

УДК 541.128:542.97:542.941.7:547.21:549.67

DOI: 10.15372/KhUR20180413

Исследование промотирующего действия наноразмерного порошка меди на свойства катализатора Mo/ZSM-5 в реакции дегидроароматизации метана

А. А. СТЕПАНОВ, Л. Л. КОРОБИЦЫНА, А. В. ВОСМЕРИКОВ

Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
Томск (Россия)

E-mail: pika@ipc.tsc.ru

(Поступила 13.07.18; после доработки 28.07.18)

Аннотация

Сухим механическим смешением цеолита ZSM-5 с наноразмерными порошками (НПП) молибдена и меди приготовлены катализаторы Cu-Mo/ZSM-5 с содержанием Mo 4.0 мас. %, Cu – от 0.05 до 1.0 мас. %. Для проведения сравнительных испытаний методами пропитки раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и механического смешения с оксидом меди (CuO) катализатора 4.0 % Mo/ZSM-5 приготовлены системы Cu-Mo/ZSM-5. Кислотные характеристики полученных образцов исследованы методом термопрограммированной десорбции аммиака. Определены концентрация и сила кислотных центров катализаторов. Установлено, что добавка 0.1 % НПП меди к катализатору 4.0 % Mo/ZSM-5 способствует снижению концентрации сильных кислотных центров до 140 мкмоль/г, а дальнейшее увеличение доли НПП меди приводит к их повышению (до 153 мкмоль/г). При этом активность катализаторов в конверсии метана снижается по сравнению с образцом, содержащим 0.1 % НПП Cu. Степень превращения метана за 20 мин реакции на катализаторах 4.0 % Mo/ZSM-5 и 0.1 % Cu-4.0 % Mo/ZSM-5 составляет 16.1 и 18.9 % соответственно. Исследовано влияние температуры процесса превращения метана на его конверсию в присутствии катализатора 0.1 % Cu-4.0 % Mo/ZSM-5. Показано, что повышение температуры от 650 до 750 °C сопровождается ростом конверсии метана. Так, за первые 20 мин реакции при 650 и 750 °C конверсия метана составляет 7.9 и 18.9 % соответственно. Установлено, что наибольшая степень превращения метана на катализаторе 0.1 % Cu-4.0 % Mo/ZSM-5 достигается при объемной скорости подачи газообразного сырья 1000 ч⁻¹.

Ключевые слова: цеолит ZSM-5, нанопорошки молибдена и меди, кислотность, активность, дегидроароматизация метана

ВВЕДЕНИЕ

Проблема рациональной утилизации газообразных углеводородов с получением ценных продуктов нефтехимии и органического синтеза актуальна в свете решения экологических вопросов и защиты окружающей среды. Эффективным способом переработки природного и попутного нефтяного газа, основной компонент которых – это метан, считается неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды в присутствии бифункциональных цеолитных катализаторов. Для

обеспечения пролонгированного действия наиболее активных Mo-содержащих цеолитов их промотируют такими металлами, как Y, Zr, Pt, Fe [1]. Как правило, Mo/ZSM-5-катализаторы получают пропиткой цеолита раствором парамолибдатата (гептамолибдатата) аммония [2–4] или методом твердофазного синтеза путем смешения цеолита с солью или оксидом молибдена и последующим прокаливанием [5, 6]. Подобными методами вводятся и промотирующие добавки в состав Mo/ZSM-5-систем.

В настоящей работе исследован процесс неокислительной дегидроароматизации (ДГА)

метана в присутствии катализатора Cu-Mo/ZSM-5, полученного с использованием наноразмерных порошков (НПП) молибдена и меди, а также влияние способа введения и концентрации меди в катализаторе Mo/ZSM-5 и условий проведения процесса на конверсию метана и выход конечных продуктов его превращения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высококремнеземные цеолиты (ВКЦ) с силикатным модулем (M) 40 получали гидротермальным синтезом, в качестве структурообразующей добавки выбран гексаметилендиамин. Катализаторы для процесса дегидроароматизации метана готовили методом механического смешения цеолита с НПП Mo и Cu. Нанопорошки Mo и Cu получены в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН (Томск) методом электрического взрыва соответствующих проводников в среде аргона [7]. Средний размер частиц молибдена и меди составлял 70 нм. Содержание металлической меди в порошке – примерно 98 мас. %, при контакте с воздухом и механическом смешении количество активного металла снижалось до 85–90 мас. %. Образцы смешивали в шаровой вибромельнице КМ-1 в течение 2 ч, далее полученные смеси прокаливали при температуре 540 °С в течение 4 ч. Содержание Mo в катализаторе составляло 4.0 мас. %, а концентрация Cu в каталитической системе Cu–4.0 % Mo/ZSM-5 изменялась от 0.05 до 1.0 мас. %. Для проведения сравнительных испытаний методами пропитки раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и механического смешения с оксидом меди (CuO) катализатора 4.0 % Mo/ZSM-5 готовили системы Cu-Mo/ZSM-5.

