

РОЛЬ ЛОКАЛИЗАЦИИ ЦИНКА В HZSM-5 ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ В АРОМАТИЗАЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АЛКАНОВ**С.Б.Агаева***Институт нефтехимических процессов Национальной АН Азербайджана*

Изучено влияние метода синтеза цинкцеолитных контактов на каталитическую активность HZSM-5 цеолитов в ароматизации низкомолекулярных алканов. Показано, что максимальное превращение пропана и выход ароматических углеводородов соответствует образцу, приготовленному ионообменной пропиткой, что объяснено с привлечением данных об изменении состояния трудновосстанавливаемого нанесенного цинка.

Согласно литературным данным, [1-10] среди кристаллических алюмосиликатов только декатионированные пентасилы, без дополнительного модифицирования, способны активировать дегидроциклоолигомеризацию (ДГЦО) C_2-C_4 алканов. Хотя интенсивность H-форм пентасилов невысока, повысить выход целевых продуктов удастся их промотированием. В результате проведенного скрининга промотирующих элементов ароматизации в литературе наибольший положительный эффект среди этих элементов получен при введении Pt, Zn или Ga [11-12]. Тем не менее, в литературе широко описаны Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Cr, Mo, W, Mn, и Cu, Mn, Al, Ga, In, Ln, Sn, Co, Ni, Fe-содержащие высококремнистые цеолитные катализаторы. Во многих работах проводятся исследования на Ga, Pt и Zn-содержащих катализаторах [8-12]. Из литературных данных также следует, что каталитические

параметры образцов Zn/HZSM-5 могут существенно зависеть от способа предварительной обработки (восстановления водородом, прокаливания в среде окислителя) [4-12]. Кроме того, Zn/HZSM-5 цеолитные катализаторы характеризуются наличием трех форм цинковых образований, что, несомненно, должно влиять на способность подобных систем активировать ДГЦО пропана. При этом активность однотипных катализаторов будет зависеть от способа приготовления соответствующих контактов [12]. Учитывая высокую активность Zn-содержащих цеолитных катализаторов и дороговизну таких металлов, как платина, палладий и родий, в настоящей работе проведено изучение влияния способа введения цинка в HZSM-5 цеолитные контакты на ароматизацию пропана с варьированием содержания цинка от 1,5 до 5,5% масс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость превращения пропана от способа приготовления Zn/HZSM-5 контактов видна из пиктограмм (рис.1). Оказалось, что максимальное превращение (95%) и выход ArU (58,4% масс.) соответствует образцу, приготовленному ионным обменом, а наименьшая – образцу, приготовленному механическим смешением ZnO и HZSM-5.

Образцы, приготовленные ионообменной или обычной пропиткой, по величинам активности и селективности занимают промежуточное положение. Из полученных данных обращают на себя особое

внимание два факта. Во-первых, активность образца, приготовленного ионным обменом, не зависит от способа предшествующей обработки – предварительная проковка в атмосфере воздуха при 823 К или восстановление водородом при 723К не влияют на каталитические характеристики этого образца; во-вторых, обработка водородом образца, приготовленного механическим смешением ZnO и HZSM-5, в отличие от индивидуального HZSM-5, приводит к резкому возрастанию активности и селективности этого образца.

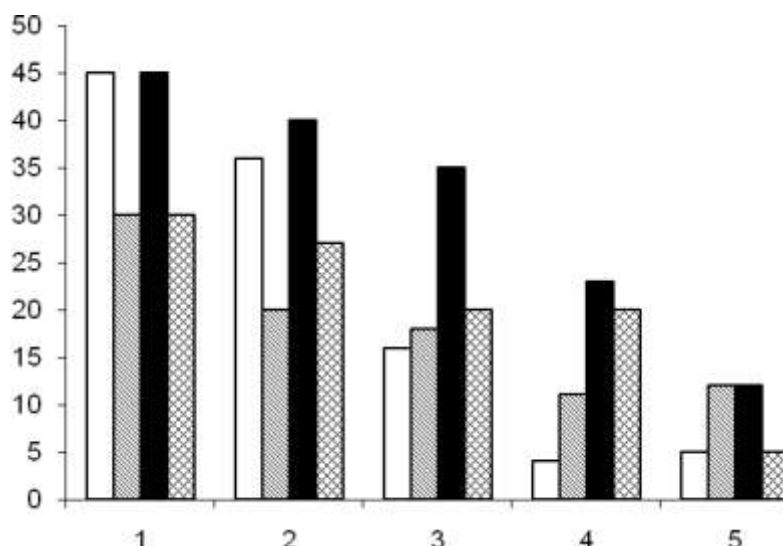
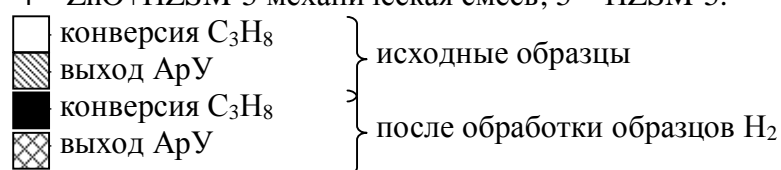


Рис. 1. Влияние водородной обработки ($T=773\text{ K}$) Zn-HZSM-5 каталитических систем на превращение пропана $T=873\text{ K}$, о.с.- 125 ч^{-1} , $\tau=1$ час, содержание цинка 2,5% мас. Способ приготовления Zn-ИЦВМ-системы:

1 – ионный обмен; 2 – ионообменная пропитка; 3 – пропитка;
4 – ZnO+HZSM-5 механическая смесь; 5 – HZSM-5.



