

На правах рукописи

**Болотов Вячеслав Валерьевич**

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА ПРИРОДУ  
АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ  
ЦЕОЛИТОВ ТИПА ZSM-5 В ПРОЦЕССЕ СОВМЕСТНОЙ  
КОНВЕРСИИ НИЗШИХ АЛКАНОВ C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> И МЕТАНОЛА**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Томск - 2007

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии в  
Государственном образовательном учреждении высшего  
профессионального образования «Томский государственный  
университет»

**Научный руководитель:** кандидат химических наук, доцент  
Коваль Любовь Михайловна

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
Пестряков Алексей Николаевич

кандидат химических наук, доцент  
Егорова Лидия Александровна

**Ведущая организация:** Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва

Защита состоится « 18 » января 2007 г. в 14<sup>00</sup> часов в ауд. 212 на  
заседании диссертационного совета Д 212.267.06 в Томском  
государственном университете по адресу: 634050, г.Томск, пр. Ленина, 36,  
Факс: (3822) 529-895

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ  
ВПО «Томский государственный университет»

Автореферат разослан «     » декабря 2006 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

\_\_\_\_\_

Водянкина О.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** 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<sup>3</sup> (официальная статистика) до 50 млрд. м<sup>3</sup> (оценка Международного Энергетического Агентства). Новым перспективным процессом получения олефинов и ароматических соединений из легких углеводородов является совместная конверсия углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> 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 C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> невозможны без получения детальной информации о химической природе активных центров и способах их регулирования.

**Цель работы.** Установление влияния способа модифицирования на кислотные свойства и каталитическую активность цеолита HZSM-5, модифицированного переходными металлами подгруппы титана, в процессе совместного превращения углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> 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  $C_3$ - $C_4$  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  $CO$ .

**Научная новизна.** 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  $C_3$ - $C_4$  и метанола. Разработан метод оценки адсорбционной неоднородности по данным термопрограммированной 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  $C_3$ - $C_4$  и метанола.

**Практическая значимость работы.**

1. Установлена возможность повышения каталитической активности и селективности по алкенам в процессе совместной конверсии низших алканов  $C_3$ - $C_4$  и метанола путем введения в HZSM-5 переходных металлов подгруппы титана различными способами.

2. Результаты выявленной взаимосвязи кислотных и каталитических свойств модифицированных цеолитных катализаторов могут быть использованы для создания эффективных катализаторов переработки углеводородного сырья.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Влияние способа введения модифицирующей добавки на формирование активной поверхности исследуемых цеолитов.

2. Математическая модель процесса совместной конверсии алканов  $C_3$ - $C_4$  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.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались на Третьей региональной молодежной конференции “Получение и свойства новых неорганических веществ и материалов, диагностика, технологический менеджмент” (Томск, 2002), Российской молодежной научно-практической конференции “Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент” (Томск, 2003), The Second International Conference «Highly-Organized catalytic systems» (Moscow, Russia, 2004), Российской молодежной научно-практической конференции “Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент” (Томск, 2004), II Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Уфа, 2005), 4<sup>th</sup> EFCATS School on Catalysis “Catalyst design – from molecular to industrial level” (Tsars Village (St. Petersburg), Russia, 2006), 4-ой конференции молодых ученых «Химия нефти и газа 2006» в рамках шестой международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2006), VIII международной научно-практической конференции «Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты» (Кемерово, 2005).

ИК-спектроскопические исследования выполнены при финансовой поддержке Роснауки по выполнению научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ молодыми учеными и преподавателями во время проведения стажировок в российских научно-образовательных центрах (грант № РИ-111.0/001/033). Государственный контракт от «05» сентября 2005 г. № 02.444.11.7064 в рамках ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» на 2002-2006 годы». Данные исследования проведены в Институте катализа СО РАН под руководством д.х.н., профессора Паукштиса Е.А., за что автор выражает ему искреннюю благодарность.

**Публикации.** По результатам выполненных исследований опубликовано 3 статьи и 8 материалов конференций и тезисов докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 119 страницах, состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы из 125 наименований; содержит 28 рисунков и 10 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Объекты и методы исследования.** В качестве объектов исследования в работе были использованы высококремнистые цеолиты типа ZSM-5. Высококремнистые цеолиты получали методом гидротермального синтеза из щелочных алюмокремнегелей с использованием в качестве органической добавки гексаметилендиамина (ГМДА). Идентификацию цеолитов и определение степени кристалличности образцов осуществляли методом ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Модифицированные цеолитные катализаторы готовили методами ионного обмена и механического смешения. Ионный обмен осуществляли добавлением рассчитанного количества раствора соли металла к H/ZSM-5 при интенсивном перемешивании. Модифицирование методом механического смешения в твердой фазе проводили добавлением порошка оксида металла к исходному цеолиту с последующей механохимической активацией в шаровой вибромельнице КМ-1 при температуре 293 К в течение 12 часов. В результате модифицирования цеолита HZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ ) ионным обменом были получены катализаторы: Ti/HZSM-5, Zr/HZSM-5, Hf/HZSM-5; механическим смешением: 5%TiO<sub>2</sub>/HZSM-5, 5%ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5, 5%HfO<sub>2</sub>/HZSM-5.

Каталитическую активность и селективность модифицированных цеолитов в процессе совместной конверсии низших алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> (метан – 0.5 мас.%, пропан – 80.0 мас.%, н-бутан – 19.5 мас.%) и метанола изучали на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора с варьированием температуры реакции от 773 до 873 К и объемной скорости подачи газовой смеси алканов, равной 24 ч<sup>-1</sup>, объемная скорость подачи метилового спирта составляла 1.4 ч<sup>-1</sup>. Продукты реакции анализировали газохроматографическим методом. Кислотные свойства цеолитных катализаторов, приготовленных на основе HZSM-5, изучали методами термопрограммированной десорбции аммиака и количественной ИК-спектроскопии адсорбированного СО.

## Исследование совместного превращения низших алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> и метанола на исходном HZSM-5. Поиск оптимальных значений параметров процесса

Детальное исследование влияния параметров процесса на селективность образования алкенов, а именно: температуры и соотношения объемных скоростей подачи исходных реагентов, проводилось на цеолите HZSM-5 с SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 50 в интервале температур 773-923 К и объемных скоростей подачи метанола 0.6 - 1.4 ч<sup>-1</sup>. Эксперимент показал, что с увеличением объемной скорости подачи метанола с 0.6 до 1.4 ч<sup>-1</sup> наблюдается увеличение селективности процесса по алкенам с 8.3 до 13.0 мас.% при 773 К, с 12.5 до 20.0 мас.% при 823 К, с 15.7 до 18.7 мас.% при 923 К и ещё в большей степени при температуре 873 К. Напротив, селективность образования ароматических углеводородов C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> с увеличением объемной скорости подачи метанола падает. Вместе с этим при дальнейшем увеличении количества метанола до 1.8 ч<sup>-1</sup> в системе наблюдается незначительное снижение селективности по алкенам, которое составляет ~ 3-5 мас.%.

