

УДК 661.183.6:541.128:554.478.1

Деактивация цеолитсодержащих катализаторов неокислительного превращения метана

В. В. КОЗЛОВ¹, Л. Л. КОРОБИЦЫНА¹, А. В. ВОСМЕРИКОВ¹, В. И. ЗАЙКОВСКИЙ²¹Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
проспект Академический, 4, Томск 634021 (Россия)

E-mail: kvv@ipc.tsc.ru

²Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

Аннотация

Изучен процесс деактивации вольфрамсодержащего цеолита на различных стадиях неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды. Выявлены факторы, приводящие к снижению активности катализатора. Исследовано распределение и состояние активных компонентов в каталитической системе. Установлена природа и определено количество углеродных отложений, образующихся на исследуемом катализаторе в ходе реакции.

Ключевые слова: цеолит типа ZSM-5, наноразмерные порошки металлов, метан, конверсия, дегидроароматизация, кокс

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы отмечается растущий интерес к новым технологиям получения ценных химических продуктов из альтернативного сырья, зачастую дешевого или не нашедшего рационального применения: газовых конденсатов, природного и попутного нефтяного газов, отходящих нефтезаводских газов, ШФЛУ, метанола. Многочисленные исследования свидетельствуют, что наиболее эффективны для этих процессов катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов семейства пентасилов. Благодаря особенностям химического состава, строгой кристаллической структуре, способности к избирательной сорбции веществ с определенным размером молекул (молекулярно-ситовая селективность), уникальным кислотным свойствам поверхности, пентасилы гораздо более активны, селективны и стабильны в целом ряде нефтехимических процессов, чем

применяемые сегодня системы – оксиды металлов, нанесенные металлические и гомогенные катализаторы.

В то же время растет интерес ученых и к изучению фундаментальных аспектов формирования поверхности твердых тел под воздействием тех или иных физико-химических процессов. Особенно актуально изучение свойств нанокластеров металлов, равномерно распределенных по поверхности и объему носителя, поскольку они могут найти широкое применение в различных областях науки и техники, в том числе в качестве высокоселективных катализаторов для получения целого ряда ценных продуктов.

Один из перспективных процессов получения ценных химических продуктов из компонентов природного и попутного нефтяного газов – неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на цеолитных катализаторах, модифицированных переходными металлами [1–3].

В жестких условиях процесса превращения газообразных углеводородов и компонентов реакционной смеси катализаторы быстро теряют свою активность. Исследование процесса дезактивации катализаторов в конверсии метана представляет значительный научный и практический интерес. Цель настоящей работы – изучение процесса дезактивации вольфрамсодержащего цеолитного катализатора в процессе неокислительной дегидроароматизации (ДГА) метана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор приготовлен механическим смешением цеолита типа ZSM-5 с силикатным модулем 40 и наноразмерного порошка (НПП) вольфрама, полученного методом электрического взрыва проводника в среде аргона. Ранее [4] было показано, что наибольшей активностью обладает цеолитный катализатор с содержанием НПП вольфрама 8.0 мас. %. Дезактивацию катализатора проводили в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды при температуре 750 °С, объемной скорости подачи сырья 1000 ч⁻¹ и небольшом избыточном давлении.

Методом термопрограммированной десорбции аммиака и низкотемпературной десорбции азота исследовали кислотные характеристики и удельную поверхность образцов катализатора на разных стадиях его дезактивации по методикам, описанным в [5].

Для количественной оценки образующихся в процессе ДГА метана углеродных отложений применяли метод дифференциально-термического анализа (ДТА) [5].

Исследования методом ПЭМВР проводили на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением по решетке 0.14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для анализа наносили на перфорированные углеродные подложки, закрепленные на медных сетках. Для локального элементного анализа катализатора использовали метод спектроскопии характеристического рентгеновского излучения с дисперсией по энергиям (EDX) на спектрометре EDAX (EDAX, Япония), оснащенный Si(Li)-детектором с энергетическим разрешением не менее 130 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одна из важнейших характеристик цеолитных катализаторов – кислотность, которую можно определить по адсорбции молекул-зондов, обладающих основными свойствами. Исследуемый цеолитный катализатор имеет два типа кислотных центров, которым соответствуют два температурных пика с четко выраженными максимумами на термодесорбционной кривой (рис. 1). Кислотные характеристики существенно изменяются со временем работы катализатора: снижается концентрация кислотных центров обоих типов, уменьшается сила высокотемпературных центров. В начале процесса наиболее значительно снижается концентрация слабых кислотных центров катализатора, а после 60 мин его работы – сильных кислотных центров. После 420 мин на ТД-спектре образца практически отсутствует высокотемпературная форма десорбции аммиака, есть лишь небольшое плечо после низкотемпературного максимума. Это не позволяет с высокой точностью определить максимум пика для II формы десорбции аммиака. Общая концентрация кислотных центров цеолитного катализатора за 420 мин его работы снижается почти в 4 раза по причине блокировки его активных центров углеродными отложениями. Снижение кислотности катализатора и особенно

