УДК 548.736.453.2:549.67:[547.534.2'023 + 543.272.71]

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ $CE_XMG_{1-X}AL_2O_4$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В КОМПОЗИЦИИ С ЦЕОЛИТОМ ZSM-5 В ПРЕВРАЩЕНИИ МЕТАНОЛА В *п*-КСИЛОЛ

Махмудова Н.И., Вердиева Л.Р., Ильяслы Т.М., Бабаева Т.А., Мамедов С.Э.

Бакинский государственный университет, Баку, e-mail: teymur.ilyasly@mail.ru

Методом горения из соответствующих металлокомплексов-дигидразидов малоновой кислоты синтезированы наноразмерные кристаллики состава $MgAl_2O_4$, $Ce_{0.05}Mg_{0.95}Al_2O_4$, $Ce_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$. С помощью дериватографического и рентгенографического анализов установлено, что температура горения металлокомплексных композиций соответствует 350 °С, а кристаллизация начинается при 700 °С. На дифрактограммах синтезированных и отожженных кристаллов кроме рентгенорефлексов шпинельных структур, имеются также рентгенорефлексы CeO_2 фазы. Термическая обработка при 1200 °С в течение 2 часов не приводила к растворению CeO_2 в матрице шпинельной фазы. Присутствие в шпинельной структуре фазы CeO_2 влияет на процесс спекания. С ростом содержания CeO_2 увеличиваются размеры наночастиц. Изучено влияние нанопорошков шпинельной фазы $Ce_xMg_{1-x}Al_2O_4$ на кислотные и каталитические свойства цеолита типа HZSM5 в превращении метанола в ароматические углеводороды. Показано, что в результате модифицирования перераспределение кислотных центров и уменьшение сорбционной емкости образцов, что и обусловливает повышение пара-селективности катализаторов. На HZSM-5 содержащем 5% $Ce_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$, селективность по *п*-ксилолу достигает 75,0%. Нанопорошки состава $Ce_{0.05}Mg_{0.95}Al_2O_4$ и $Ce_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$ в композиции с HZSM5 можно использовать в качестве катализаторов при получении *п*-ксилола из ненефтяного сырья-метанола.

Ключевые слова: шпинель, структура, эффект, параметр, наночастицы, $Ce_xMg_{1-x}Al_2O_4$, цеолит ZSM-5, метанол, *п*-ксилол

SYNTHESIS OF $CE_XMG_{1-X}AL_2O_4$ NANOPARTICLES AND INVESTIGATION OF THEIR PHYSICOCHEMICAL AND CATALYTIC PROPERTIES IN THE COMPOSITION WITH ZSM-5 ZEOLITE DURING METHANOL CONVERSION INTO p-XYLENE

Makhmudova N.I., Verdieva L.R., Ilyasly T.M., Babaeva T.A., Mamedov S.E.

Baku State University, Baku, e-mail: teymur.ilyasly@mail.ru

Nano-sized crystals of powder $MgAl_2O_4$, $Pr_{0.05}Mg_{0.95}Al_2O_3$, $Pr_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_3$ composition were synthesized by combustion method from the corresponding malonic acid hydrazide metal complexes. Using data of derivatographic and X-ray analysis it was determined that combustion of metal complex compositions occurs at 350 °C and crystallization starts at 700 °C. Diffractograms of synthesized and annealed crystals, exibit X-ray reflections of the CeO_2 phase as well as X-ray reflexes of spinel structures. Heat treatment at 1200 °C during 2 hours did not lead to the dissolution of CeO_2 in the spinel phase matrix. The presence of the CeO_2 phase in the spinel structure affects the sintering process. The dimensions of the nanoparticles increase with increasing of CeO_2 content. The effect of $Ce_xMg_{1-x}Al_2O_4$spinel nanopowders on the physico-chemical and catalytic properties of zeolite type HZSM-5 in the conversion of methanol to aromatic hydrocarbons was studied. It is shown that when nanopowder-modifiers are introduced, the acid centers are redistributed and the sorption capacity of the samples is reduced, which causes an increase in the para-selectivity of the catalysts. By using of HZSM-5 containing 5% $Ce_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$ the selectivity for p-xylene reaches 75.0%. Nanopowders of composition $Ce_{0.05}Mg_{0.95}Al_2O_4$ and $Ce_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$ after thermal treatment at 800–1000 °C in the composition with HZSM-5 can be used as catalysts for the production of p-xylene from non-oil feedstocks-methanol.

