ЕФЕКТ ВПЛИВУ ВМІСТУ НАНОПОРОШКІВ ШПИНЕЛЬНОЇ СТРУКТУРИ НА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЦЕОЛІТУ HZSM-5 У ПЕРЕТВОРЕННІ МЕТАНОЛУ НА *П*-КСИЛОЛ

Бабаєва Т. А., Махмудова Н. І.
Бакинський державний університет, Баку, Азербайджан
azeri09@mail.ru

На даний час привертають увагу нові високоефективні технології одержання цінних вуглеводнів з альтернативної сировини: супутніх газів, газоконденсатів, метану, метанолу. Новим перспективним способом отримання алкенів C_2–C_4 та ароматичних вуглеводнів є каталітичне перетворення метанолу. У реалізації процесу перетворення метанолу на вуглеводні істотну роль грають каталізатори на основі цеоліту типу ZSM-5.

Дуже перспективним може виявитися твердофазовий метод модифікування цеоліту ZSM-5 нанопорошками перехідних та рідкісноземельних металів.

У зв'язку з цим великий інтерес викликає дослідження каталітичних властивостей композиції цеоліту HZSM-5 з нанопорошками $Gd_xMg_{0.9}Al_2O_4$ та $Ce_xMg_{0.9}Al_2O_4$ у процесі перетворення метанолу на *п*-ксилол.

Нанопорошки шпинельної структури отримували методом низькотемпературного горіння в інтервалі температур 800–1100 °C та використанням реактивів: $Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$, $Mg(NO_3)_2\cdot 6H_2O$, $Ce_2(CO_3)_3$, $Gd_2(CO_3)_3$, дієтилмалонат $C_7H_{12}O_4$, гідразин моногідрат $NH_2NH_2\cdot H_2O$, C_2H_5OH з густиною 0,7895 г/см^3, HNO_3 з концентрацією 65 %. Процес перебігає за схемою:

$$2\,(1-x)\ Mg(NO_3)_2\cdot 6\ H_2O + 4Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O + 5\ C_3H_8\ N_4O_2 +$$
$$2x\ \text{РЗЕ}\ (NO_3)_3 \rightarrow 2\ \text{РЗЕ}_xMg_{1\text{-}x}\ Al_2O_4 + 28\ N_2 + H_2O + 15\ CO_2$$

Каталізатори були приготовані методом сухого змішування нанопорошку шпинельної структури з цеолітом HZSM-5. Вміст нанопорошку у каталізаторі становив 1,0–7,0 мас.%.

Досліди проводили на проточній атмосферній установці з кварцовим реактором зі стаціонарним шаром каталізатора об'ємом 4 см^3 в інтервалі температур 300–400 °C та об'ємною швидкістю подачі метанолу 2 год$^{-1}$. Перед дослідом каталізатори активували у струмі повітря за 500 °C протягом 4 годин.

Модифікація HZSM-5 нанопорошками суттєво впливає на селективність розподілу продуктів перетворення метанолу. Збільшення вмісту нанопорошків $Gd_xMg_{0.9}Al_2O_4$ та $Ce_xMg_{0.9}Al_2O_4$ з 1,0 до 5,0 мас.% приводить до зростання виходу ксилолів з 10,5 мас.% до 20,5 мас.%. Модифікування HZSM-5 нанопорошками сприяє також зростанню селективності за *п*-ксилолом. Наприклад, якщо за 400 °C селективність за *п*-ксилолом на HZSM-5 становить 34,0 %, то на каталізаторі, що містить 3,0 мас.% нанопорошку, селективність за *п*-ксилолом зростає до 66,5 %. Найбільший вихід ксилолів і селективність за *п*-ксилолом досягається на зразку, що містить 5,0 мас.% модифікатора. За 400 °C вихід ксилольної фракції становить 19,5 % при селективності за *п*-ксилолом, що дорівнює 79,5 %. Подальше збільшення вмісту нанопорошку в каталізаторі до 7,0 мас.% призводить до значного зниження виходу ксилолів (13,5 мас.%).

Встановлено, що підвищення селективності за *п*-ксилолом пов'язане зі зменшенням концентрації сильних кислотних центрів та зменшенням об'єму пор каталізатора у результаті модифікування.