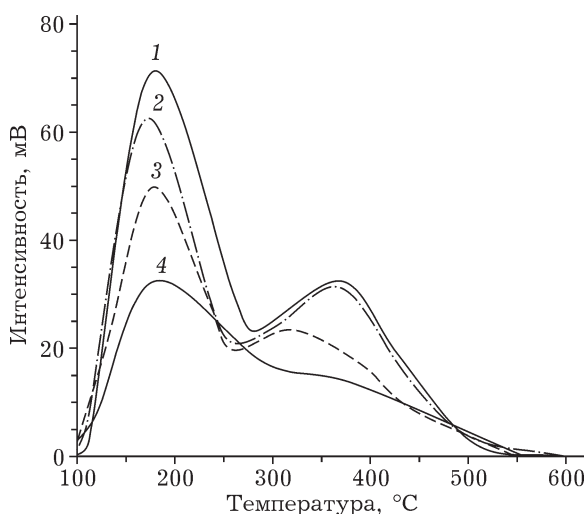


Рис. 1. ТД-спектры исходного (1) и обработанного метаном катализатора 8.0 % W/HZSM-5 в течение 10 (2), 60 (3) и 420 мин (4).

ТАБЛИЦА 1

Кислотные характеристики образцов катализатора 8.0 % W/HZSM-5 в зависимости от времени работы

Время работы, мин	Концентрация, мкмоль/г			$T_{\text{макс}}$, °C	
	C_{Σ}	C_I	C_{II}	T_I	T_{II}
–	670	490	180	180	370
10	591	413	178	175	360
60	314	210	104	175	325
140	267	197	70	175	310
420	174	143	31	175	–

Примечание. C_I , C_{II} и C_{Σ} – концентрации кислотных центров в формах (I), (II) и суммарная соответственно; T_I , T_{II} – температура максимумов пиков для форм I и II.

уменьшение силы и концентрации сильных кислотных центров приводит к практически полной дезактивации катализатора в течение 420 мин работы (степень конверсии метана не превышает 4 %).

В табл. 1 приведены данные по кислотности катализатора 8.0 % W/HZSM-5, обработанного метаном в течение различного времени. Видно, что в процессе конверсии метана концентрация кислотных центров снижается со временем работы катализатора. При этом сила слабых кислотных центров уменьшается незначительно (максимум пика на термодесорбционном спектре смещается всего на 5 °C), а сила сильных центров снижается существенно (смещение максимума высокотемпературного пика в низкотемпературную область на 60 °C).

Исходная удельная поверхность образца катализатора 8.0 % W/HZSM-5 составляет 295 м²/г. После 10 мин работы катализатора она равна 138 м²/г, после 60 мин – 100, а после 420 мин – всего 35 м²/г.

Потеря каталитической активности цеолита в ходе реакции связана с образованием на его поверхности конденсированных углеродных отложений, блокирующих активные центры. Для их полного удаления с поверхности цеолитного катализатора путем регенерации необходимо детально изучить механизм их образования, структуру, морфологию и преимущественную локализацию различных углеродных форм.

На рис. 2 приведены дериватограммы катализатора 8.0 % W/HZSM-5, проработавшего в процессе ДГА метана в течение различного времени, и изменение массы по отно-

