-CB смещается в более высокочастотную область, что связано большим количеством образующихся ароматических соединений на Mo/ZSM-5-L-meso-CB.

Наличие вторичной мезопористости в структуре катализаторов Mo/ZSM-5-L-meso-CMC, Mo/ZSM-5-L-meso-P123 и Mo/ZSM-5-L-meso-CB облегчает массоперенос продуктов реакции из микропор в пространство реактора. В связи с этим уменьшается количество образующихся алкилароматических и полициклических ароматических соединений на поверхности и в объеме катализатора, что повышает активность, выход и селективность в отношении целевых ароматических углеводородов, а также стабильность работы катализатора.

ВЫВОДЫ

1) Впервые проведено комплексное исследование селективного превращения метана в ароматические углеводороды на металл-цеолитных катализаторах с мезопористой системой. Создание вторичной мезопористой системы в структуре цеолитных носителей позволяет обеспечить высокую степень кристалличности без частичного разрушения решетки и морфологически однородный состав цеолитов.

2) Установлены закономерности кристаллизации цеолитов, позволяющие получать различные по размеру кристаллы. Снижение мольного соотношения воды в составе кристаллизационного геля в ходе синтеза цеолита ZSM-5 при использовании в качестве темплата триэтилентетрамина с 1Al₂O₃:1250H₂O до 1Al₂O₃:650H₂O способствует увеличению среднего размера кристаллитов цеолита с 0,10 – 0,15 мкм до 1,5 – 1,7 мкм. Снижение мольного соотношения воды в составе кристаллизационного геля при использовании в качестве темплата гидроксида тетрапропиламмония с 1Al₂O₃:1380H₂O до 1Al₂O₃:690H₂O способствует увеличению среднего размера кристаллитов цеолита с 0,10 – 0,15 мкм до 0,8-1,0 мкм.

3) Показано, что увеличение размера кристаллитов цеолита ZSM-5 с 0,10 – 0,15 мкм до 1,5 – 1,7 мкм способствует снижению его кислотности и препятствует

формированию молибдатов алюминия в процессе приготовления катализатора. Увеличение размера кристаллов ZSM-5 позволяет улучшить показатели работы катализаторов ароматизации метана: конверсия метана возрастает с 5,6% до 7,9%, а выход ароматических углеводородов – с 3,8% до 6,7%. При этом интенсивность образования плотных коксовых отложений на крупнокристаллических катализаторах ниже, чем на мелкокристаллических.

4) Обнаружено, что в зависимости от природы вторичного темплата можно синтезировать цеолитные структуры с различным объемом мезопор, при этом форма и морфологические особенности кристаллов цеолитов напрямую влияют на их кислотность, и сохраняется высокая степень кристалличности. При использовании нанопорошка углерода и блок-сополимера Pluronic P123 в качестве мезотемплатов средний размер кристаллитов несколько меньше (1,50 – 1,70 мкм и 1,1 – 1,3 мкм, соответственно) по сравнению с использованием Na-КМЦ или без использования вторичных темплатов (в среднем, 1,80 мкм). Показано, что наибольший объем мезопор получен при использовании в качестве вторичного темплата нанопорошка углерода, объем мезопор увеличивается в ряду темплатов: блок-сополимер Pluronic P123 < Na-КМЦ < Carbon Black с 0,03 до 0,07 см³/г.

5) Установлено, что создание мезопористой системы способствует снижению атомного отношения Mo/Si в ряду: без темплата > Pluronic P123 > Na-КМЦ > Carbon Black с 0,719 до 0,592. Наличие мезопористой структуры способствует лучшему распределению молибдена в каналах и порах крупнокристаллического мезопористого цеолитного катализатора, а БКЦ, расположенные в микропорах, становятся более доступными.

6) Показано, что наличие вторичной мезопористой структуры способствует повышению активности и селективности процесса превращения метана в ароматические углеводороды, а наибольшая конверсия метана (9,3%) и выход ароматических углеводородов (7,9%) достигаются на катализаторе, синтезированном с использованием нанопорошка углерода и обладающего большим объемом мезопор. Присутствие вторичной мезопористости в структуре молибден-цеолитных катализаторов снижает количество образующихся полициклических ароматических соединений на поверхности и в объеме, и при этом снижается доля плотных коксовых отложений.

7) Получен металл-цеолитный катализатор с мезопористой системой, обладающий высокой стабильностью работы в условиях каталитического эксперимента с использованием чередующихся циклов синтеза-регенерации в токе водорода. Средняя конверсия метана (8,9%) при среднем выходе ароматических углеводородов (7,6%) остаются стабильными на протяжении 100 ч испытаний.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

- 1) Михайлов С.А., Мамонов Н.А., Кустов Л.М., Михайлов М.Н. Регулирование свойств катализаторов ароматизации метана путем синтеза цеолита ZSM-5 с различным размером кристаллитов // *Изв. АН. Сер. Хим.* – 2017. – № 11. – С. 2060–2070.
- 2) Михайлов С.А., Мамонов Н.А., Кустов Л.М., Михайлов М.Н. Селективное превращение метана в ароматические углеводороды на крупнокристаллических мезопористых катализаторах // *Изв. АН. Сер. Хим.* – 2017. – № 11. – С. 2049–2059.
- 3) Пат. RU 2585289, С1. Катализатор ароматизации метана, способ его получения и способ конверсии метана с получением ароматических углеводородов/ Михайлов М.Н., Михайлов С.А., Григорьев Д.А., Михайлова М.В., Мамонов Н.А. – № РСТ/RU2015/123561А; заявл. 18.06.2015; опубл. 27.05.2016.
- 4) Mikhaylov S.A., Kustov L.M. Modification of catalysts properties for methane dehydroaromatization by the creation of the secondary mesoporous in the zeolite ZSM-5 structure // X International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions” Svetlogorsk, Kaliningrad Region, Russia, October 2–6, 2016. – 2016. – P. 200.
- 5) Михайлов С.А., Кустов Л.М. Синтез мезопористых цеолитов типа MFI и их применение в качестве носителей для катализаторов производства ароматических углеводородов из метана // *Актуальные проблемы нефтехимии: сб. тез. докл., 18–21 октября 2016 г., Звенигород.* – М.: ИНХС РАН, 2016. – 450 с.
- 6) Михайлов С.А., Кустов Л.М. Влияние постсинтетической обработки цеолита типа MFI растворами фторида алюминия на свойства молибден-цеолитного катализатора и его поведение в реакции ароматизации метана // *Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям: V семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова: сб. тез. докл., 5–9 июля, 2015 г., Республика Алтай.* – Новосибирск: ИК СО РАН, 2015. – 200 с.
- 7) Михайлов С.А., Кустов Л.М. Влияние вторичной мезопористости в структуре крупнокристаллического цеолита ZSM-5 на свойства катализаторов ароматизации метана // *ФИЗИКОХИМИЯ – 2016: XI Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН: сб. тез. докл., 6–8 декабря, 2016 г., Москва.* – М.: ИФХЭ РАН, 2016. – 165 с.
- 8) Михайлов С.А. Синтез мезопористого цеолита ZSM-5 и влияние мезопористости на свойства катализаторов селективного превращения метана в ароматические углеводороды // *Наноматериалы: новые методы синтеза: Международная конференция. Москва, Россия; 16–18 мая 2017 г.: Труды конференции / Под ред. Лунина В.В., Культина Д.Ю., Лебедевой О.К., Прибыткова П.В., Кустова Л.М., Яценко А.В.* – М.: МАКС Пресс, 2017. – 96 с.