

УДК 544.47
AGRIS P33

<https://doi.org/10.33619/2414-2948/60/02>

**ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ЦИНКМОДИФИЦИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА ТИПА H-ZSM-5
В ПРОЦЕССЕ ТРАНСФОРМАЦИИ МЕТАНОЛА
В СИНТЕТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ**

©**Сидоров А. И.**, ORCID: 0000-0002-0983-420X, SPIN-код: 4463-4071, канд. хим. наук,
Тверской государственный технический университет,
г. Тверь, Россия, sidorov_science@mail.ru

©**Молчанов В. П.**, SPIN-код: 7265-3331, д-р техн. наук, Тверской государственный
технический университет, г. Тверь, Россия, vp_molt@mail.ru

©**Мушинский Л. С.**, ORCID: 0000-0002-0819-6664, SPIN-код: 5679-1478,
Тверской государственный технический университет, г. Тверь, Россия, 18071998@rambler.ru

©**Бровко Р. В.**, ORCID: 0000-0001-9945-566X, SPIN-код: 1638-1220, Тверской
государственный технический университет, г. Тверь, Россия, romanvictorovich69@mail.ru

**SURFACE CHARACTERISTICS CHANGE OF ZINC MODIFIED H-ZSM-5 ZEOLITES
IN METHANOL TO HYDROCARBONS TRANSFORMATION PROCESS**

©**Sidorov A.**, ORCID: 0000-0002-0983-420X, SPIN-code: 4463-4071,
Ph.D., Tver State Technical University, Tver, Russia, sidorov_science@mail.ru

©**Molchanov V.**, SPIN-code: 7265-3331, Dr. habil., Tver State Technical University, Tver, Russia,
sidorov_science@mail.ru

©**Mushinskii L.**, ORCID: 0000-0002-0819-6664, SPIN-code: 5679-1478,
Tver State Technical University, Tver, Russia, 18071998@rambler.ru

©**Brovko R.**, ORCID: 0000-0001-9945-566X, SPIN-code: 1638-1220,
Tver State Technical University, Tver, Russia, romanvictorovich69@mail.ru

Аннотация. Метод t-графика является хорошо известным способом определения объема микро- и/или мезопористых материалов и удельной площади поверхности образца путем сравнения с эталонной изотермой адсорбции непористого материала, имеющего сходный химический состав поверхности. В статье показана применимость метода t-графика к анализу свойств поверхности цинк модифицированных образцов цеолита H-ZSM-5 до и после протекания на них реакций трансформации метанола в углеводороды. Цеолиты широко используются в качестве катализаторов в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Эти материалы содержат активные Бренстедовские кислотные центры, распределенные внутри микропористой структуры цеолитов, что приводит к избирательному катализу за счет разницы формы пор используемых цеолитов. Размер, форма цеолитного катализатора определяют каталитические характеристики, как в отношении селективности продукта, так и в отношении дезактивации катализатор. В большинстве реакций превращения углеводородов, катализируемых цеолитами, происходит потеря активности катализатора из-за отложения углерода. В связи с чем определение поверхностных свойств цеолитов является важной задачей, способствующей раскрытию физико-химической сущности процесса дезактивации цеолитов. Пересчет изотерм адсорбции азота с использованием модели t-графика позволил определить объем микро- и мезопор. На основании данных t-графика можно сделать вывод о том, что в процессе трансформации метанола в углеводороды происходит накопление углерода на поверхности цеолита. При этом

преимущественное отложение углерода на поверхности мезопор, в связи с тем, что в процессе дезактивации теряется от 61% до 73% объема мезопор. Количество микропор также уменьшается, но доля потерь составляет 42–54%, что ниже по сравнению с потерями объема мезопор на 10–15%.

Abstract. The t-plot method is a well-known method for determining the volumes of micro- and/or mesoporous materials and the specific surface area of a sample by comparison with a reference adsorption isotherm of a non-porous material having a similar surface chemical composition. The article describes the applicability of the t-graph method to the analysis of the surface properties of zinc modified samples of zeolite H-ZSM-5 before and after the reactions of methanol transformation into hydrocarbons occur on them. Zeolites are widely used as catalysts in the petrochemical and refining industries. These materials contain active Bronsted acid sites, distributed within the microporous structure of zeolites, which leads to selective catalysis due to the difference in the pore shape of the zeolites used. The size, shape of the zeolite catalyst determines the catalytic performance in terms of both product selectivity and catalyst deactivation. In most zeolite catalyzed hydrocarbon conversion reactions, catalyst activity is lost due to carbon deposition. In this connection, the determination of the surface properties of zeolites is an important task that contributes to the disclosure of the physicochemical essence of the process of deactivation of zeolites. The recalculation of nitrogen adsorption isotherms using the t-plot model made it possible to determine the volume of micro and mesopores. Based on the t-graph data, it can be concluded that during the transformation of methanol into hydrocarbons, carbon accumulates on the surface of the zeolite. In this case, the predominant deposition of carbon on the surface of mesopores, due to the fact that in the process of decontamination, from 61 to 73% of the volume of mesopores is lost. The number of micropores also decreases, but the share of losses is 42–54%, which is 10–15% lower compared to the loss of mesopore volume.