Для определения оптимальных значений основных параметров, соответствующих максимальной селективности по алкенам, в процессе совместной конверсии метанола и алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> использовали метод параболической аппроксимации нахождения максимума поверхности отклика. Суть используемого метода заключается в следующем: при приближении к максимуму поверхности отклика, т.е. в условиях адекватности параболического приближения возникает задача нахождения и уточнения положения максимума поверхности отклика. В этих условиях естественно использовать метод наименьших квадратов (МНК) для уточнения вида параболической поверхности отклика и нахождения положения максимума. Для HZSM-5 построена параболическая поверхность отклика и рассчитан ее максимум, координаты которого соответствуют оптимальным значениям параметров процесса совместной конверсии. Полученная параболическая поверхность в различных интерпретациях представлена на рис. 1 (а,б), где  $T_r$ ,  $V_r$ ,  $A_r$  – рассчитанные оптимальные значения температуры эксперимента, объемной скорости подачи метанола и максимального выхода алкенов соответственно,  $T_{ex}$ ,  $V_{ex}$ ,  $A_{ex}$  – оптимальные параметры, полученные экспериментально;  $\sigma T_m/T_m$  и  $\sigma V_m/V_m$  - относительные погрешности оценок положения максимума параболической поверхности. Расчетные оптимальные значения (температура ~ 873 К, объемная скорость подачи метанола ~ 1.4 ч<sup>-1</sup>) сопоставимы с экспериментальными данными. Довольно низкие значения относительных погрешностей оценок положения максимума свидетельствуют о достаточно высокой точности эксперимента.

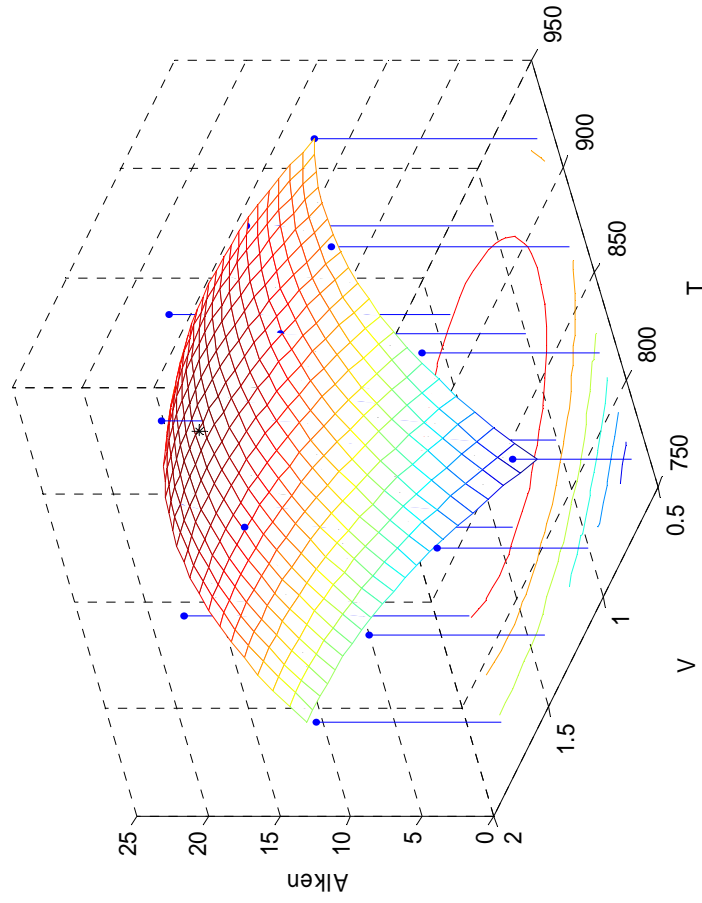
*Таблица 1.*  
*Влияние параметров процесса на распределение продуктов совместной конверсии алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> и метанола на HZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 50; объемная скорость пропан-бутановой смеси 240 ч<sup>-1</sup>)*

Температура, К	773				823				873				923			
	0,6	1,0	1,4	1,8	0,6	1,0	1,4	1,8	0,6	1,0	1,4	1,8	0,6	1,0	1,4	1,8
Объемная скорость подачи CH <sub>3</sub> OH, ч <sup>-1</sup>	0,6	1,0	1,4	1,8	0,6	1,0	1,4	1,8	0,6	1,0	1,4	1,8	0,6	1,0	1,4	1,8
Степень конверсии, %	58	60	62	57	64	71	75	75	65	66	76	67	52	50	62	59
водород	15,3	14,6	12,5	12,9	19,3	12,5	14,9	10,2	7,8	7,7	13,9	9,3	10,2	7,1	12,4	12,3
метан	27,7	31,1	28,8	34,0	20,0	28,5	22,8	17,1	29,4	32,3	27,1	24,8	23,2	28,1	26,6	24,4
этан	17,6	19,6	20,7	18,6	21,2	19,1	20,9	21,0	24,5	20,4	14,9	20,9	24,5	21,2	18,1	20,0
этилен	3,1	3,4	6,0	7,1	8,0	8,5	10,2	11,9	9,0	10,7	13,7	14,2	11,3	10,1	11,8	9,2
пропилен	5,2	7,2	6,3	5,9	4,5	6,0	8,6	8,1	7,6	6,5	8,8	6,2	4,4	7,3	6,9	5,3
изобутан	14,3	9,5	10,3	9,3	5,3	7,6	8,4	11,8	5,9	8,2	8,7	10,3	8,2	7,8	9,1	8,4
бензол	5,5	2,8	3,5	2,3	3,3	2,0	2,0	2,0	3,0	2,2	1,1	1,4	3,2	5,4	4,1	4,3
толуол	6,4	5,9	7,0	6,8	10,0	7,6	6,1	6,6	5,5	5,8	6,6	4,8	7,1	6,8	5,3	5,9
ксилолы	4,8	3,5	2,3	2,1	5,8	4,7	4,1	9,9	5,5	5,2	4,0	6,7	5,8	3,8	3,8	6,1
арены C <sub>9+</sub>	1,1	2,4	2,6	1,1	2,6	3,5	2,0	1,4	1,8	1,0	1,2	1,4	2,1	2,4	1,9	4,1
алкены C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	8,3	10,6	12,3	13,0	12,5	14,5	18,8	20,0	16,6	17,2	22,5	20,4	15,7	17,4	18,7	14,5
арены C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub>	17,8	14,6	15,4	12,2	21,7	17,8	14,2	19,9	15,8	14,2	12,9	14,3	18,2	18,4	15,1	20,4