Keywords: sphinel, structure, effect, parameters, nanoparticles, $Ce_xMg_{1-x}Al_2O_4$, HZSM-5, methanol, p-xylene

В последние годы интерес к нанодисперсным порошковым материалам сильно возрос. В работах [19, 15] показано, что по ряду физических свойств наноструктурные материалы значительно превосходят обычные крупнозернистые материалы. Особый интерес вызывает керамика на основе магний-алюминиевой шпинели, нашедшая широкое применение в металлургии, радиотехнике, химическом производстве, а также рассматривается перспектива использования и в ядерной энергетике [6]. Данный керамический материал обладает достаточной механической прочностью, хорошей коррозионной и радиационной стойкостью [5, 3] и применяется в качестве инертной матрицы в ядерном топливе [6], а также для иммобилизации радиоактивных отходов как инертная матрица композиции Синрок.

Одним из решений проблемы поиска альтернативного сырья для получения продуктов в химической и нефтехимической отраслях промышленности может стать вовлечение в переработку природного газа [9]. Метан с высокой эффективностью может быть превращен в метанол через синтез-

газ [10, 17]. Последующая конверсия метанола в углеводороды бензинового ряда требует применения мезопористых цеолитных катализаторов пентасилового типа [10, 16]. В последние годы разрабатываются различные процессы получения низших олефинов и ароматических углеводородов на основе природного газа через метанол. Установлено, что наиболее эффективными катализаторами процесса прямого превращения метанола в ароматические углеводороды являются цеолиты типа ZSM-5, содержащие модификаторы P, B, Mg, La и Zr, введенные в цеолит методом пропитки растворами соответствующих солей [4]. Традиционный способ получения таких каталитических систем путем пропитки цеолитов растворами солей с последующим термическим разложением или окислением, как правило, не приводит к образованию высокодисперсных активных фаз. В этом отношении более предпочтительно получение каталитических систем механическим смещением нанопорошков соответствующих металлов или их оксидов с мезопористыми материалами.

Цель исследования

Цель настоящей работы – синтез нанопорошков состава $Ce_xMg_{1-x}Al_2O_4$ шпинельной структуры, изучение их физико-химических и каталитических свойств в композиции с высококремнеземным цеолитом типа HZSM5 в превращении метанола в *n*-ксилол.

Материалы и методы исследования

Согласно общепринятой методике для синтеза магний-алюминиевой шпинели используют химически чистые порошки MgO и Al_2O_3 [8, 11]. Синтез проводят твердофазной реакцией в интервале температур 1100–1600 °C [8, 9, 12, 14, 15].

В настоящей работе нанопорошки шпинельной структуры получали методом низкотемпературного горения [2, 13]. Исходными реактивами для синтеза являлись реактивы марки «ХЧ»: -алюминий азотнокислый 9-водный $Al(NO_3)_3\ 9H_2O$, магний азотнокислый 6-водный $Mg(NO_3)_2\ 6H_2O$, церий карбонат (III) $Ce_2(CO_3)_3$, диэтилмалонат $C_7H_{12}O_4$, гидразин моногидрат $NH_2NH_2\ H_2O$, спирт абсолютный C_2H_5OH с плотностью 0,7895 г/см^3, азотная кислота HNO_3 с концентрацией 65 % и плотностью 1,41 г/см^3.

