

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ «СУХОГО РИФОРМИНГА» МЕТАНА ПО АДСОРБЦИИ ФЕНОЛА

С.Т.Рустамова, Н.И.Аббасова, М.Х.Аннагиев, М.М.Ахмедов

*Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана*

*Дериватографическим методом изучены основные свойства поверхности металлцеолитных катализаторов «сухого риформинга» метана по адсорбции фенола. Установлено, что на поверхности катализаторов появляются два типа основных центров – средние и сильные, в зависимости от природы введенного металла количество средних и сильных основных центров изменяется.*

Несмотря на широкое использование кристаллических алюмосиликатов в качестве адсорбентов и катализаторов в различных процессах, изменение природы поверхностных свойств их в процессе приготовления до сих пор мало изучены.

В работах [1,2] дериватографическим методом были изучены кислотные свойства поверхности катализаторов процесса «сухого риформинга» метана по адсорбции ацетона и бутиламина.

Целью настоящей работы явилось изучение дериватографическим методом основных свойств поверхности металл/цеолитных катализаторов процесса «сухого риформинга» метана по адсорбции фенола.

Адсорбированный на поверхности катализаторов и адсорбентов фенол десорбируется с трудом, даже при высоких температурах сохраняется некоторое количество хемосорбированных молекул фенола, характеризующих основные центры. Фенол является слабой кислотой,  $P_{ка} = 9,98$  [3]. Сила основных центров определяется, как способность превращать адсорбированный электрически нейтральный кислотный индикатор в его сопряженную основную форму, т.е. способность поверхности передавать электронную пару адсорбированной кислоте [4].

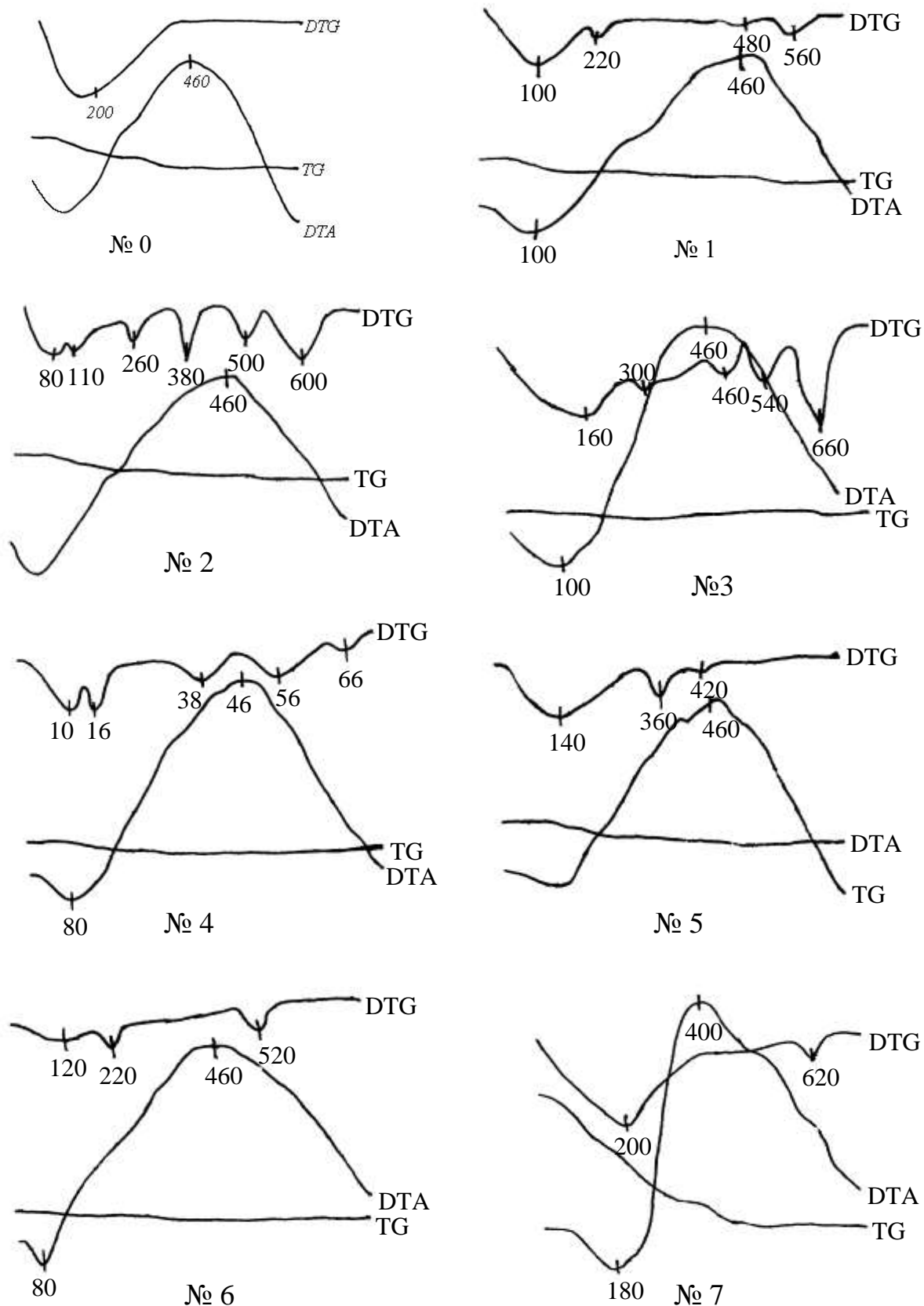
Катализаторы «сухого риформинга» метана были приготовлены на основе природного цеолита – клиноптилолита и