Селективность, мас. %



$T_r = 870 \text{ K}$ ,  $V_r = 1.4 \text{ ч}^{-1}$ ,  $A_r = 20.0 \text{ мас.}\%$ ;  
 $T_{ex} = 873 \text{ K}$ ,  $V_{ex} = 1.4 \text{ ч}^{-1}$ ,  $A_{ex} = 22.5 \text{ мас.}\%$



$T_m = 870 \text{ K}$ ,  $\sigma T_m/T_m = 0.2 \%$ ;  
 $V_m = 1.4 \text{ ч}^{-1}$ ,  $\sigma V_m/V_m = 2.2 \%$

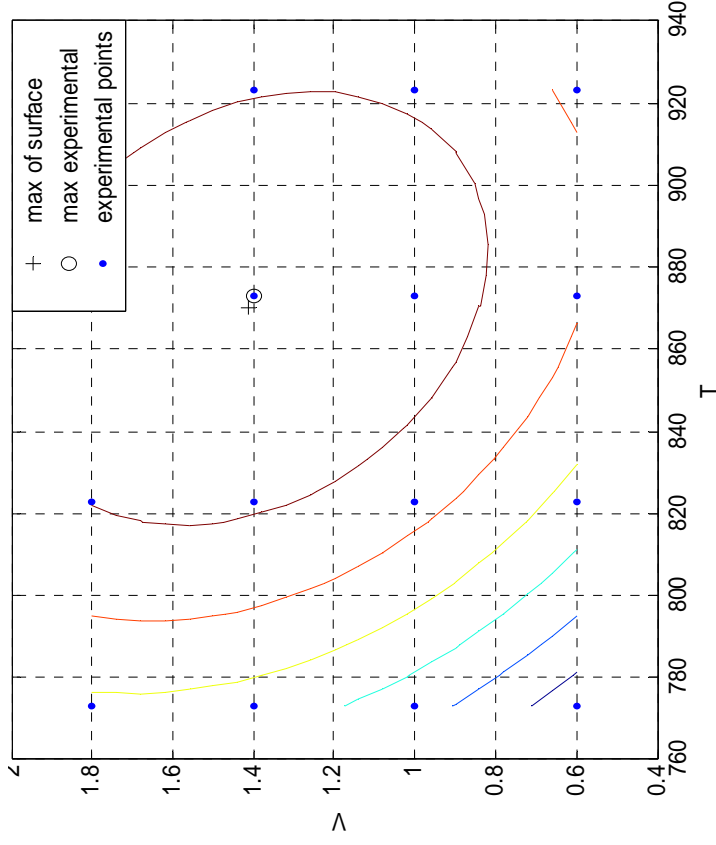


Рис. 1. Рассчитанная параболическая поверхность (а), представленная в виде контурных линий (б)

## **Совместная конверсия низших алканов и метанола на цеолитах типа ZSM-5, модифицированных переходными металлами подгруппы титана**

Для превращения углеводородного сырья наиболее приемлемы катализаторы бифункционального действия, активные как в дегидрировании алканов, так и способные к олигомеризации образующихся алкенов в ароматические углеводороды. Активность этих катализаторов определяется наличием как кислотных центров носителя, так и центров, содержащих ионы металла. При использовании металлсодержащих цеолитных катализаторов предполагается, что стадия дегидрирования протекает на металлическом компоненте катализатора, а стадия циклизации полиенов - на кислотных центрах цеолита. А при сбалансированной активности металлического и кислотного компонентов на основе цеолитов могут быть получены либо большие скорости превращения при значительных выходах ароматических соединений, либо процесс можно остановить на стадии дегидрирования и в качестве продукта реакции получить алкены.

Изучение каталитических свойств цеолитов, модифицированных переходными элементами подгруппы титана, в совместной конверсии низших алканов  $C_3$ - $C_4$  и метанола проводили при полученном оптимальном значении объемной скорости подачи метанола  $1.4 \text{ ч}^{-1}$  и объемной скорости пропан-бутановой смеси  $240 \text{ ч}^{-1}$ .

Исследование показало, что модифицирование исходного HZSM-5 переходными металлами подгруппы титана существенно изменяет его каталитические свойства (рис. 2). Так, цеолиты, модифицированные механическим смешением с механохимической активацией, более селективно превращает смесь пропан-бутана и метанола в алкены (30.4 мас.% для  $5\%TiO_2/HZSM-5$ , 36.2 мас.% для  $5\%ZrO_2/HZSM-5$  и 23.3 мас.% для  $5\%HfO_2/HZSM-5$ ) по сравнению с другими исследуемыми образцами. Это связано, главным образом, с изменением кислотных и структурных свойств исходного цеолита, возникающим при введении модифицирующей добавки, причем, помимо природы модификатора, немаловажную роль играет способ его введения в цеолит. Поэтому объяснение высокой селективности образования алкенов, характерной для катализаторов, модифицированных методом механического смешения, по сравнению, как с исходным цеолитом, так и с образцами, полученными методом ионного обмена, может быть получено после детального изучения кислотных и структурных свойств исследуемых цеолитов.