Предшественником являлась высушенная смесь комплексных соединений магния и алюминия с гидразидами малоновой кислоты. При синтезе предшественника применяли свежеприготовленную дигидразид малоновую кислоту, полученную при перемешивании диэтилмалоната с гидразин моногидратом в мольных соотношениях 1:2. Процесс протекает по химической реакции

$$2\,(1-x)\,Mg(NO_3)_2\cdot 6\,H_2O + Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O + 5\,C_3H_8N_4O_2 + 2x\,Ce\,(NO_3)_3 \xrightarrow{300\,^\circ C} 2\,Ce_xMg_{1-x}\,Al_2O_4 + 15\,H_2O + 13\,CO_2 + 20\,N_2$$

с использованием азотнокислых солей алюминия и магния. Раствор азотнокислого церия получен растворением карбоната церия (III) в концентрированной HNO_3 при комнатной температуре. $Ce(NO_3)_3$ получали по реакции

$$Ce_2(CO_3)_3 + 6HNO_3 \rightarrow 2Ce(NO_3)_3 + 3\,H_2O + 3CO_2.$$

После прекращения выделения CO_2 раствор концентрировали до определенной кондиции выпариванием при 60–80 °C. Затем полученные растворы смешивали таким образом, чтобы мольные соотношения соответствовали Ce: Mg: Al = x:(1-x):2 (где x – мольная доля церия), чтобы конечный состав соединения соответствовал $Ce_xMg_{(1-x)}Al_2O_4$. Нами синтезированы составы, где x = 0,03; 0,05; 0,10 и нелегированная шпинель $MgAl_2O_4$.

Катализаторы были приготовлены при сухом смешивании нанопорошка $Ce_xMg_{(1-x)}Al_2O_4$ с H-формой цеолита типа HZSM-5 в механической вибрационной мельнице на воздухе с последующей обработкой приготовленной смеси при 550 °C в течение 3-х часов. Концентрация нанопорошка в катализаторе варьировалась от 1,0 до 10,0 мас.%. H-форму цеолита HZSM-5 с мольным соотношением SiO_2/Al_2O_3 равным 33 готовили согласно процедуре, описанной в [4].

Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом 4 см^3 в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении в интервале температур 350–400 °C. Объемная скорость подачи 2 ч$^{-1}$. Длительность опыта составляла 1,0 ч. В качестве исходного реагента использовали метанол с чистотой 99,8 % (производство AzMeCo, г. Баку).

Кислотные свойства цеолитов изучали методом термодесорбции аммиака [17], адсорбционные исследования были выполнены по методике, описанной в работе [17, 18].

Результаты исследования и их обсуждение

Термогравиметрическим методом определен характер протекания процесса разложения и горения сухого остатка после выпаривания свободной воды. Для исследования выбирали образец, соответствующий конечному составу. Результаты анализа представлены в виде кривых на рис. 1. Наклон кривых соответствует интенсивности выделения испаряющихся веществ. По наклону кривую можно разделить на три участка: 120÷210, 210÷500 и 500–800 °C. На первом участке потеря веса составляет до 22 % от первоначального веса образца, на втором участке потеря веса составляет около 43 %, а на третьем – около 20 %. На первом участке выделяются воды (адсорбированные и координационные), на втором газы и некоторые легколетучие органические молекулы образующихся при разложении комплексных соединений.

На кривой ДТА появляются три эндотермических эффекта при 100, 150 и 200 °C при выделении воды. Эти эффекты отсутствуют при 100 °C или малозаметны при 150 и 200 °C на кривой процесса ДТА (рис. 1).