Ключевые слова: цеолит, H-ZSM-5, изотерма адсорбции, модель адсорбции, t-график.

Keywords: zeolite, H-ZSM-5, adsorption isotherm, adsorption model, t-plot.

Введение

Цеолиты широко используются в качестве катализаторов в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности [1–3]. Эти материалы содержат активные Бренстедовские кислотные центры, распределенные внутри микропористой структуры цеолитов, что приводит к избирательному катализу за счет разницы формы пор используемых цеолитов [2]. Размер, форма цеолитного катализатора определяют каталитические характеристики, как в отношении селективности продукта, так и в отношении дезактивации катализатор [3]. В большинстве реакций превращения углеводородов, катализируемых цеолитами, происходит потеря активности катализатора из-за отложения углерода [2–3]. В связи с чем определение поверхностных свойств цеолитов является важной задачей, способствующей раскрытию физико-химической сущности процесса дезактивации цеолитов.

Определение поверхностных свойств микропористых материалов представляет собой сложную научно-техническую задачу, не в полной мере решенную до настоящего времени. Обычно заполнение микропор ($d < 2$ нм) происходит в области относительных давлений $p/p_0 < 0.01$ [4]. Силы взаимодействия адсорбент–адсорбат определяют заполнение микропор

молекулами адсорбата. Для определения количества микропор изотерма адсорбции трансформируется к зависимости удельного адсорбированного объема адсорбата от толщины адсорбционного слоя — t (модель Т-графика) [5]. При использовании азота в качестве молекулы адсорбата пересчет относительного давления может быть использована Формула 1, для сферических частиц SiO_2 .

$$t = \sqrt{\frac{13.99}{\log\left(\frac{p_0}{p}\right) + 0.034}} \quad (1)$$

где t — толщина адсорбционного слоя, м; p — измеренное давление, Па; p_0 — давление конденсации азота, Па

Кроме традиционной Формулы 1 используются более точные зависимости толщины адсорбционного слоя от давления $0,009 < p/p_0 < 0,12$ (Формула 2) для лихросфера 1000 [6].

$$t = 1,62973 + 76,4748(p/p_0) - 2171,7914(p/p_0)^2 + 41734,77357(p/p_0)^3 - 465290,41181(p/p_0)^4 + 2,72432 \times 10^6(p/p_0)^5 - 6,43708 \times 10^6(p/p_0)^6 \quad (2)$$

В диапазоне давлений $0,13 < p/p_0 < 0,60$ возможно использование более простого уравнения (Формула 3) для аэросила 200.

$$t = 3,07721 + 5,64019(p/p_0) \quad (3)$$

Которое при давлениях $p/p_0 < 0,6$ принимает вид (Формула 4):

$$t = 4592,05803 - 38117,31548(p/p_0) + 131602,19741(p/p_0)^2 - 241680,40239(p/p_0)^3 + 249079,8569(p/p_0)^4 - 136632,44762(p/p_0)^5 + 31182,4149(p/p_0)^6 \quad (4)$$

При этом отсекаемый объем пор на оси ординат будет соответствовать сумме внешнего объема пор и микропор. Для пересчета объема газообразного адсорбтива в жидкий адсорбтив необходимо произвести пересчет объема адсорбированного газа в площадь по Формуле 5 [7].

$$V_{\text{жид}} = V_{\text{газ}} / (\rho(\text{газ}) / \rho(\text{жид})) \quad (5)$$

Где S — площадь поверхности пор, $\text{м}^2/\text{г}$; $V_{\text{газ}}$ — объем газообразного адсорбтива, м^3 ; $V_{\text{жид}}$ — объем жидкого адсорбтива, м^3 ; $\rho(\text{газ})$ — плотность газообразного адсорбтива на линии равновесия, $\text{кг}/\text{м}^3$; $\rho(\text{жид})$ — плотность жидкого адсорбтива на линии равновесия, $\text{кг}/\text{м}^3$