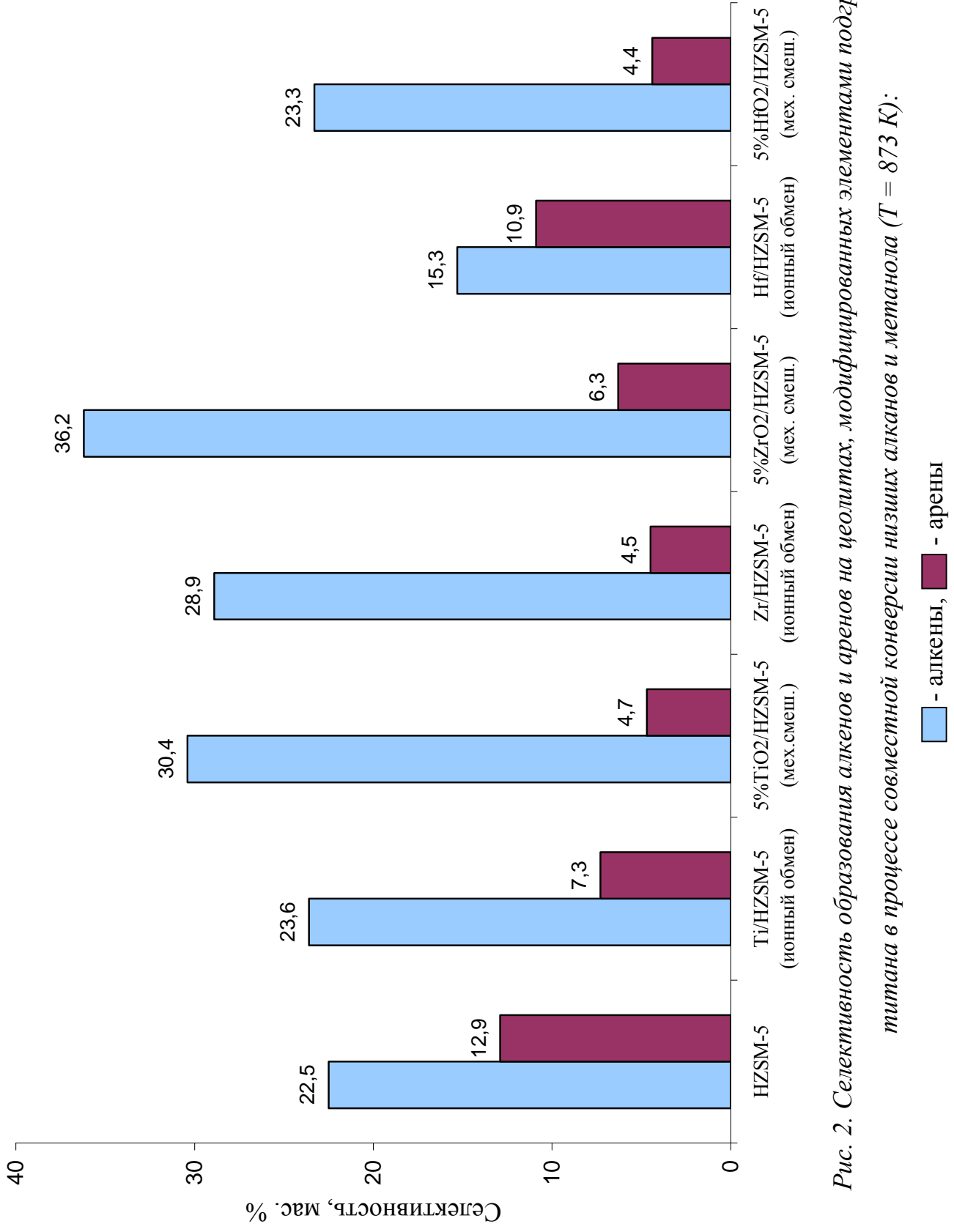


Рис. 2. Селективность образования алкенов и аренов на цеолитах, модифицированных элементами подгруппы титана в процессе совместной конверсии низших алканов и метанола ( $T = 873\text{ K}$ ):

■ - алкены, ■ - арены

## Исследование активных центров модифицированных цеолитных катализаторов методом термопрограммированной десорбции аммиака и количественной ИК-спектроскопии адсорбированного СО

При тестировании кислотных свойств поверхности цеолитных катализаторов методом ТПД аммиака установлено, что аммиак адсорбируется на исследуемых цеолитных катализаторах в двух формах, о чем свидетельствует наличие двух пиков на кривой ТПД (рис. 3). Низкотемпературный пик относится к десорбции аммиака со слабых, преимущественно льюисовских кислотных центров, а высокотемпературный пик характеризует десорбцию с сильных льюисовских и бренstedовских кислотных центров. Для получения сведений о распределении по силе кислотных центров на поверхности катализаторов из экспериментальных ТПД - кривых был применен метод оценки неоднородности адсорбционных центров, основанный на нахождении функции распределения адсорбционных центров по энергиям активации десорбции путем согласования экспериментальной и расчетной ТПД - кривых с энергетически неоднородной поверхностью адсорбентов.

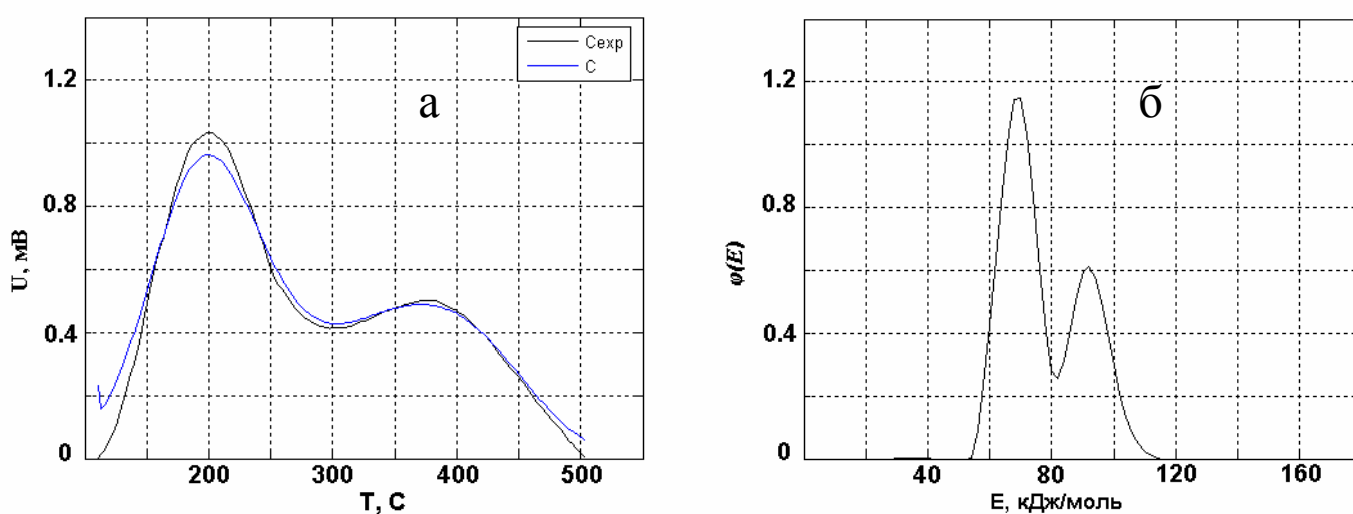


Рис.3. Экспериментальная и рассчитанная кривые ТПД пика (а), функция распределения адсорбционных центров по энергиям активации десорбции (б) для HZSM-5