Кислотные свойства катализаторов исследовали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака, который позволяет установить распределение кислотных центров по силе и их концентрацию [8]. Концентрацию кислотных центров в них определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на один грамм катализатора.

Процесс неокислительной конверсии метана (степень чистоты 99.99 об. %) исследовали с помощью установки проточного типа при тем-

пературе 650–750 °С, объемной скорости подачи газообразного сырья 500–1500 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Продукты реакции через каждые 40 мин работы катализатора анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа “Хроматэк-Кристалл 5000.2”. Для оценки каталитической активности образцов определяли степень превращения метана и выход образующихся продуктов реакции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки влияния способа введения меди в катализатор 4.0 % Mo/ZSM-5 проведены сравнительные испытания образцов, полученных механическим смешением с НПП Cu, с оксидом меди и пропиткой раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Содержание меди во всех образцах составляло 0.1 мас. % в пересчете на металл. На рис. 1 приведены результаты исследований по влиянию способа введения меди в катализатор 4.0 % Mo/ZSM-5 на его активность в реакции ДГА метана. Видно, что катализатор 0.1 % Cu–4.0 % Mo/ZSM-5, полученный с использованием НПП Cu, более активен и стабилен по сравнению с образцами, приготовленными методами пропитки и механического смешения с оксидом меди. По-видимому, это обусловлено более равномерным распределением наночастиц Cu на поверхности цеолитного катализатора при механическом перемешивании.

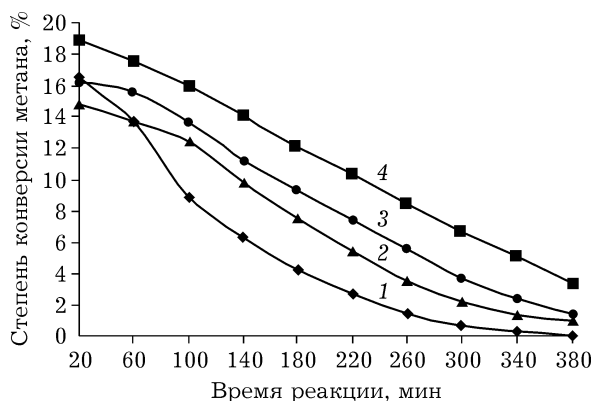


Рис. 1. Влияние способа введения Cu в катализатор 4.0 % Mo/ZSM-5 на конверсию метана: 1 – 0.1 % Cu (MC), 2 – 0.1 % Cu (ПР), 3 – 4.0 % Mo (НПП), 4 – 0.1 % Cu (НПП). (НПП – нанопорошок Cu; MC – механическое смешение с CuO; ПР – пропитка раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $T = 750$ °С, $W = 1000$ ч⁻¹).

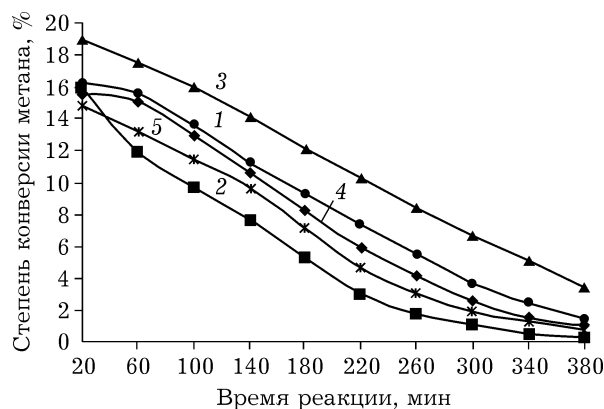


Рис. 2. Влияние концентрации НПП Cu в катализаторе 4.0 % Mo/ZSM-5 на конверсию метана ($T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W = 1000\text{ ч}^{-1}$), %: 0 (1), 0.05 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5).

Результаты исследований по влиянию концентрации НПП Cu на активность и стабильность катализатора 4.0 % Mo/ZSM-5 приведены на рис. 2. Видно, что для всех исследуемых катализаторов характерен короткий индукционный период (не более 20 мин). Это свидетельствует о том, что в результате восстановления метаном оксида молибдена (MoO_3) на этих образцах достаточно быстро образуются активные центры. Максимальная активность катализаторов наблюдается в первые 20 мин реакции.