В случае использования азота в качестве адсорбтива формула 5 может быть представлена в Формуле 6 [8]:

$$V_{\text{жид}} = V_{\text{газ}} / (646) \quad (6)$$

Наиболее частое применение модели t -графика связано как с ее должным термодинамическим обоснованием, так и с достаточно хорошей корреляций полученных с ее помощью значений объемов и площадей пор с теоретически рассчитанными значениями. В связи с чем в статье приводится расчет поверхностных свойств модифицированного цинком цеолита H-ZSM-5 в процессе трансформации метанола в углеводороды с использованием этой модели.

Материал и методы исследования

В экспериментах использовался цеолит типа H-ZSM-5 (НКС, Hong-Kong) в натриевой форме. Для перевода цеолита в кислотную форму 20 г цеолита помещались в 250 мл 1М раствора NH_4Cl и перемешивались в течение 4 часов, после чего проводилось центрифугирование при 4000 об/мин в течение 15 минут. Осадок промывался три раза дистиллированной водой и сушился при 105 °С и кальцинировали при 700 °С в течение 6 часов. Для дальнейшей модификации 10 г высушенного цеолита H-ZSM-5 суспендировалось в 250 мл раствора ацетата цинка (масса ацетата цинка 1,5 г, 3 г, 6 г). После чего раствор отделялся центрифугированием, осадок троекратно промывался дистиллированной водой, затем осадок высушивался при 105 °С и кальцинировался при 700 °С. Катализаторы обозначались в зависимости от количества вносимого ацетата цинка: ZSM-5-Zn-1,5, ZSM-5-Zn-3, ZSM-5-Zn-6.

Определение удельной поверхности и пористости осуществлялось на приборах: анализатор площади поверхности и распределения пор по размерам: Becmancoulter SA 3100 (Coultercorporation, Miami, Florida), приборподготовкиобразцов: Becmancoulter SA-prep (Coultercorporation, Miami, Florida).

Для проведения анализа образец помещается в кварцевую предварительно взвешенную кювету, которая устанавливается в прибор подготовки образца SA-PREP™. Параметры пробоподготовки: температура — 120 °С; газ — азот; время подготовки — 60 мин. После завершения пробоподготовки кювета охлаждается и взвешивается, а затем переносится в аналитический порт прибора BECMANCOULTER™ SA 3100™. Последовательно проводилась подача газа в аналитическую кювету и определялось равновесное давление в системе.

Результаты и обсуждение

Изотермы адсорбции азота для синтезированных и отработанных образцов цеолита H-ZSM-5 модифицированного цинком в традиционных координатах были построены по данным анализатора поверхности и приведены на Рисунке 1.

Общий вид изотерм для исходных цинк модифицированных образцов позволяет отнести их к четвертому типу изотерм, которые характерны для микро-мезопористых материалов. Также изотермы исходных модифицированных образцов цеолитов характеризуются наличием петли гистерезиса в области высоких относительных давлений $p/p_0 > 0,8$, что предполагает наличие крупных мезопор в структуре образцов. Для образцов цинк модифицированных, после проведения реакции трансформации метанола в углеводороды, наблюдается уменьшение как объема микро, так и мезопор, что обусловлено образованием углеродных отложений в порах цеолита.

Изотермы адсорбции для исходных, так и для отработанных цинк замещенных цеолитов были приведены в координаты t-графика (Рисунок 2) с учетом толщины адсорбционного слоя t, для чего использовались Формулы 2–4.