Модифицирование HZSM-5 методом ионного обмена приводит к значительному уменьшению концентрации кислотных центров II типа с 330 мкмоль/г до 199 мкмоль/г для Zr/HZSM-5 и с 330 мкмоль/г до 190 мкмоль/г для Hf/HZSM-5 за счет частичного обмена водорода в катионных позициях цеолита на модификатор. Введение модификатора этим методом способствует незначительному увеличению концентрации центров I типа, к которым преимущественно относят слабые льюисовские

кислотные центры, с 340 мкмоль/г до 397 мкмоль/г для Zr/HZSM-5 и с 340 мкмоль/г до 383 мкмоль/г для Hf/HZSM-5. Модифицирование исходного цеолита методом механического смешения также приводит к уменьшению концентрации кислотных центров II типа, но это происходит не столь выражено, чем при введении модификатора ионным обменом. Концентрация кислотных центров I типа значительно увеличивается по сравнению с HZSM-5.

Таблица 2.

*Кислотные характеристики исследуемых цеолитов по данным термопрограммированной десорбции аммиака*

Образец	Способ модифицирования*	T <sub>max</sub> , К		E, кДж/моль		C, мкмоль/г	
		I	II	I	II	I	II
HZSM-5	-	483	653	72	90	340	330
5%ZrO <sub>2</sub> /HZSM-5	б	473	663	65	96	466	250
Zr/HZSM-5	а	468	648	62	88	397	199
5%HfO <sub>2</sub> /HZSM-5	б	458	643	60	88	420	240
Hf/HZSM-5	а	453	640	64	86	383	190
5%TiO <sub>2</sub> /HZSM-5	б	473	650	62	90	435	260

\* а - ионный обмен, б – механическое смешение

Наиболее полное представление о наличии и природе, а также силе кислотных центров цеолитов позволяет получить привлечение метода ИК-спектроскопии адсорбированных молекул, в частности СО. В ИК-спектрах исследуемых цеолитов (рис. 4) наблюдаются полосы поглощения характерные для цеолита HZSM-5. Согласно литературным данным полоса при 3610 см<sup>-1</sup> относится к структурным мостиковым ОН-группам, а полоса при 3740 см<sup>-1</sup> – к SiОН-группам, расположенным на внешней поверхности и на дефектах кристаллов цеолитов. Кроме того, наблюдаются также полосы поглощения при 3665, 3702 и 3784 см<sup>-1</sup> соответствующие колебаниям групп Al-ОН.

Адсорбция СО (рис. 5) приводит к смещению полос поглощения в область более низких частот. При этом появляются полосы поглощения в области 3300 и 3460 см<sup>-1</sup>. Полоса поглощения 3300 см<sup>-1</sup> обусловлена смещением спектральной линии 3610 см<sup>-1</sup>, которая относится к колебаниям мостиковых ОН-групп, расположенных в каналах цеолита. Полоса в области 3460 см<sup>-1</sup> обусловлена колебаниями групп Al-ОН, локализуемых на поверхности цеолита.

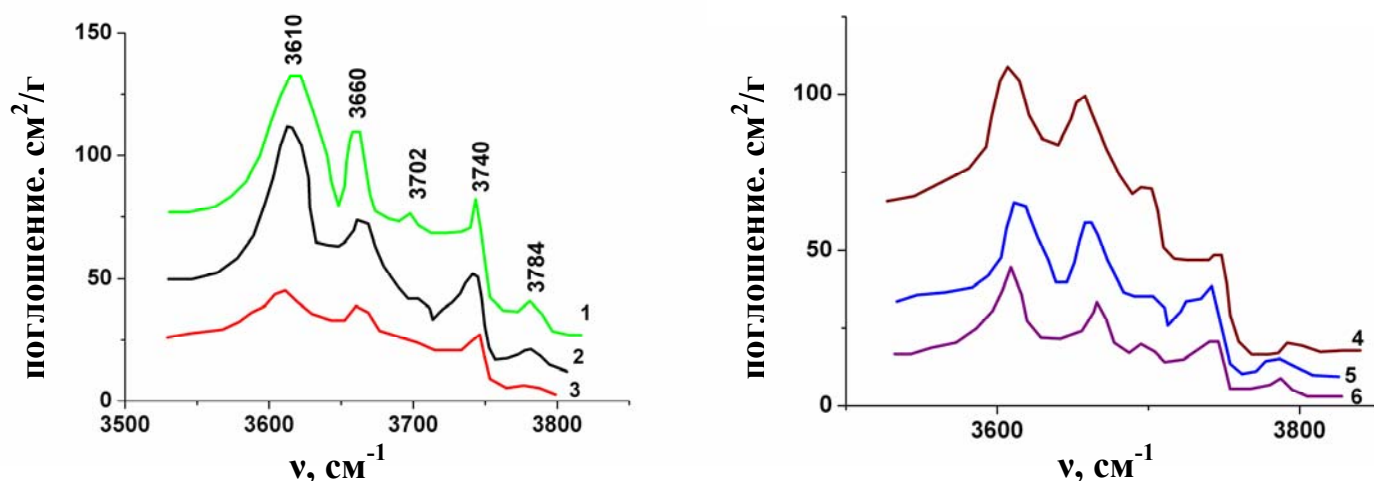


Рис.4. ИК- спектры OH- групп цеолитов без CO  
(1 – HZSM-5, 2 – Zr/HZSM-5, 3 – 5%ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5, 4 – Hf/HZSM-5,  
5 – 5%HfO<sub>2</sub>/HZSM-5, 6 – 5%TiO<sub>2</sub>/HZSM-5)