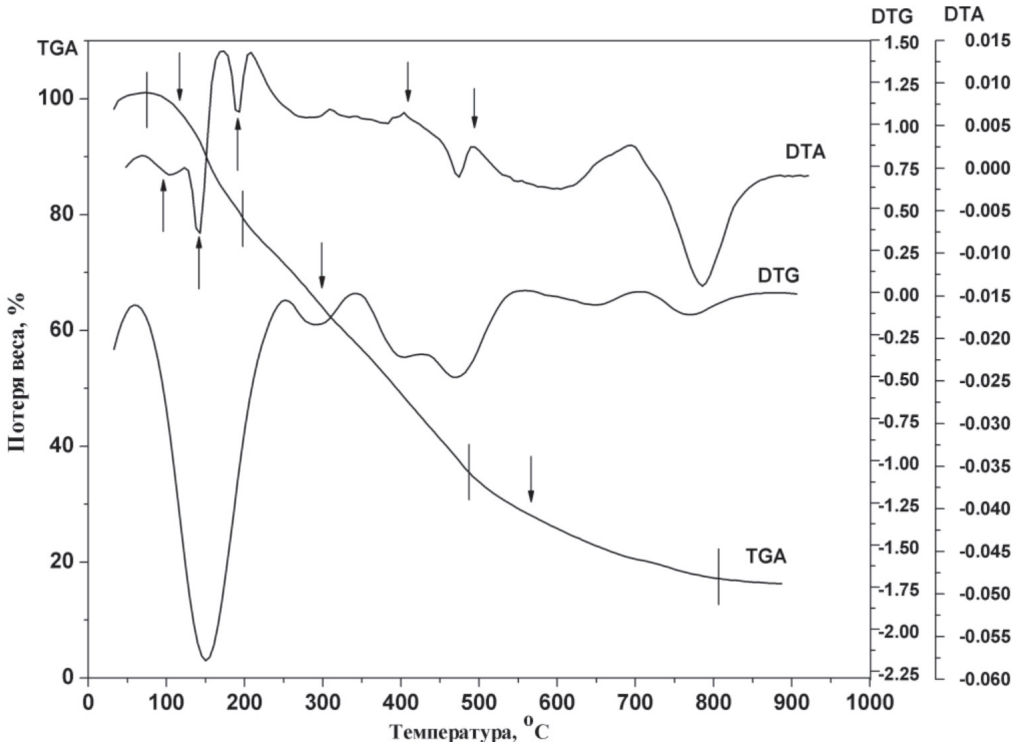


Рис. 1. Кривые термогравиметрического анализа (ТГ, ДТГ и ДТА) процесса получения $Ce_{0,10}Mg_{0,90}Al_2O_4$

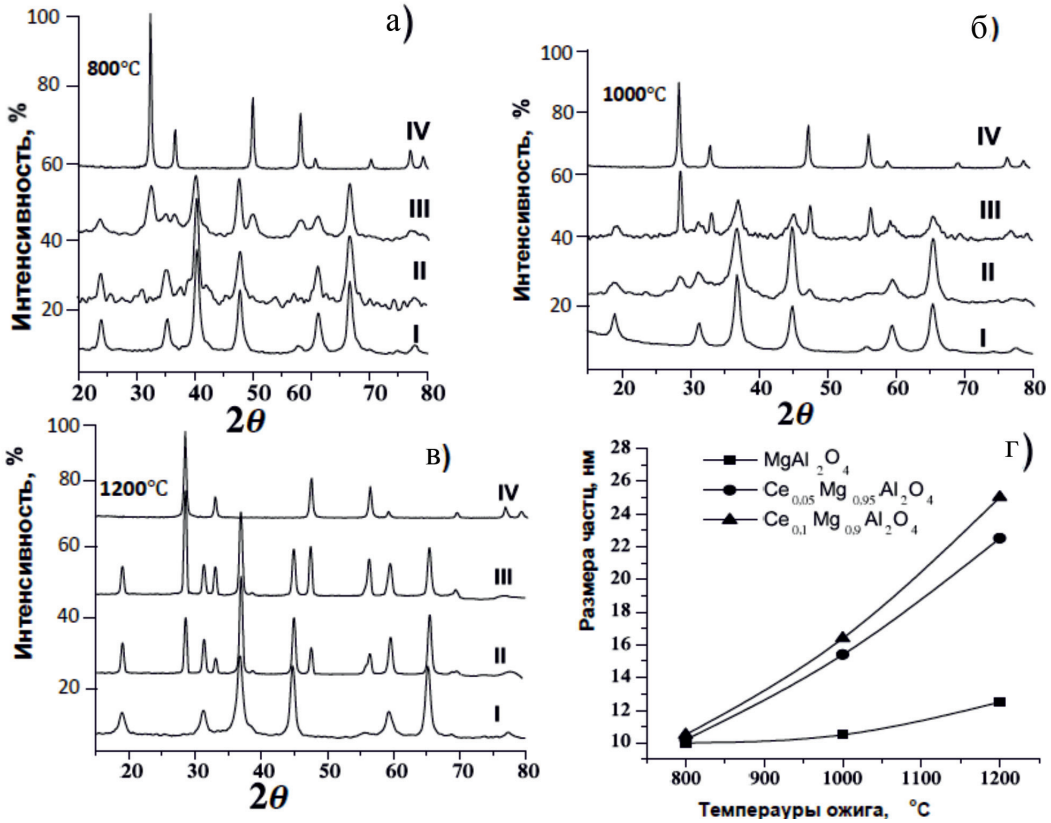


Рис. 2. Дифрактограммы составов $MgAl_2O_4$, $Ce_{0,10}Mg_{0,90}Al_2O_4$ и $Ce_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$