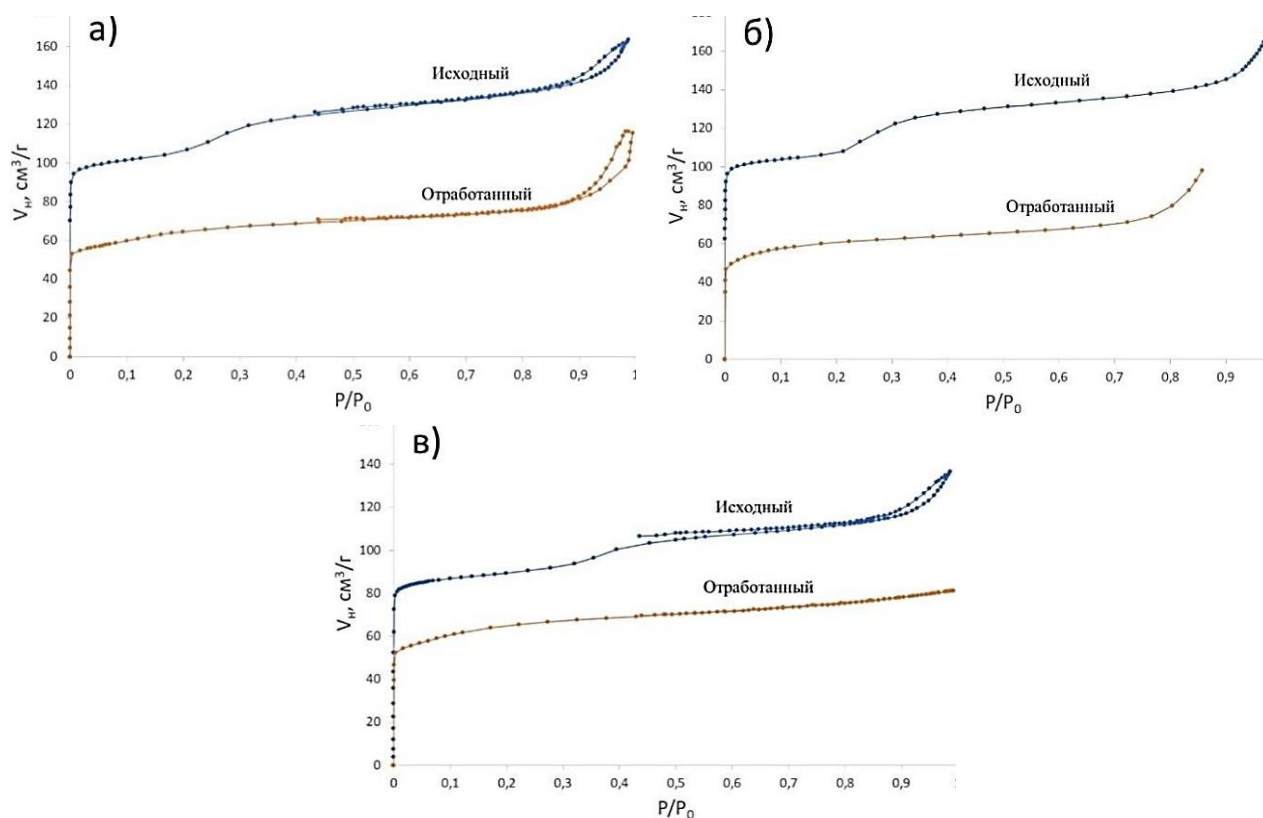


Рисунок 1. Изотермы адсорбции азота на поверхности цеолитов модифицированных цинком
 а) исходный ZSM-5-Zn-1,5, б) ZSM-5-Zn-3, в) ZSM-5-Zn-6.