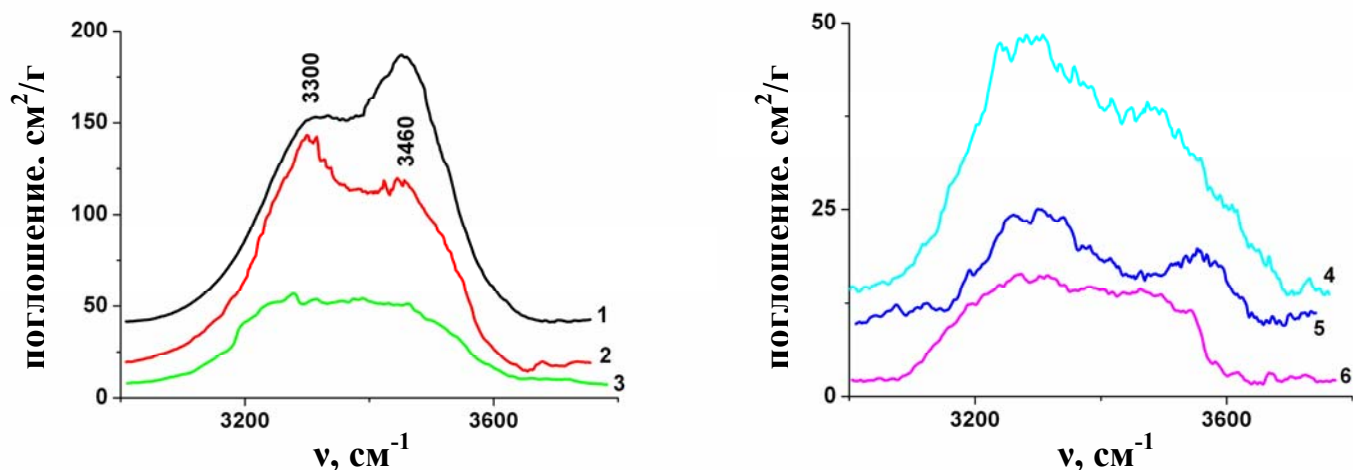
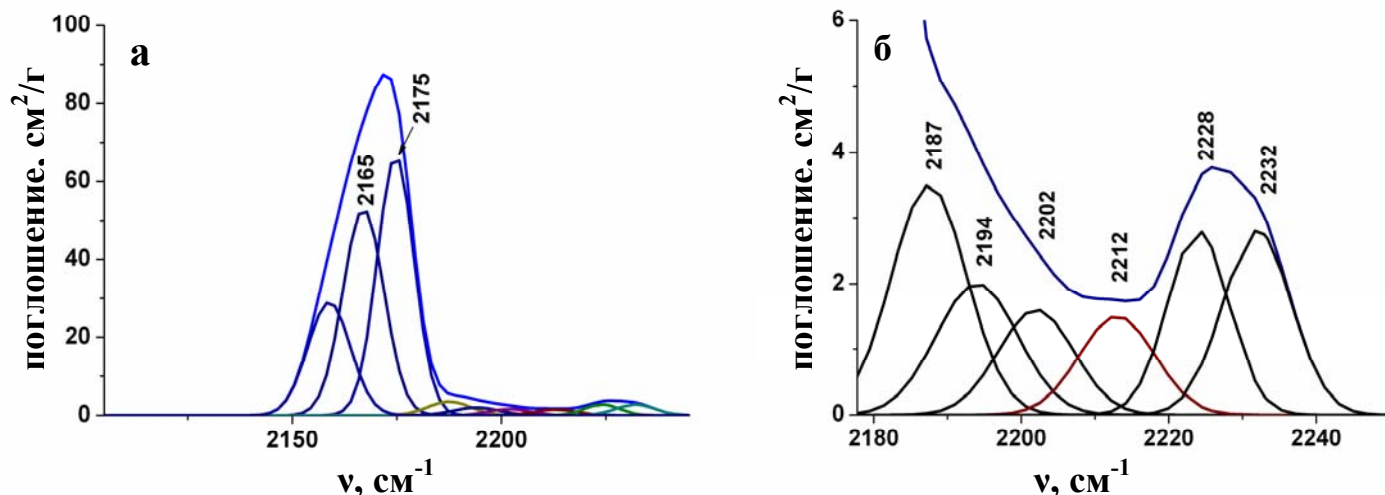


Рис.5. ИК- спектры OH- групп цеолитов после адсорбции CO  
(1 – HZSM-5, 2 – Zr/HZSM-5, 3 – 5%ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5, 4 – Hf/HZSM-5,  
5 – 5% HfO<sub>2</sub>/HZSM-5, 6 – 5%TiO<sub>2</sub>/HZSM-5)

Для немодифицированного цеолита ИК-спектр (рис. 6) содержит полосы поглощения отнесенные: 2165-2175 см<sup>-1</sup> к СО, связанному водородной связью с В-центрами (полоса 2175 см<sup>-1</sup> характеризует мостиковые ОН - группы цеолита); 2185-2202 см<sup>-1</sup> к валентным колебаниям СО, находящегося в донорно-акцепторном взаимодействии с L-центрами, представленными зародышами фазы оксида алюминия; 2212-2232 см<sup>-1</sup> к СО, связанному с L-центрами, представленными вышедшими из каркаса кластерами с числом атомов алюминия 2 и более.



*Рис.6. ИК-спектр CO (10 торр), адсорбированного на HZSM-5 (а – разложение сложного спектра на отдельные компоненты, б – часть сложного спектра а, соответствующая CO, адсорбированному на люисовских кислотных центрах)*

Модифицирование HZSM-5 цирконием и гафнием методом ионного обмена (табл. 3) приводит к заметному уменьшению концентрации мостиковых OH-групп по сравнению с исходным цеолитом за счет частичного обмена водорода в катионных позициях цеолита на модификатор. Введение модификатора ионным обменом ведет к увеличению числа L-центров, в основном, за счет формирования на поверхности зародышей фазы оксида циркония или гафния, малых кластеров оксида циркония или оксида алюминия и кластеров гафния. Большая концентрация мостиковых OH-групп и зародышей фазы оксида для Hf/HZSM-5, по сравнению с Zr/HZSM-5, может свидетельствовать об уменьшении степени обмена водорода в катионных позициях на модификатор. Значение концентрации мостиковых OH-групп для Hf/ZSM-5 может быть несколько занижено, по сравнению с истинным, что, вероятнее всего, вызвано блокировкой этих кислотных центров зародышами фазы оксида гафния. Механическое смешение цеолита с оксидом соответствующего металла с последующей механохимической активацией также способствует уменьшению концентрации мостиковых OH-групп, но это происходит менее заметно, чем при модифицировании ионным обменом. Снижение концентрации типичных В-центров цеолита происходит, по-видимому, в результате локализации фазы оксида циркония и зародышей фаз оксидов титана или гафния около этих центров, хотя не исключается возможность ионного обмена в твердой фазе при прокаливании или механическом воздействии.