На II участке наблюдаются три четких эндотермических эффекта. Наличие соединений церия усиливает эндоэффекты при 300 и 460 °С. Экзоэффекты на кривой при 310 и 390°С, по-видимому, связаны с горением органической части предшественника с выделением газов. Эндотермические эффекты при 460 °С на кривых ДТА и DTГ связаны с процессом разложения и выделения некоторых органических частей оставшихся субстратами. Природа этого процесса не ясна. Рентгенограмма образца, снятого до и после этого эффекта, не дает никаких результатов, в обоих случаях вещества аморфны. Предполагается, что выше 460 °С в субстрате остаются оксипроизводные металлов или же аморфные карбонаты. Последняя версия более приемлема, так как 460 °С достаточно высокая температура и при такой температуре в открытых условиях ничего не должно оставаться в составе.

Рентгенографическим путем доказано, что на третьем этапе происходит формирование шпинельной фазы, т.к. в нагретых до 700 °С и очищенных образцах, отожжённых при этой температуре в течение 2 часов наблюдается образование зародышей кристаллической фазы. Следует отметить, что температура начала эндотермического эффекта (на кривой ДТА) соответствует 700 °С. Наличие потери веса на этом участке дает основание говорить о том, что процесс образования шпинелей сопровождается выделенным CO_2 за счет разложения твердых растворов карбонатов [1, 7].

Проведен рентгенофазовый анализ термически обработанных при 800, 1000 и 1200 °С в течение 2 часов шпинельных фаз, с содержащих участием церия. Дифрактограммы составов $MgAl_2O_4$, $Ce_{0,10}Mg_{0,90}Al_2O_4$ и $Ce_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$ приведены на рис. 2.

Следует отметить, что они термодинамически более устойчивы, чем другие окисные соединения металла. Поэтому при разложении цериевых комплексов (в данном случае комплекса церия с дигидразидом малоновой кислоты) в открытой системе вероятность образования CeO_2 больше других. Если при синтезе церий полностью внедряется в решетку магний-алюминовой шпинели, замещая ионы магния в узлах решетки, то на дифрактограммах вышеуказанных легированных кристаллов не появляются иные рефлексы, кроме рефлексов шпинельной фазы. В противном случае возможно появление дифракционных рентгенорефлексов CeO_2 фазы [1, 7]. Как видно, на дифрактограммах вновь синтезированных и отожженных кристаллов кроме рентгенорефлексов шпинельных структур имеются и рентгенорефлексы CeO_2 фазы, причем последние достаточно четко наблюдаются во всех случаях. Термическая обработка при 1200 °С в течение 2 часов не приводила к растворению CeO_2 в матрице шпинельной фазы. Однако присутствие фазы CeO_2 влияет на процесс спекания, с ростом содержания CeO_2 увеличиваются размеры наночастиц (табл. 1).

Таблица 1

Размер термически обработанных наночастиц

Состав фазы	Размер частиц (нм), при температурах		
	800 °С	1000 °С	1200 °С
$MgAl_2O_4$	9,95	10,50	12,50
$Ce_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$	10,20	15,40	22,50
$Ce_{0,1}Mg_{0,9}Al_2O_4$	10,50	16,40	25,00
CeO_2	20,50	32,00	33,43