Наиболее высокую активность и стабильность в конверсии метана проявляет катализатор 4.0 % Mo/ZSM-5, содержащий 0.1 % нанопорошка Cu. Степень превращения метана за 20 мин реакции на катализаторах 4.0 % Mo/ZSM-5 и 0.1 % Cu-4.0 % Mo/ZSM-5 составляет 16.1 и 18.9 % соответственно. С повышением концентрации НПП Cu в катализаторе 4.0 % Mo/ZSM-5 до 0.5–1.0 мас. % его активность и стабильность снижаются за счет быстрого зауглероживания поверхности цеолитного носителя.

Анализ продуктов превращения метана на Cu-Mo-содержащих цеолитных катализаторах показал, что они преимущественно состоят из углеводородов C_2 (этан, этилен) и ароматических соединений (бензол, толуол, нафталин). Изменение содержания меди в катализаторе 4.0 % Mo/ZSM-5 незначительно влияет на состав образующихся газообразных продуктов превращения метана. Выход этана в ходе реакции повышается и достигает максимального значения 0.12–0.13 % за 100–180 мин. Содержание этилена в продуктах, по-

лученных на модифицированных медью образцах, выше по сравнению с таковым для исходного Mo/ZSM-5, а максимальный выход этилена (1.65 %) фиксируется на образце 0.1 % Cu-4.0 % Mo/ZSM-5. В ходе процесса концентрация этилена в продуктах реакции всегда выше, чем этана.

Основные жидкие продукты превращения метана на исследуемых катализаторах – бензол и нафталин. В начале процесса выход бензола не зависит от концентрации НПП Cu в катализаторе и достигает 8.0–8.4 %. С увеличением продолжительности реакции образование бензола замедляется, особенно в случае катализаторов с высоким содержанием меди. Так, например, выход бензола на образце 1.0 % Cu-4.0 % Mo/ZSM-5 уменьшается с 8.4 до 0.16 % за время реакции 380 мин.

Результаты исследований по влиянию температуры и объемной скорости подачи метана на его конверсию в присутствии катализатора 0.1 % Cu-4.0 % Mo/ZSM-5 представлены на рис. 3 и 4. Видно (см. рис. 3), что с повышением температуры реакции от 650 до 750 °C растет степень конверсии метана, особенно в начале процесса. Так, степень превращения метана в первые 20 мин реакции при температурах 650 и 750 °C составляет 7.9 и 18.9 % соответственно. Наибольшая степень превращения метана в ходе испытаний катализатора 0.1 % Cu-4.0 % Mo/ZSM-5 фиксируется при объемной скорости его подачи 1000 ч^{-1} (см. рис. 4). При увеличении объем-

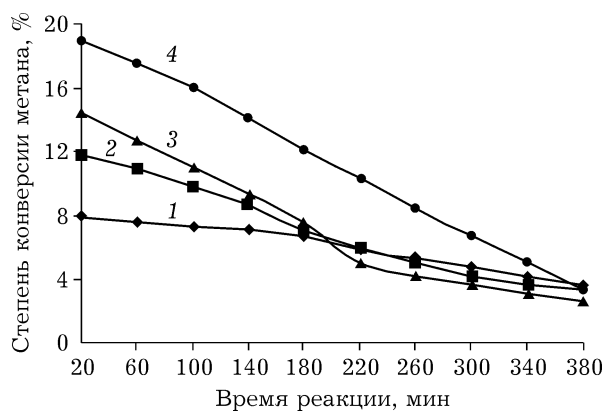


Рис. 3. Изменение степени конверсии метана со временем работы катализатора 0.1 % Cu-4.0 % Mo/ZSM-5 при температуре процесса, $^{\circ}\text{C}$: 650 (1), 700 (2), 720 (3), 750 (4) ($W = 1000\text{ ч}^{-1}$).

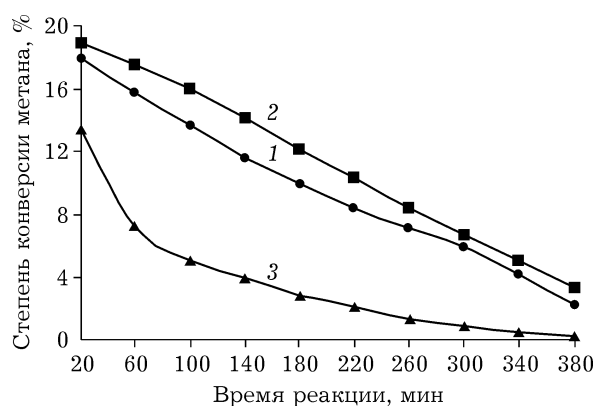


Рис. 4. Изменение степени конверсии метана со временем работы катализатора 0.1 % Cu (НП)–4.0 % Mo/ZSM-5 при объемной скорости подачи исходного сырья, ч⁻¹: 500 (1), 1000 (2), 1500 (3) ($T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$).

ной скорости подачи сырья до 1500 ч⁻¹ конверсия метана значительно снижается в начале процесса, затем активность катализатора резко падает.