Такие же изменения восстановительная обработка водородом оказывает и на образцы, приготовленные ионообменной и простой пропиткой. Следует отметить, что ДГЦО пропана является процессом, сопровождающимся обильным выделением водорода. Наличие водорода в реакционной среде предполагает его взаимодействие с Zn/HZSM-5 в ходе процесса. На самом

деле, как видно из рис. 2, в зависимости от продолжительности реакции образец Zn/HZSM-5, приготовленный ионообменной пропиткой, самоактивируется. Такое же поведение свойственно и для других катализаторов, изменяющих свою активность под воздействием реакционной среды, и поэтому эти данные опущены.

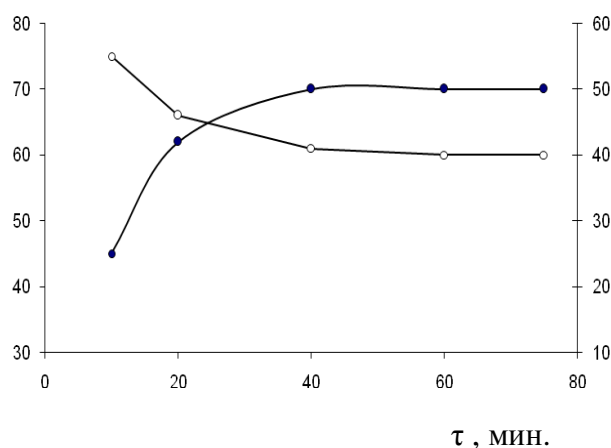
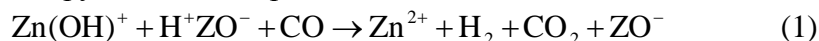


Рис. 2. Самоактивация катализатора 2,5% Zn/HZSM-5, приготовленного методом ионообменной пропитки при ДГЦО пропана. $T=556\text{ K}$, о.с.= 125 ч^{-1} .

1 - конверсия,
2 - селективность

Благодаря отмеченному взаимодействию выделяющегося водорода с катализатором, можно объяснить литературные данные о повышении активности подобных каталитических систем в ходе циклов реакция-регенерация-реакция. Отсутствие активности ZnO в механической смеси с HZSM-5, возрастание активности Zn/HZSM-5 под воздействием водородной обработки и независимость активации HZSM-5 и Zn/HZSM-5, приготовленного ионным обменом, могут быть объяснены с привлечением данных об изменении состояния трудновосстанавливаемого нанесенного цинка. Авторы [15] полагают, что нанесенные образования аквакомплексов типа $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ в конце концов подвергаются гидролизу, переходя в образования $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$. Только ионообменный Zn дает соотношение CO:Zn=1, в то время как это соотношение меньше для образцов с тем же содержанием Zn, но приготовленных пропиткой. Такое утверждение можно объяснить увеличением количества не восстанавливаемого ZnO, исключая ионы $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$. Взаимодействие CO с ZnO может быть более затрудненным,



Это значит, что монооксид углерода реагирует только с гидроксильной группой, а реакции восстановления Zn^{2+} не происходит. Последующей стадией взаимодействия предполагается внедрение CO между OH атомами ионов $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$ с образованием формиатных интермедиатов как поверхностных интермедиатов. Последние $[\text{Zn}-\text{OCON}]$ реагируют с протонами и образуют CO_2 и H_2 ($\text{ZnO}-\text{CO}-\text{H} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$) по аналогии с известным механизмом каталитического распада муравьиной кислоты. Однако наблюдаемое незначительное образование H_2 по сравнению с CO_2 , а также наличие серо-белых Zn/ZnO отложений на выходе реактора указывают, что, вероятно, малая порция Zn^{2+} восстанавливается водородом и переносится по ходу процесса как пары цинка (Zn°) в поры цеолита (т.е. как в случае приготовления катализатора Zn/HZSM-5 напылением). Появление двух

чем с $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$ ионами из-за того, что объемный ZnO дополнительно термодинамически стабилизирован энергией решетки. Взаимодействие промотированных цинком катализаторов с CO образует не только CO_2 , но также эквимольное количество H_2 . Если водород будет образован взаимодействием CO с остаточной водой в цеолите, тогда количество CO_2 и H_2 должно уменьшаться с ростом температуры при обработке образца *in situ*. Однако соответствующие эксперименты с Zn показали постоянство количества выделившихся CO_2 и H_2 , являющихся эквивалентными к количеству цинка. Следовательно, образование водорода паровой конверсией воды исключается. Образование эквимольных количеств CO_2 и H_2 также наблюдается во время ТППВ/CO (термопрограммированное поверхностное восстановление CO) циркония [15]. Авторы объяснили полученные результаты с помощью реакции CO с поверхностными OH-группами.