Таблица 2

Значения полос пропускания в ИК-спектрах для $Ce_xMg_{1-x}Al_2O_4$

Состав фазы	Тем. термич. обработки, Т, °С	Предполагаемые группы			
		-OH	O–H	N=O	Me–O
$Ce_{0.05}Mg_{0.95}Al_2O_4$	300	3418	1643	1404	650–548–482
	1000	3437	1639	1400	683–509–417
$Ce_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$	300	3456	1636	1385–850	675–421
	400	3449	1632	1412–849	683–455
	500	3441	1632	1416–849	675–475–421
	600	3437	1636	1416	675–471–409
	800	3452	1639	1462	698–525
	1000	3441	1639	1396	683–505–420

Инфракрасные спектры (ИК) сняты в диапазоне частот 400–4000 $см^{-1}$. В ИК-спектрах обнаруженные полосы пропускания при 3437–3456 $см^{-1}$ и 1632–1639 $см^{-1}$ относятся к адсорбированной воде и поверхностно гидроксильным группам или кристаллической воде соответственно. Полосы пропускания при 850–1385–1462 $см^{-1}$ могут быть отнесены к колебаниям NO_3^- или NO_x. Интенсивность этих полос пропускания постепенно уменьшается с повышением температуры отжига. Обнаруженные полосы пропускания в ИК-спектрах для термически обработанных образцов $Ce_xMg_{1-x}Al_2O_4$ приведены в табл. 2.

Растяжение полос, отмеченное в пределах 698–525 и 683–505–420 $см^{-1}$, соответствует AlO_6 и MgO_4 группам в шпинельной решетки. Эти полосы поглощения появляются в порошках отожженных при 800 °С и 1000 °С соответственно. Они подтверждают формирование $MgAl_2O_4$ шпинели с октаэдрическими и тетраэдрическими полиэдрами [1, 7]. Спектры поглощения в УФ и видимой области спектра представлены на рис. 3. Все образцы плохо поглощают свет с длинами волн больше 500 нм, т.е. в видимой части спектра они сильно поглощают цветные материалы. Это характерно для большинства оксидов металлов с жесткой связью Me–O и большой шириной запрещенной зоны (как у $MgAl_2O_4$).

Поглощение видимого света может возникнуть в результате наблюдаемого поглощения, вызванного переходом заряда $O^{2-} \rightarrow Al^{3+}$. Как известно, край собственного поглощения чистого магния алюминиевой шпинели в зависимости от размера наночастиц соответствует длинам волн 330–360 нм. С увеличением содержания CeO_2 в составе приготовленных порошков край собственного поглощения смещается в более длинноволновую область, при этом соответственно меняются значения ширины запрещенной зоны. Ширина запрещенной зоны определяется по краю поглощения, который меняется для $MgAl_2O_4$ в пределах от 3,76 до 2,95 эВ, для $Ce_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$ от 2,95 до 2,61 эВ и для $Ce_{0,1}Mg_{0,9}Al_2O_4$ от 2,82 до 2.43 эВ. Таким образом, значения ширины запрещенной зоны наночастиц зависят от размеров и способа приготовления образцов [3, 19].