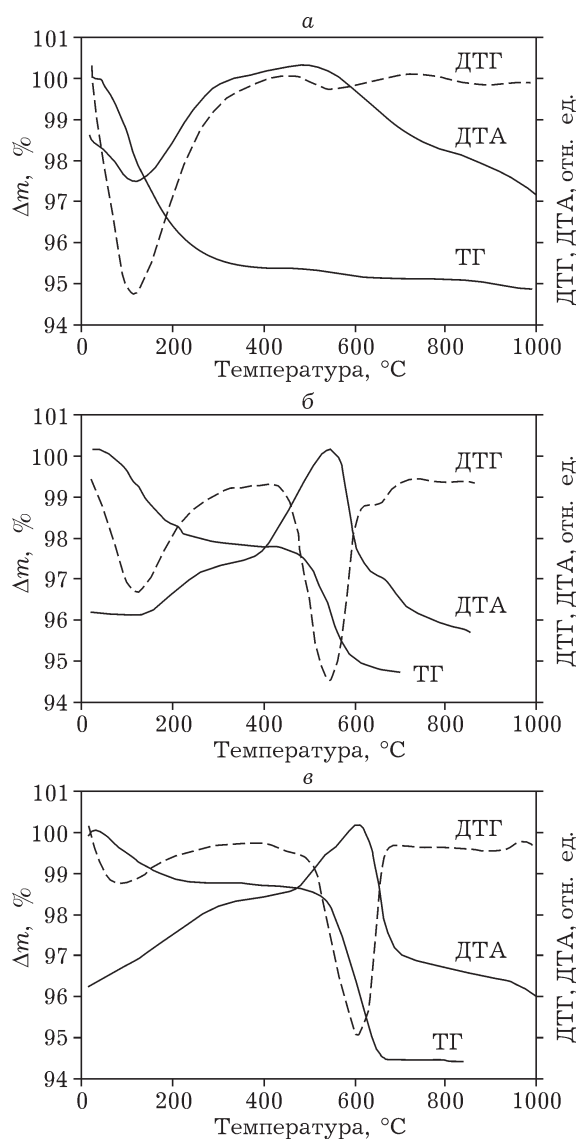


Рис. 2. Термограммы катализатора 8.0 % W/HZSM-5 после обработки метаном в течение 10 (а), 60 (б) и 420 мин (в).

ТАБЛИЦА 2

Изменение массы катализатора 8.0 % W/HZSM-5 после ДГА метана в течение различного времени

Время работы, мин	Относительное количество пропущенного метана	Изменение массы, %		
		Вода	Кислород	Кокс
10	1	-4.83 (115 °С)	+0.01 (440 °С)	-0.26 (540 °С)
60	6	-2.33 (125 °С)	+0.01 (410 °С)	-2.97 (555 °С)
420	42	-2.41 (100 °С)	+0.01 (370 °С)	-7.96 (615 °С)

Примечания. 1. Приведены изменения масс по отношению к массе “чистых” (после выжигания кокса до 800–1000 °С) катализаторов. 2. В скобках приведены соответствующие температуры максимумов пиков на кривых ДТГ.

шению к массе навески закоксованного образца катализатора. Видно (см. рис. 2, табл. 2), что данные ДТА хорошо согласуются с результатами ТГ и ДТГ.

Эндотермические эффекты в области 100–125 °С и соответствующие им максимумы на кривых ДТГ обусловлены удалением воды. Наблюдаемые выше 440–480 °С экзотермические эффекты и пики на кривых ДТГ соответствуют выгоранию кокса. При температурах, предшествующих выгоранию кокса, незначительно возрастает масса образцов, по-видимому, из-за присоединения кислорода и образования окисленных форм кокса на поверхности катализатора. Сравнительный анализ показывает, что с увеличением продолжительности работы катализатора температура начала выгорания кокса смещается в область более низких значений. Так, для образцов, проработавших 10, 60 и 420 мин, удаление кокса начинается при температурах 480, 460 и 440 °С соответственно (см. рис. 2).

По мере работы катализатора растет количество образующегося на нем кокса, причем с увеличением времени (или количества пропущенного метана) в 6 раз масса кокса возрастает в 11.4 раза, а при увеличении продолжительности процесса в 7 раз – лишь в 2.7 раза (см. табл. 2). В работе [6] показано, что быстрый прирост массы катализатора в начальный период реакции может быть обусловлен образованием карбида активного металла, а последующее медленное увеличение связано с образованием углеродистых отложений на его поверхности. Ранее для Мо-содержащих цеолитных катализаторов было установлено, что в ходе реакции ДГА метана образуются карбид молибдена и кокс различной природы [7, 8].

С увеличением количества кокса в катализаторе температурные максимумы пиков и конец выгорания кокса несколько смещаются в область высоких значений, что свидетельствует об образовании более плотных (высококонденсированных) углеродных отложений (см. рис. 2). Наличие низкотемпературного плеча на кривых ДТГ и ДТА обусловлено образованием на поверхности катализатора неоднородного по структуре кокса.

С помощью методов ПЭМВР и EDX установлено, что на начальной стадии процесса неокислительной конверсии метана в катализаторе образуется карбид вольфрама α -W₂C, который стабилизируется в двух формах. Это подтверждается методом электронной микродифракции и Фурье-обработкой снимков ПЭМВР с прямым изображением кристаллической решетки. Первая форма располагается на поверхности цеолита в виде частиц размером 5–20 нм, которые зафиксированы на электронных микроснимках. Вторая форма – крупные частицы α -W₂C с размером до 100 нм, образующиеся, по-видимому, в результате агломерации более мелких частиц.