синтетических цеолитов NaX, CaA, CaX методом пропитки. Катализаторы на основе клиноптилолита содержали в качестве активного компонента следующие переходные металлы: Ni, Co, Cr, Mo (образцы: 1-4), а синтетические цеолиты - никель (образцы: 5-7).

На рис.1 представлены дериватограммы клиноптилолита и образцов 1-7 после адсорбции фенола. При нагревании клиноптилолита с адсорбированными молекулами фенола на кривой DTG наблюдается один десорбционный пик с максимумом температуры при  $200^{\circ}\text{C}$ .

На образцах 1-6 на кривых DTA наблюдается экзотермический эффект с максимумом температуры при  $460^{\circ}\text{C}$ , на образце 7 он смещен в низкотемпературную область -  $400^{\circ}\text{C}$ . Экзотермические эффекты на кривых DTA характеризуют окисление слабосвязанного фенола. На образцах 1-7 на кривых DTA наблюдаются эндотермические эффекты с максимумами температур при 80, 100, 110, 120, 140,  $160^{\circ}\text{C}$ .

На на кривой DTG образца 1 наблюдаются четыре десорбционных пика с максимумами температур при 100, 220, 480 и  $560^{\circ}\text{C}$ . По сравнению с ним на кривой DTG образца 2 происходит смещение пиков в высокотемпературную область следующим образом:  $220 \rightarrow 260$ ;  $480 \rightarrow 500$ ;  $560 \rightarrow 600^{\circ}\text{C}$  и появляются новые пики с максимумами температур при 110 и  $380^{\circ}\text{C}$ .



**Рис.1.** Дериватограммы природного клиноптилолита (№ 0) и катализаторов (№ 1-7) после адсорбции фенола.

На кривой DTG образца 3 наблюдаются следующие десорбционные пики: 160, 300, 460, 540, 660<sup>0</sup>C. Сравнительный

анализ кривых DTG образцов 3 и 4 показывает, что на кривой DTG образца 4 наблюдается смещение пиков следующим

образом: 300→380, 540→560, а пик при температуре 460<sup>0</sup>С отсутствует.

На кривой DTG образца 5 наблюдаются десорбционные пики с максимумами температур при 140, 360, 420<sup>0</sup>С. На образце 6 по сравнению с образцом 5 пик с максимумом температуры при 140<sup>0</sup>С смещен в низкотемпературную область на 20<sup>0</sup>С, а пики при температурах 360 и 420<sup>0</sup>С не наблюдаются, но появляются новые с максимумами температур при 220 и 520<sup>0</sup>С. На кривой DTG образца 7 существует только два пика с максимумами температур при 200 и 620<sup>0</sup>С.

Известно, что критический диаметр молекул фенола 6 Å, что не позволяет ему проникнуть во внутренние полости катализаторов, приготовленных на основе клиноптилолита и *CaA* ( $d = 4.2 \text{ Å}$ ), в то

время как на *NaX* и *CaX* (8.4 и 7.8 Å) адсорбция происходит и во внутренних полостях.