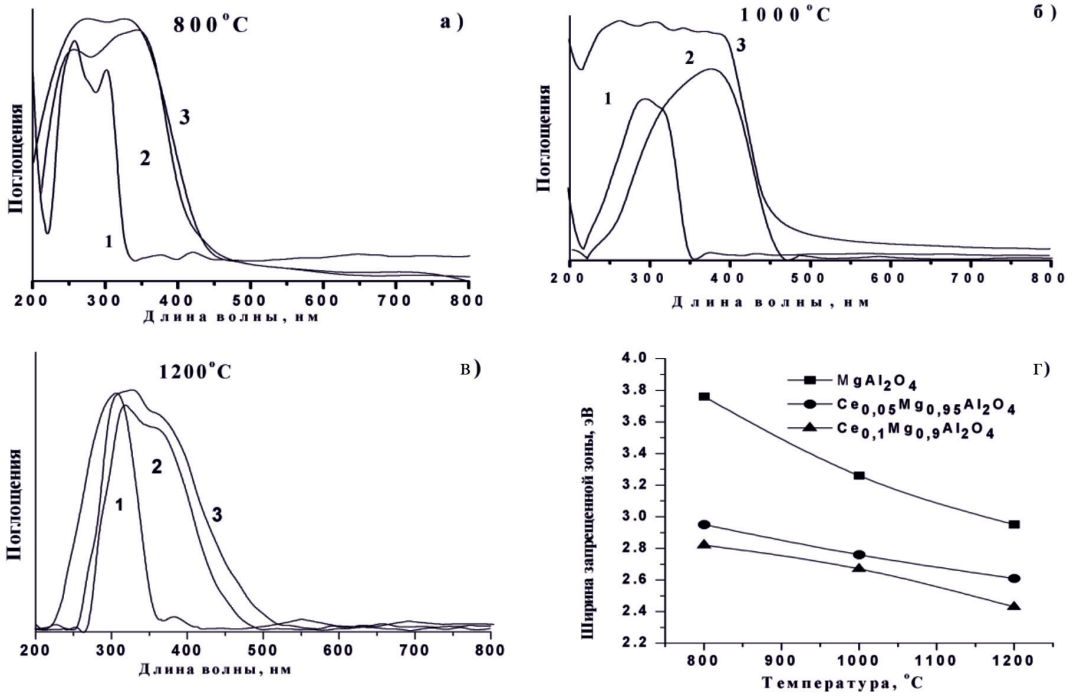
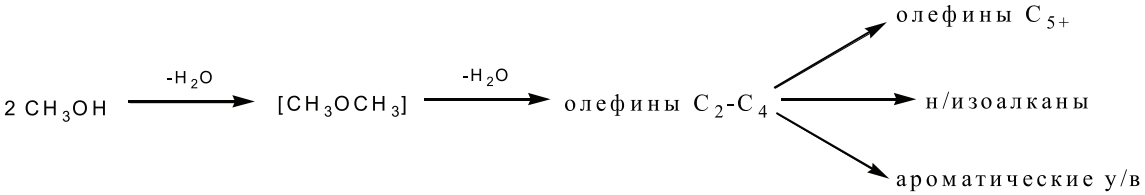


Рис. 3. Спектры поглощения (а, б, в и г), зависимость ширины запрещенной зоны от температуры термически обработанных образцов $MgAl_2O_4$ (1), $Ce_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$ (2) и $Ce_{0,}Mg_{0,90}Al_2O_4$ (3) при различных температурах отжига

Согласно [10], превращение метанола на цеолитсодержащих катализаторах идет по схеме:



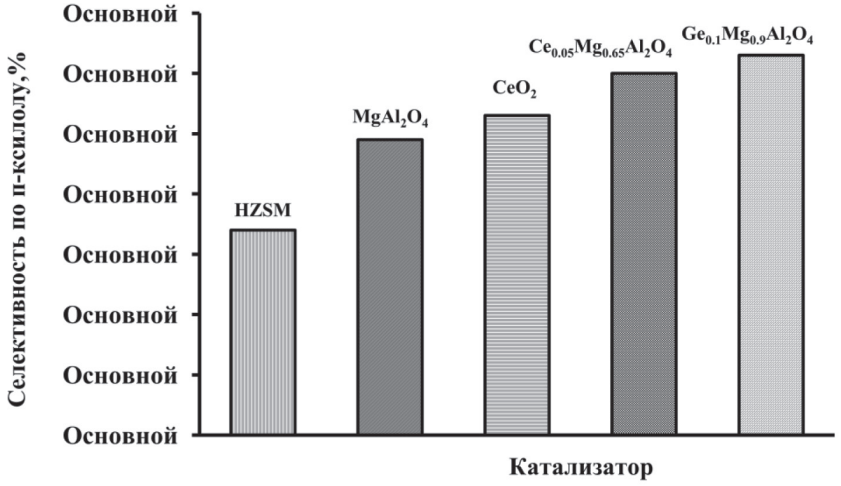


*Рис. 4. Влияние природы модификатора на селективность образования п-ксилола из метанола. Содержание модификатора 1,0 мас. % (T = 400 °C, v = 2 ч$^{-1}$). Примечание. *Селективность по п-ксилолу, % – отношение содержания п-ксилола к общему содержанию ксилолов*

В интервале температур 350–400 °C степень конверсии метанола составляет 100 % как на H-форме цеолита, так и на модифицированных образцах. Основными продуктами превращения метанола являются олефиновые углеводороды C_2-C_4 (30–40 %), алифатические углеводороды C_{5+} (15–25 %) и ароматические углеводороды C_6-C_{10} (25–40 %). Выход ароматических углеводородов C_6-C_{18} зависит от природы и концентрации модифицирующего металла (рис. 4 и 5).