После 10 мин работы катализатора в процессе ДГА на поверхности частиц карбида вольфрама обнаружен слой углеродных отложений толщиной 2–4 нм с графитоподобной структурой, хотя на поверхности самого цеолита их нет (рис. 3). Это говорит о низкой активности центров цеолита в процессе разложения метана в первые минуты работы катализатора.

На поверхности цеолитного катализатора, проработавшего в ДГА метана 60 мин, помимо грубодисперсной формы карбида вольфрама зафиксирована высокодисперсная фракция в виде частиц размером до 1 нм, кото-

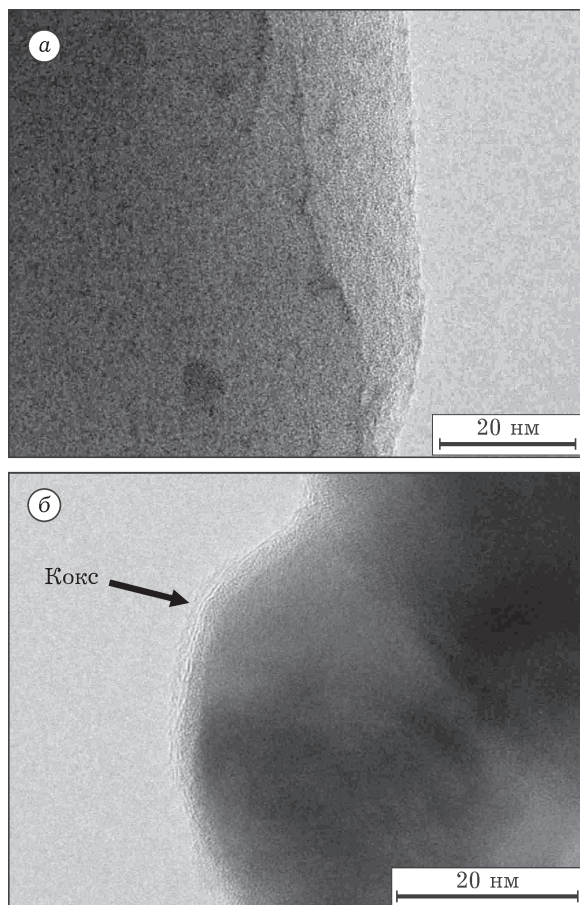


Рис. 3. Микроснимки края частицы цеолита (а) и карбида вольфрама (б) на его поверхности после 10 мин реакции.

рые расположены во внутренних каналах цеолита. Спектры EDX, снятые от участков цеолита с высокодисперсными частицами, но без поверхностных частиц карбида вольфрама, содержат сигнал W, что подтверждает наличие W-содержащих кластеров в объеме цеолита. Отметим, что ПЭМВР-исследования не выявили W-содержащих кластеров на поверхности цеолита. Появление кластеров, локализованных в каналах цеолита, и крупных частиц карбида вольфрама на поверхности цеолита свидетельствует о том, что в процессе ДГА метана вольфрам перераспределяется в катализаторе, образуя во внутренних каналах и на поверхности цеолита W-содержащие центры различной природы.

На поверхности цеолита после 60 мин реакции образуются графитоподобные отложения, которые имеют “островковую” морфологию с толщиной углеродного слоя 1–2 нм. При этом носитель преимущественно не закоксован.

На этой стадии реакции существенно возрастает активность катализатора, по-видимому, из-за участия кислотных центров самого цеолита в превращениях интермедиатов, образующихся при разложении метана на карбиде вольфрама.

Поверхность частиц карбида вольфрама плотно покрыта слоем кокса с толщиной 3–5 нм. Кокс имеет графитоподобную структуру: на электронных микроснимках видны периодически расположенные атомные графитовые слои. Расстояние между ними составляет примерно 0,35 нм, что близко по величине к параметру межплоскостного расстояния d_{002} фазы графита.