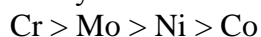
Наблюдающиеся эндотермические эффекты с максимумами температур до 120<sup>0</sup>С характеризуют десорбцию физически адсорбированных молекул фенола, в интервале температур: 120-220<sup>0</sup>С – десорбцию слабосвязанных молекул фенола с основных центров, 220-460<sup>0</sup>С – соответствует десорбции фенола с центров средней силы, 520<sup>0</sup>С и выше – с сильных основных центров.

На основании дериватограмм вычислены значения количества десорбированного фенола ( $a$ , ммоль/г катализатора) и суммарный объем пор ( $W_0$ , см<sup>3</sup>/г катализатора) при различных температурах (см.таблицу).

Физико-химические показатели металл/цеолитных катализаторов по адсорбции фенола

№ образца	$a$ , ммоль/г (20-120 <sup>0</sup> С)	$W_0$ , см <sup>3</sup> /г (20-120 <sup>0</sup> С)	$a$ , ммоль/г (120-400 <sup>0</sup> С)	$W_0$ , см <sup>3</sup> /г (120-400 <sup>0</sup> С)	$a$ , ммоль/г (400-600 <sup>0</sup> С)	$W_0$ , см <sup>3</sup> /г (400-600 <sup>0</sup> С)
Клиноптилолит	0.170	0.015	0.085	0.007	0.04	0.004
1	0.039	0.003	0.119	0.010	0.039	0.003
2	0.078	0.007	0.117	0.010	0.034	0.004
3	0.086	0.007	0.173	0.015	0.044	0.004
4	0.075	0.006	0.149	0.013	0.037	0.003
5	0.083	0.007	0.166	0.014	0.041	0.004
6	0.041	0.003	0.041	0.004	-	-
7	0.228	0.020	0.602	0.052	0.768	0.066

Как видно из табличных данных, количество десорбированного фенола в интервале температур 120-600<sup>0</sup>С в зависимости от природы нанесенного на клиноптилолит металла уменьшается в ряду:



Никель/цеолитные образцы катализаторов по потере массы в диапазоне температур 120-600<sup>0</sup>С в зависимости от структурного типа синтетического цеолита образуют следующий ряд:



Таким образом, в результате исследования основных центров по адсорб-

ции фенола методом дериватографии на поверхности клиноптилолита и его модифицированных форм было установлено, что на поверхности катализаторов появляются два типа основных центров – средние и сильные, в зависимости от природы введенного металла количество средних и сильных основных центров изменяется. На поверхности никелевых катализаторов, приготовленных на основе синтетических цеолитов, существуют основные центры, отличающиеся друг от друга по силе и энергии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ахмедов М.М., Аннагиев М.Х., Рустамова С.Т., Аббасова Н.И. // Химические проблемы. 2008. № 2. с.378-380.
2. Рустамова С.Т., Ахмедов М.М., Аннагиев М.Х., Аббасова Н.И. // Химические проблемы. 2008. №4. С.769-771.
3. Белл Р.П. Кислотно-основной катализ. М. 1957. С.76-84.
4. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.:Мир. 1973. С. 94-180.

***METANIN "QURU RIFORMINQ" PROSESİNİN METALSEOLIT KATALİZATORLARININ SƏTHİNDƏKİ ƏSASİ XASSƏLƏRİN FENOLUN ADSORBSİYASI İLƏ TƏDQIQI***

*S.T.Rüstəmovə, N.İ.Abbasovə, M.X.Ənnəğiyev, M.M.Əhmədov*

*Metanın "quru riforminq" prosesinin metalseolit katalizatorlarının səthindəki əsasi xassələr derivatografik metodu ilə fenolun adsorbsiya ilə öyrənilmişdir. Katalizatorun səthində 2 tip əsasi mərkəzlərin (orta və güclü) əmələ gəlməsi və məhlulun təbiətindən aslı olaraq orta və güclü əsasi mərkəzlərin miqdarının dəyişilməsi müəyyən edilmişdir.*

***EXAMINATION OF BASIC PROPERTIES OF THE SURFACE OF METAL /ZEOLITE CATALYSTS OF "DRY REFORMING" METHANE BY ADSORPTION OF PHENOL***

*S.T.Rustamova, N.I.Abbasova, M.Kh.Annagiev, M.M.Akhmedov*

*Using derivatographic methods, the work analysed main properties of the surface of metal/zeolite catalysts of "dry reforming" methane by phenol adsorption. It revealed that two types of basic centers – middle and strong – are manifest on the surface of catalysts. Depending on the nature of metal introduced the quantity of middle and strong centers alternates.*