При механическом смешении, в случае 5%TiO<sub>2</sub>/HZSM-5 и 5%HfO<sub>2</sub>/HZSM-5, увеличение содержания L-центров происходит не только вследствие формирования на поверхности зародышей фазы оксидов титана или гафния, но и образования смешанных 4-х атомных биметаллических кластеров Hf-Al и Ti-Al, а также смешанных 2-х атомных биметаллических кластеров Hf-Al с теплотами адсорбции CO 48.0 и 52.0 кДж/моль (табл. 4). L-центры 5%ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5 представлены, большей частью, фазой оксида циркония, а также малыми кластерами оксида циркония или оксида алюминия.

Необходимо отметить, что модифицирование HZSM-5 обоими методами приводит к исчезновению в ИК-спектрах полос поглощения, относящихся к CO, адсорбированного на внекаркасных кластерах алюминия, являющимися сильными L-центрами с теплотами адсорбции CO 45.0, 53.0 и 55.0 кДж/моль. Для катализаторов, приготовленных механическим смешением, вместо этих полос появляются довольно интенсивные полосы, связанные со смешанными центрами алюминий-модификатор, т.е., в данном случае, имеет место взаимодействие модификатора с внекаркасными кластерами алюминия с образованием более слабых смешанных кластеров. Модифицирование HZSM-5 методом ионного из раствора в кислой среде может способствовать удалению внекаркасного алюминия из цеолитной матрицы.

В случае Zr/HZSM-5, приготовленного методом ионного обмена, высокая селективность процесса по алкенам будет обусловлена, скорее всего, L-центрами, связанными с малыми кластерами оксида циркония, а также зародышами фазы оксида циркония. Уменьшение селективности по алкенам для Hf/HZSM-5, по сравнению как с Zr/HZSM-5 так и с исходным HZSM-5, может происходить за счет блокировки поверхности цеолита зародышами фазы оксида гафния. В связи с этим уменьшается концентрация В-центров, увеличиваются диффузионные осложнения, что приводит к увеличению селективности по ароматическим углеводородам, по сравнению с Zr/HZSM-5. Для 5%TiO<sub>2</sub>/HZSM-5 и 5%HfO<sub>2</sub>/HZSM-5 высокая селективность по алкенам связана, вероятно, с набором достаточно сильных L-центров представленных кластерами титана или гафния и смешанных кластеров, образующихся в результате взаимодействия модификатора с внекаркасными кластерами алюминия.

Эти предположения подтверждаются данными по изучению пористой структуры (табл. 5). Все исследуемые катализаторы обладают двумя разновидностями микропор, которым соответствуют коэффициенты В<sub>1</sub> и В<sub>2</sub>, рассчитанные из изотерм адсорбции бензола в координатах уравнения Дубинина – Радужкевича.



Таблица 3.

Концентрация кислотных центров исследуемых катализаторов по данным количественной ИК-спектроскопии адсорбированного СО

Полоса поглощения, см-1	Концентрация кислотных центров, мкмоль/г				
	HZSM-5	Zr/ZSM-5	5%ZrO <sub>2</sub> /ZSM-5	5%TiO <sub>2</sub> /ZSM-5	5%HfO <sub>2</sub> /ZSM-5
	БКЦ				
2165 - БКЦ связанные, скорее всего с некаркасным Al	249	158	176	111	280
2175 - мостиковые OH - группы	283	147	216	170	157
	ЛКЦ				
2180 - зародыши фазы оксида Zr		101			
2182 - оксид Zr			132		
2185 - зародыши фазы оксида Al, зародыши фаз оксидов Hf или Ti	51			265	256
2189 - малые кластеры оксида Zr или оксида Al		47	70		
2196 - зародыши фазы оксида Al	23	33	52	97	86
2202 - зародыши фазы оксида Al, подкисленные В-центрами цеолита	20	13	23		
2206-2208 - кластеры Ti или Hf				29	46
2212 - кластеры Al, вышедшие из каркаса, 8 атомов	17				15
2218 - смешанные 4-х атомные биметал. кластеры Hf-Al или Ti-Al				12	
2226 - смешанные 2-х атомные биметал. кластеры Hf-Al					
2228 - кластеры Al, вышедшие из каркаса, 4 атомов	23				
2232 - кластеры Al, вышедшие из каркаса, 2 атомов	25				
БКЦ в сумме	532	305	392	281	437
ЛКЦ в сумме	159	194	277	400	403
					319
					425

Таблица 4.

Сила кислотных центров исследуемых катализаторов по данным количественной ИК-спектроскопии адсорбированного СО

Полоса поглощения, см <sup>-1</sup>	Сила кислотных центров, кДж/моль (РА для В-центров, Qco для L-центров)					
	HZSM-5	Zr/ZSM-5	5%ZrO <sub>2</sub> /ZSM-5	5%TiO <sub>2</sub> /ZSM-5	Hf/ZSM-5	5%HfO <sub>2</sub> /ZSM-5
	БКЦ					
2165 - БКЦ связанные, скорее всего с некаркасным Al	1236	1279	1242	1320	1254	1278
2175 - мостиковые OH - группы	1130	1136	1123	1132	1136	1134
	ЛКЦ					
2180 - зародыши фазы оксида Zr		29,0				
2182 - оксид Zr			30,0			
2185 - зародыши фазы оксида Al, зародыши фаз оксидов Hf или Ti	31,5			31,5	31,5	31,5
2189 - малые кластеры оксида Zr или оксида Al		33,5	33,5			
2196 - зародыши фазы оксида Al	37,0	37,0	37,0	37,0	37,0	37,0
2202 - зародыши фазы оксида Al, подкисленные В-центрами цеолита	40,0	40,0	40,0			
2206-2208 - кластеры Ti или Hf				42,5	42,5	42,5
2212 - кластеры Al, вышедшие из каркаса, 8 атомов	45,0				45,0	
2218 - смешанные 4-х атомные биметал. кластеры Hf-Al или Ti-Al				48,0		48,0
2226 - смешанные 2-х атомные биметал. кластеры Hf-Al						52,0
2228 - кластеры Al, вышедшие из каркаса, 4 атомов	53,0					
2232 - кластеры Al, вышедшие из каркаса, 2 атомов	55,0					

Таблица 5.