С увеличением продолжительности работы катализатора растет количество кластеров внутри каналов цеолита, происходит агрегация карбида вольфрама на его поверхности, в больших количествах образуются крупные частицы. На рис. 4 отчетливо видны объемные кластеры в цеолите и крупные частицы, расположенные на его поверхности. Исследование методом EDX показало, что в состав крупных частиц на поверхности цеолита не входят ионы Al и Si. На рентгеновском спектре заметны только две линии – вольфрама и углерода, т. е. данная частица – это карбид вольфрама. Поверхности карбида вольфрама и цеолита покрыты углеродом, причем толщина слоя на карбиде вольфрама равна 3–5 нм, а на цеолите – 2–3 нм. При возрастании времени реакции до 60 и даже 420 мин толщина слоя графита на частицах карбида вольфрама практически не изменя-

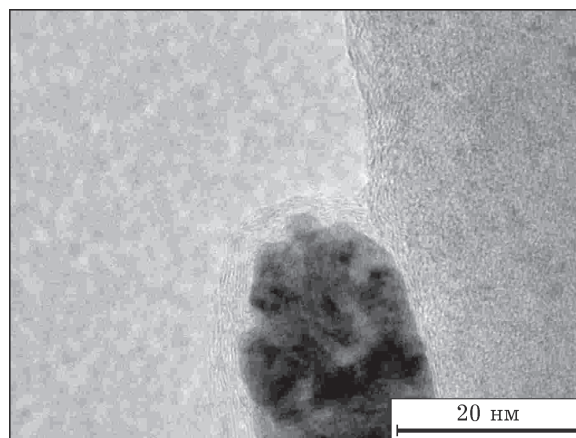


Рис. 4. Микроснимок частицы карбида вольфрама на поверхности цеолита, отработавшего 420 мин.

ется. Таким образом, W_2C участвует в стадии активации метана, которая сопровождается его частичным разложением до углерода, но только на начальном этапе реакции. После плотного покрытия поверхности этих частиц графитоподобными отложениями углерода в течение первых 10 мин реакции наступает дезактивация активных центров, расположенных на поверхности крупных частиц фазы карбида W . Однако катализатор все еще сохраняет высокую активность. Следовательно, основную роль в активации метана на катализаторе играют W -содержащие кластеры, локализованные во внутренних каналах цеолита. В то же время данные ПЭМВР показали, что в катализаторе, дезактивированном в течение 420 мин работы, внешняя поверхность цеолита практически полностью закоксована.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в начале процесса конверсии метана вольфрам находится на поверхности цеолитного катализатора в виде мелких частиц его оксида; далее образуются поверхностные частицы карбида вольфрама, который частично проникает в объем цеолита, формируя кластеры. При этом часть карбида вольфрама, оставшаяся на поверхности цеолита, агломерируется в более крупные частицы. При таком распределении активных фаз наблюдается самая высокая активность катализатора в процессе конверсии метана в ароматические углеводороды.

Начальная стадия процесса конверсии метана сопровождается образованием на поверхности катализатора слабоконденсированных коксовых отложений. Далее, по мере работы катализатора степень конденсированности продуктов уплотнения повышается, его активные центры постепенно блокируются и катализатор теряет активность. В то же время температура конца горения кокса для дезактивированных катализаторов невысокая ($750\text{ }^\circ\text{C}$), т. е. для углеродных продуктов характерна относительно невысокая степень поликонденсации. Благодаря этому окислительная регенерация зауглероженного катализатора не приводит к разрушению кристаллической структуры цеолита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Vosmerikov A.V., Zaykovskii V. I., Korobitsina L. L., Kodenev E. G., Kozlov V. V., Echevsky G. V. // *Studies in Surf. Sci. Catal.* 2006. Vol. 162. P. 913–920.
- 2 Yide Xu, Lin Liwu // *Appl. Catal.* 1999. Vol. 188. P. 53–67.
- 3 Козлов В. В., Зайковский В. И., Восмери́ков А. В., Короби́цына Л. Л., Ечевский Г. В. // *Кинетика и катализ.* 2008. Т. 49, № 1. С. 117–121.
- 4 Восмери́ков А. В., Ечевский Г. В., Короби́цына Л. Л., Арбузова Н. В., Коденев Е. Г., Величкина Л. М., Журавков С. П. // *Кинетика и катализ.* 2007. Т. 48, № 3. С. 432–437.
- 5 Козлов В. В. Дезактивация металлсодержащих пентасилов в процессе неокислительной конверсии метана: Дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2008. 148 с.
- 6 Буянов Р. А. Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 206 с.
- 7 Lingling Su, Yide Xu, Xinhe Bao // *J. Nat. Gas Chem.* 2002. Vol. 11. P. 18–27.
- 8 Козлов В. В., Барбашин Я. Е., Короби́цына Л. Л., Восмери́ков А. В., Ечевский Г. В. // *Нефтепереработка и нефтехимия.* 2007. Вып. 8. С. 32–35.