В табл. 1 приведены данные о влиянии добавки НП Cu на кислотные характеристики катализатора 4.0 % Mo/ZSM-5. Видно, что немодифицированный цеолит имеет два типа кислотных центров, на что указывают две формы десорбции аммиака на термодесорбционном спектре – слабокислотные с температурой максимума ($T_{\text{макс}}$) при 200 °C и сильнокислотные с $T_{\text{макс}} = 420\text{ }^{\circ}\text{C}$. Концентрация слабых кислотных центров цеолита ZSM-5 составляет 615, а сильных – 206 мкмоль/г. Введение Mo в цеолит приводит к снижению как концентрации кислотных центров, так и их силы, поскольку максимумы обоих пиков смещаются в низкотемпературную область. Наи-

более значительное уменьшение концентрации и силы кислотных центров наблюдается для высокотемпературных центров, которые обычно относят к бренstedовским кислотным центрам. Соответствующие изменения кислотных характеристик цеолита ZSM-5 связаны с взаимодействием его бренstedовских кислотных центров с формами Mo, которое происходит при прокаливании в процессе приготовления катализатора и обусловлено образованием фазы $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Добавка НП Cu к катализатору 4.0 % Mo/ZSM-5 приводит к еще большему снижению силы кислотных центров. При этом на ТД-спектре образца, содержащего 1.0 % НП Cu, появляется четкий высокотемпературный пик с максимумом при 510 °C, что указывает на образование новых активных центров за счет присутствия меди в катализаторе. При добавлении 0.1 % НП Cu к катализатору 4.0 % Mo/ZSM-5 концентрация сильных кислотных центров снижается до 140 мкмоль/г, а при содержании НП Cu 0.5–1.0 мас. % она незначительно возрастает и появляются еще более сильные кислотные центры (48 мкмоль/г). При этом активность данных катализаторов в процессе конверсии метана ниже по сравнению с образцом, содержащим 0.1 % НП Cu.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Добавка 0.1 % нанопорошка меди оказывает промотирующее действие на каталитические свойства Mo-содержащего цеолита в процессе конверсии метана в ароматические уг-

ТАБЛИЦА 1

Кислотные характеристики катализаторов

Катализатор	$T_{\text{макс}},\text{ }^{\circ}\text{C}$			Концентрация, мкмоль/г			
	T_{I}	T_{II}	T_{III}	C_{I}	C_{II}	C_{III}	C_{Σ}
ZSM-5	200	420	–	615	206	–	821
4.0 % Mo-ZSM-5	195	380	–	604	144	–	748
0.1 % Cu–4.0% Mo/ZSM-5	180	380	–	581	140	–	721
0.5 % Cu–4.0% Mo/ZSM-5	180	330	–	545	146	–	691
1.0 % Cu–4.0% Mo/ZSM-5	175	325	510	515	153	48	716

Примечания. 1. T_{I} , T_{II} , T_{III} – температуры максимумов пиков для форм I, II и III соответственно; C_{I} , C_{II} , C_{III} и C_{Σ} – концентрации кислотных центров в формах I, II, III и суммарная соответственно. 2. Прочерк – отсутствуют.

леводороды, повышая его активность и стабильность. По-видимому, это связано с равномерным распределением наночастиц меди на поверхности цеолитного носителя при механическом перемешивании. При прокаливании и в ходе реакции дегидроароматизации метана эти частицы мигрируют в каналы цеолита и взаимодействуют с Mo-содержащими активными центрами. Благодаря этому подавляется деалюминирование решетки цеолита, а образование новых активных центров замедляет образование кокса в процессе дегидроароматизации метана.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук (проект № V.46.2.1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Xu Y., Lin L. // *Appl. Catal. A: General*. 1999. Vol. 188. P. 53–67.
- 2 Ma D., Shu Y., Bao X., Xu Y., Han X. // *J. Catal.* 2000. Vol. 189. P. 314–325.
- 3 Zhang W., Ma D., Han X., Liu X., Bao X., Guo X., Wang X. // *J. Catal.* 1999. Vol. 188. P. 393–402.
- 4 Liu H., Bao X., Xu Y. // *J. Catal.* 2006. Vol. 239. P. 441–450.
- 5 Wu P., Kan Q., Wang X., Wang D., Xing H., Yang P., Wu T. // *Appl. Catal. A: General*. 2005. Vol. 282. P. 39–44.
- 6 Li B., Li S., Li N., Chen H., Zhang W., Bao X., Lin B. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2006. Vol. 88. P. 244–253.
- 7 Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1988. 199 с.
- 8 Восмериков А. В., Ерофеев В. И. // *Журн. физ. химии*. 1995. Т. 69, № 5. С. 787–790.