Структурные характеристики модифицированных цеолитных катализаторов

Структурная характеристика	Катализатор					
	HZSM-5	Zr/HZSM-5	Hf/HZSM-5	5%TiO <sub>2</sub> /HZSM-5	5%ZrO <sub>2</sub> /HZSM-5	5%HfO <sub>2</sub> /HZSM-5
Предельная адсорбционная емкость, Ws, см <sup>3</sup> /г	0,118	0,110	0,105	0,106	0,129	0,109
Объем микропор, V м.п., см <sup>3</sup> /г	0,089	0,076	0,070	0,072	0,093	0,079
Коэффициент В, вычисленный по уравнению Дубинина-Радушкевича,						
$B_1 \cdot 10^8$	0,12	0,21	0,16	0,44	0,26	0,23
$B_2 \cdot 10^8$	0,44	0,42	0,67	0,80	0,43	0,73

Для цеолитов, модифицированных титаном и гафнием обоими методами, происходит резкое увеличение коэффициента  $B_2$ . Это может свидетельствовать о том, что модификатор, в виде зародышей фазы соответствующего оксида, «забивает» более мелкие микропоры. Модифицирование цирконием методом механического смешения приводит к увеличению предельной адсорбционной емкости по бензолу ( $W_s$ ) и объема микропор ( $V_{m.p.}$ ) как по сравнению с остальными модифицированными катализаторами, так и исходным цеолитом.

Среди всех исследуемых цеолитных катализаторов наибольшая селективность по алкенам характерна для  $5\%ZrO_2/HZSM-5$ , приготовленного методом механического смешения. В этом случае активным центром дегидрирования низкомолекулярных парафинов, по-видимому, будет выступать фаза оксида циркония. Наличие фазы оксида на поверхности, выступающей в качестве льюисовских кислотных центров, отличает  $5\%ZrO_2/HZSM-5$  от других образцов, приготовленных методом механического смешения с механохимической активацией.

Таким образом, помимо природы модифицирующей добавки важную роль в изменении кислотных, структурных, а, следовательно, и каталитических свойств играет способ её введения в цеолит. Наиболее перспективным способом модифицирования оказался метод твердофазного взаимодействия оксидов переходных металлов подгруппы титана с цеолитами семейства пентасила, при помощи которого можно приготовить эффективные каталитические системы, проявляющие высокую селективность образования алкенов ( $S_{Alk} = 30-36$  мас.%) в процессе совместной конверсии метанола и алканов  $C_3-C_4$ .

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

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 образования алкенов и аренов: наибольшую селективность по алкенам проявляет катализатор, модифицированный цирконием методом механического смешения с последующей механохимической активацией.

2. Определены оптимальные условия проведения процесса совместной конверсии алканов  $C_3-C_4$  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 основных 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 способа 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 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%ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5, проявляющей льюисовскую кислотность, что отличает его от других образцов, приготовленных методом механического смешения с механохимической активацией.

### **Основное содержание диссертации изложено в работах:**

1. Коваль Л.М., Сафронова С.С., Чернов Е.Б., Болотов В.В., Жукова Н.В. Сопряженный процесс конверсии метанола и низших алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> на цеолитсодержащих катализаторах // Журнал прикладной химии. - 2003. - Т. 76. - № 9. - С. 1500-1504. (5/3)

2. Сафронова С.С., Коваль Л.М., Чернов Е.Б., Болотов В.В. Физико-химические свойства модифицированных цеолитных катализаторов и их каталитическая активность в процессе совместной конверсии метанола и алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> // Журнал физической химии. – 2005. – Т. 79. - № 1. - С. 55-60. (6/3)

3. Коваль Л.М., Болотов В.В., Жукова Н.В., Сафронова С.С., Трегубкин Р.А. Модификация d-металлами цеолитных катализаторов для сопряженной конверсии метанола и низших алканов // Журнал прикладной химии. – 2005. - Т. 78. - № 5. - С. 783-786. (4/3)

4. Сафронова С.С., Искандаров А.М., Перевезенцев С.А., Болотов В.В., Козлов В.В. Совместная конверсия метанола и низших алканов  $C_3-C_4$  на цеолитсодержащих катализаторах // Материалы Третьей региональной молодежной конференции “Получение и свойства новых неорганических веществ и материалов, диагностика, технологический менеджмент”. - Томск, 2002. С. 90-91. (1/0.5)

5. Болотов В.В., Сафронова С.С., Жукова Н.В., Козлов В.В. Оптимизация получения алкенов в сопряженной конверсии метанола и пропан-бутана на  $TiO_2/НВКЦ$ . // Материалы Российской молодежной научно-практической конференции “Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент”. - Томск, 2003. С. 87-88. (1/0.8)

6. Safronova S., Koval L.M., Bolotov V., Jukova N., Koslov V. Coupled conversion of methanol and low molecular alkanes on modified zeolite-containing catalysts // The Second International Conference «Highly-Organized catalytic systems». - Moscow, Russia, 2004. P. 103-104. (1/0.5)

7. Козлов В.В., Болотов В.В., Трегубкин Р.А. Влияние способа модифицирования на каталитические свойства  $Ti/ВКЦ$  в процессе совместной конверсии метанола и пропан бутана. // Материалы Российской молодежной научно-практической конференции “Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент”. - Томск, 2004. С. 96-97. (1/0.8)

8. Коваль Л.М., Болотов В.В., Сафронова С.С., Жукова Н.В. Адсорбционные и кислотные свойства цеолитов, модифицированных различными способами // Материалы II Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии», 11-13 октября 2005. – Уфа, 2005. С. 146. (1/0.5)

9. Bolotov V.V., Tregubkin R.A., Kiselev I.S. Using of Zr-containing zeolites as perspective catalyst of the joint methanol and alkanes  $C_3-C_4$  conversion to lower olefins // 4<sup>th</sup> EFCATS School on Catalysis “Catalyst design – from molecular to industrial level”, September 20-24, 2006. - Tsars Village (St. Petersburg), Russia, 2006. P. 189. (1/0.8)

10. Трегубкин Р.А., Болотов В.В., Болотов Е.В., Паукштис Е.А., Коваль Л.М. Использование Zr-содержащих цеолитов как перспективных катализаторов совместного превращения метанола и алканов  $C_3-C_4$  в низшие олефины // Материалы 4-ой конференции молодых ученых «Химия нефти и газа 2006» в рамках шестой международной конференции «Химия нефти и газа», 5-9 сентября, 2006. - Томск, 2006. С. 395-396. (1/0.6)

11. Коваль Л.М., Болотов В.В., Жукова Н.В., Трегубкин Р.А., Черемных Н.Ю. Каталитические свойства цеолитов, модифицированных d-металлами, в процессе сопряженной конверсии метанола и низших алканов// Труды VIII международной научно-практической конференции «Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты» 11-12 мая, 2005. - Кемерово, 2005. С. 302-303. (1/0.8)