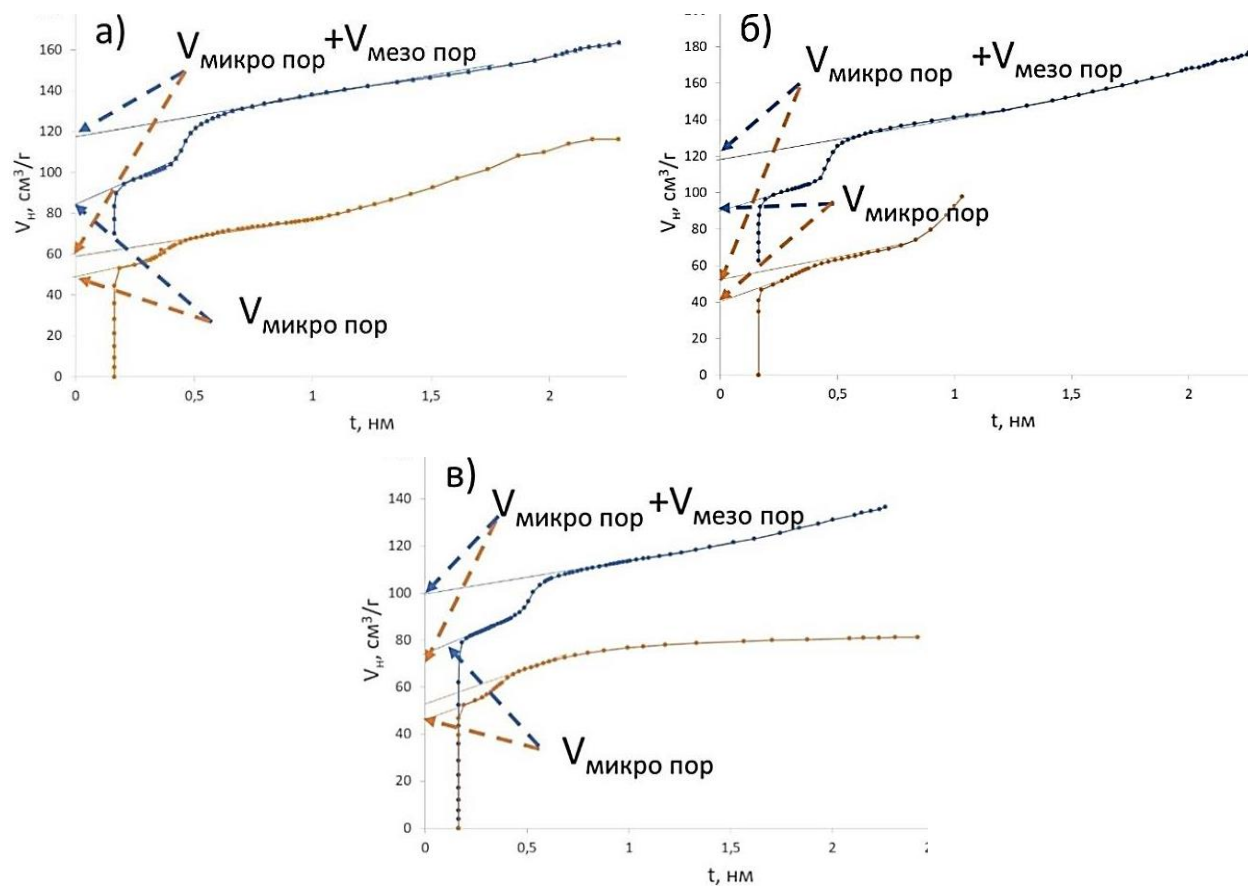


Рисунок 2. Изотермы адсорбции азота на поверхности цеолитов модифицированных цинком в координатах t-графика а) ZSM-5-Zn-1,5, б) ZSM-5-Zn-3, в) ZSM-5-Zn-6.

Из полученных данных для всех синтезированных образцов отчетливо видно наличие микропор в области толщин адсорбционного слоя менее 0,5 нм и мезопор в области толщин адсорбционного слоя более 0,5 нм.

Пересчет полученных значений объемов адсорбированного азота в объем пор был произведен с учетом плотности азота 0,001251 г/см³ при нормальных условиях и 0,808 г/см³ при температуре кипения (–195,8 °С), а полученные данные приведены в Таблице.

На основании данных, представленных в Таблице, можно сделать вывод о преимущественном отложении углерода на поверхности мезопор, в связи с тем, что в процессе дезактивации теряется от 61 до 73% объема мезопор. Количество микропор также уменьшается, но доля потерь составляет 42–54%, что ниже по сравнению с потерями объема мезопор на 10–15%.

Таблица.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ ЦЕОЛИТОВ H-ZSM-5 МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦИНКОМ ДО И ПОСЛЕ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА ТРАНСФОРМАЦИИ МЕТАНОЛА В УГЛЕВОДОРОДЫ

Образец	мл/г	мл/г	%	мл/г	мл/г	%
ZSM-5-Zn-1,5	0,130	0,074	43	0,056	0,015	73
ZSM-5-Zn-3	0,139	0,063	54	0,046	0,017	63
ZSM-5-Zn-6	0,116	0,067	42	0,039	0,015	61

Заключение

Рассчитаны модели t-графика исходного и отработанного цеолита типа H-ZSM-5 модифицированного цинком с использованием данных низкотемпературной адсорбции азота. Пересчет изотерм адсорбции азота с использованием модели t-графика позволил определить объем микро и мезопор. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что при в процессе трансформации метанола в углеводороды происходит накопление углерода на поверхности цеолита. При этом преимущественное отложение углерода на поверхности мезопор, в связи с тем, что в процессе дезактивации теряется от 61% до 73% объема мезопор. Количество микропор также уменьшается, но доля потерь составляет 42–54%, что ниже по сравнению с потерями объема мезопор на 10–15%.

Исследование выполнено в рамках проекта РФФИ 20-08-00433.

