

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА HZSM-5 В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Бабаева Т. А., Ахмедов Э. И., Мамедов С. Э.

Бакинский Государственный Университет
n_akhmed@mail.ru

В последние годы помимо традиционных процессов переработки нефти особое внимание привлекают новые высокоэффективные технологии получения ценных углеводородных продуктов из альтернативного сырья - природного газа, метанола и биомассы. Новым перспективным методом получения алкенов и ароматических углеводородов является процесс превращения метанола в присутствии высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5.

В связи с этим целью настоящего сообщения явилось изучение влияния концентрации лантана и фосфора на физико-химические и каталитические свойства цеолита типа ZSM-5 в процессе превращения метанола в ароматические углеводороды.

Для исследования был взят цеолит типа ZSM-5 с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ равным 58. Катализаторы модифицированные 1,0-10,0 мас.% лантана, получили пропиткой H-ZSM-5 раствором нитрата лантана с последующим высушиванием (110 °C, 4 ч) и прокаливанием (550 °C, 4 ч), с целью перевода в La-H-ZSM-5. Катализаторы, модифицированные 1,0-4,0 мас.% фосфора, получали пропиткой H-ZSM-5 и La-H-ZSM-5 раствором гидрофосфата аммония. Конверсию метанола осуществляли на проточной установке со стационарным слоем катализатора (4 см³) при условиях: P=0,1 МПа, t=350-450 °C, объемная скорость 2 ч⁻¹, длительность опыта 0,5 ч.

Показано, что введение лантана пропиткой цеолита раствором нитрата лантана с последующим разложением соли при 550 °C приводит к существенному изменению свойств катализаторов: снижается их активность и возрастает селективность образования ароматических углеводородов, особенно п-ксилола.

На модифицированном HZSM-5 в интервале температур 300-400 °C выход ароматических углеводородов составляет 9,5-14,8 мас.%, а селективность образования п-ксилола 28,8-34,5 %. При модифицировании H-ZSM-5 лантаном и фосфором происходит существенное снижение концентрации сильных бренstedовских кислотных центров и объема пор цеолита, в результате чего возрастает выход ароматических углеводородов и повышается селективность по п-ксилолу. Оптимальное содержание лантана, при котором наблюдаются хорошие выходы ксилолов (18 мас.%) и высокая селективность по п-ксилолу (72,0 %) соответствует 5,0 мас.%. Дополнительное введение в состав La-H-ZSM-5 фосфора в количестве до 2,0 мас.% снижает выход ароматических углеводородов до 12,5 мас.%, но резко повышает селективность катализатора по отношению к п-ксилолу (с 72,0 % до 92,2 %).

Анализ данных об активности катализаторов, модифицированных фосфором и лантаном показывает, что на состав продуктов превращения метанола существенно влияют природа и концентрация модификатора, определяющий его активность и селективность. При модифицировании ZSM-5 соединениями фосфора и лантана изменяются его физико-химические и кислотные свойства. В результате модифицирования происходит уменьшение объема пор цеолита, а также уменьшение концентрации сильных бренstedовских кислотных центров и образование новых более сильных льюисовских кислотных центров. Увеличение пара-селективности катализаторов на основе ZSM-5 при модифицировании связано в основном двумя факторами: изменением пористой структуры и кислотности цеолита.

Таким образом, показана возможность применения цеолита ZSM-5, модифицированного лантаном и фосфором для селективного синтеза п-ксилола из метанола. Пара-селективность катализаторов регулируется природой и концентрацией модификатора.