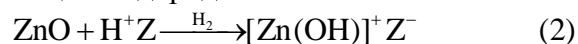
В случае исследований Zn/HZSM-5 катализаторов нами, в соответствии с [16], предлагается следующее уравнение реакции:

реакционноспособных пиков на кривой ТППВ/CO указывает на наличие образовавшихся двух гидроксильных групп, связанных с цинком и обладающих различной реакционной способностью. В [17] предполагается, что более реакционноспособная форма гидроксила цинка, обозначаемая $[\text{ZnOH}]_e^+$ или α -образования, локализована на брэнстедовских центрах, расположенных в каналах цеолита. Менее реакционноспособная цинкгидроксильная форма $[\text{ZnOH}]_f^+$ или β -форма, концентрация которого практически не зависит от количества нанесенного металла, из-за преимущественного ионного обмена Zn^{2+} с местами легко акцептирующими их, расположена на внешней поверхности цеолита или на входе в поры. Существует также третья форма нанесенных цинковых образований (γ -образования), не реагирующая с монооксидом углерода. Они лока-

локализованы во внешней поверхности кристалла цеолита. Соотношение α - и γ -образований можно варьировать, как было показано выше, водородной обработкой. При наличии γ -образований водородная обработка способна увеличивать концентрацию α -образований.

Таким образом, увеличение активности образцов обработкой водородом (рис. 1) может быть связано с возникновением дополнительных льюисовских центров. Аналогичные структурные преобразования, возможно, реализуются при самоактивации катализаторов, как отмечено выше, в случае образцов, приготовленных пропит-

кой или механическим смешением ZnO с HZSM-5. В целом, процесс активации и самоактивации цинксодержащих катализаторов может быть представлен как переход, индуцированный образующимся по ходу реакции водородом



т.е. происходит восстановление ионов Zn^{2+} и их диффундирование в каналы цеолита с последующим взаимодействием с БКЦ. В пользу этой реакции свидетельствует отсутствие какой-либо активации под воздействием инертных газов, в результате замены H_2 на N_2 или He.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметов А.Ф. // ХТТМ. 2002. №2. С.32-36.
2. Лapidус А.А., Дергачев А.А., Крылов М.Р. и др. // ХТТМ. 2004. №3. С.37-41.
3. Каратун Ф.Н., Проскурин А.Л., Овчарова С.Н. // ХТТМ. 2001. №4. С.35-38.
4. Saeiro G., Carvalho R.H., Wang X. et al. // Journal of molecular catalysis A: Chemical, 2006. v. 255. P.131-136.
5. Лapidус А.Л., Дергачев А.А., Крылова Н.В. и др. // ХТТМ. 2004. №3. С.37-39.
6. Агаева С.Б., Дадашев Б.А., Тагиев Д.Б., Абасов С.И. // Нефтехимия. 2007. т.47. № 3. С.181-185.
7. Agayeva S.B., Abasov S.I., Dadashev B.A., Tagiyev D.B. The formation and regrouping of C-C bonds in transformation of hydrocarbons on zeolite catalysts / 15th International Zeolite Conference. Beijing, China, 2007. P.120.
8. Агаева С.Б., Дадашев Б.А., Тагиев Д.Б., Абасов С.И. // Нефтехимия. 2008. № 3. С.163-173.
9. Иванова И.М. Дизайн молекулярно-ситовых катализаторов для переработки углеводородного сырья / Материалы 8-й конференции молодых ученых по нефтехимии. Звенигород. 2006. С.22.
10. Abasov S.I., Agayeva S.B., Tagiyev D.B. Catalytic utilization of low-molecular alkanes // Catalysis in Application. Cambridge UK. 2003. P. 302-307.

HZSM-5-SEOLIT KATALİZATORLARDA SİNKİN LOKALİZASIYA ROLUNUN KİÇİK MOLEKUL ÇƏKİLİ ALKANLARIN AROMATİZASIYA REAKSIYASINA TƏSİRİ

S.B.Ağayeva

Zn-seolit kontaklarının sintez metodunun kiçik molekul çəkili alkanların aromatizasiya reaksiyasında HZSM-5 seolitlərinin aktivliyinə təsiri öyrənilib. Göstərilib ki, ion-mübadiləli çökdürmə üsulu ilə alınan nümunələrdə propanın maksimal çevrilməsi və aromatik karbohidrogenlərinin maksimal çıxımı müşahidə olunur.

ROLE OF ZINC LOCALIZATION IN HZSM-5 ZEOLITE CATALYSTS IN LOW-MOLECULAR ALKANES AROMATIZATION

S. B. Agayeva

The influence of the method of zinc-zeolite contacts synthesis on catalytic activity of HZSM-5 in low-molecular alkanes aromatisation has been studied. It revealed that the maximum propane conversion and aromatic hydrocarbons yield corresponds to the sample prepared by ion exchange impregnation which is explained by data on the changes in hardly reducible zinc.