Список литературы:

1. Zhang J., Xu L., Zhang Y., Huang Z., Zhang X., Zhang X., ... Xu L. Hydrogen transfer versus olefins methylation: On the formation trend of propene in the methanol-to-hydrocarbons reaction over Beta zeolites // Journal of Catalysis. 2018. V. 368. P. 248-260. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.10.015>
2. Долуда В. Ю., Сульман М. Г., Матвеева В. Г., Лакина Н. В., Быков А. В., Сульман Э. М. Каталитическая трансформация метанола в углеводороды // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2015. №4. С. 60-66.
3. Chotiwan S., Somwongsa P., Lao-ubol Supranee, Lao-auyporn Pracha, Attanatho L., Laosombut T., & Larпкиattaworn S. Two-step catalytic hydrogenation of methanol to hydrocarbons

conversion // *Materials Today: Proceedings*. 2019. V. 17. P. 1362-1369. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.156>

4. De Boer J. H., Lippens B. C., Linsen B. G., Broekhoff J. C. P., van den Heuvel A., Osinga T. J. Thet-curve of multimolecular N₂-adsorption // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1966. V. 21. №4. P. 405-414. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(66\)90006-7](https://doi.org/10.1016/0095-8522(66)90006-7)

5. Sing K. S. W. Assessment of microporosity // *Chemistry & Industry*. 1967. №20. P. 829-830.

6. Kapoor A., Ritter J. A., Yang R. T. On the Dubinin-Radushkevich equation for adsorption in microporous solids in the Henry's law region // *Langmuir*. 1989. V. 5. №4. P. 1118-1121. <https://doi.org/10.1021/la00088a043>

7. Dollimore D., Heal G. R. An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data // *Journal of Applied Chemistry*. 1964. V. 14. №3. P. 109-114. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010140302>

8. Horváth G., Kawazoe K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon // *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 1983. V. 16. №6. P. 470-475. <https://doi.org/10.1252/jcej.16.470>

References:

1. Zhang, J., Xu, L., Zhang, Y., Huang, Z., Zhang, X., Zhang, X., ... & Xu, L. (2018). Hydrogen transfer versus olefins methylation: On the formation trend of propene in the methanol-to-hydrocarbons reaction over Beta zeolites. *Journal of Catalysis*, 368, 248-260. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.10.015>

2. Doluda, V., Sulman, M., Matveeva, V., Lakina, N., Bykov, A., & Sulman, E. (2015). Catalytic Methnol Transformation to Hydrocarbons. *Bulletin of Tver State University. Dev: Chemistry*, (4), 60-66. (in Russian).

3. Chotiwan, S., Somwongsa, P., Lao-ubol Supranee, Lao-auyporn Pracha, Attanatho, L., Laosombut, T., & Larpiattaworn, S. (2019). Two-step catalytic hydrogenation of methanol to hydrocarbons conversion. *Materials Today: Proceedings*, 17, 1362-1369. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.156>

4. De Boer, J. H., Lippens, B. C., Linsen, B. G., Broekhoff, J. C. P., van den Heuvel, A., & Osinga, T. J. (1966). Thet-curve of multimolecular N₂-adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 21(4), 405-414. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(66\)90006-7](https://doi.org/10.1016/0095-8522(66)90006-7)

5. Sing, K. S. W. (1967). Assessment of microporosity. *Chemistry & Industry*, (20), 829-830.

6. Kapoor, A., Ritter, J. A., & Yang, R. T. (1989). On the Dubinin-Radushkevich equation for adsorption in microporous solids in the Henry's law region. *Langmuir*, 5(4), 1118-1121. <https://doi.org/10.1021/la00088a043>

7. Dollimore, D., & Heal, G. R. (1964). An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data. *Journal of Applied Chemistry*, 14(3), 109-114. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010140302>

8. Horváth, G., & Kawazoe, K. (1983). Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 16(6), 470-475. <https://doi.org/10.1252/jcej.16.470>

Работа поступила
в редакцию 18.10.2020 г.

Принята к публикации
22.10.2020 г.

Ссылка для цитирования:

Сидоров А. И., Молчанов В. П., Мушинский Л. С., Бровко Р. В. Изменение поверхностных характеристик цинкмодифицированного цеолита типа H-ZSM-5 в процессе трансформации метанола в синтетические углеводороды // Бюллетень науки и практики. 2020. Т. 6. №11. С. 23-30. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/60/02>

Cite as (APA):

Sidorov, A., Molchanov, V., Mushinskii, L., & Brovko, R. (2020). Surface Characteristics Change of Zinc Modified H-ZSM-5 Zeolites in Methanol to Hydrocarbons Transformation Process. *Bulletin of Science and Practice*, 6(11), 23-30. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/60/02>