Как видно из рис. 4, модифицирование H-ZSM-5 нанопорошками CeO_2, $Ce_xMgAl_2O_4$ и $Ce_xMg_{1-x}Al_2O_4$ приводит к изменению каталитических свойств катализаторов. Введение 1,0 мас. % модификаторов в состав H-ZSM-5 способствует повышению селективности по *п*-ксилолу. При содержании 1,0 мас. % модификаторов в составе H-ZSM-5 селективность по *п*-ксилолу по сравнению с H-ZSM-5 возрастает с 34 % до 63 %.

При модифицировании HZSM-5 модификаторами селективность катализатора по *п*-ксилолу (рис. 4) и выход ароматических углеводородов (рис. 5) возрастает в следующей последовательности

$$HZSM\text{-}5 < MgAl_2O_4 < CeO_2 <$$

$$< Ce_{0.05}Mg_{0.95}Al_2O_4 < Ce_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4.$$

Среди исследуемых образцов наиболее высокую селективность по *п*-ксилолу проявляет образец, модифицированный нанопорошком $Ce_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$.

На рис. 6 представлено влияние концентрации нанопорошка $Ce_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$ в составе HZSM-5 на выход ксилолов и селективность по *п*-ксилолу. Видно, что на HZSM-5 при 400 °C выход ароматических углеводородов составляет 10,1 мас. %, а селективность по *п*-ксилолу – 34,0 %. Введение 1,0 мас. % модификатора в состав HZSM-5 приводит к увеличению выхода ксилолов с 10,1 % до 20,2 % а селективности по *п*-ксилолу с 34,0 до 63,0 %. Увеличение содержания модификатора до 10,0 мас. % в составе HZSM-5 приводит к заметному снижению выхода ксилолов (с 20,2 до13,2 %), но существенно повышает селективность по *п*-ксилолу (с 63,0 до

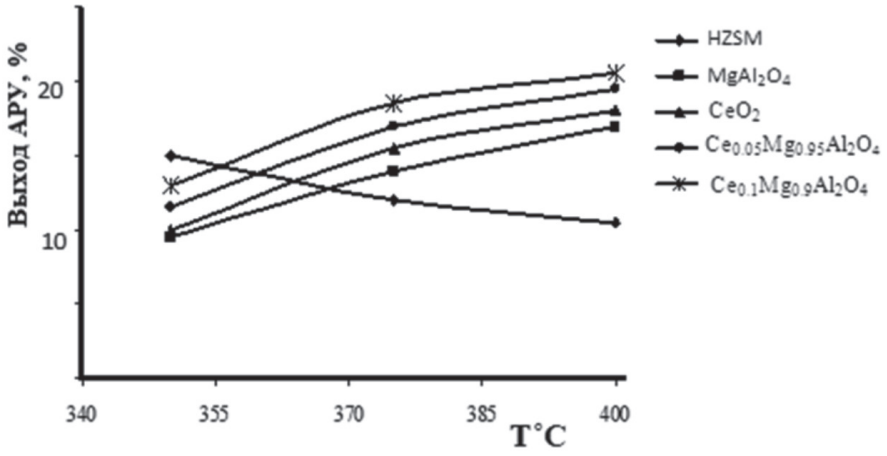


Рис. 5. Влияние природы модификатора на выход ароматических углеводородов (АРУ) в зависимости от температуры

80,5 %). Оптимальное содержание нанопорошка $Ce_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$, в составе HZSM-5 при котором наблюдаются хорошие выходы ксилолов (17,0 мас. %) и высокая селективность по *п*-ксилолу (75,0 %), соответствует 5,0 мас. %.

По-видимому, проявление высокой селективности по *п*-ксилолу на композиции $Ce_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$, с HZSM-5 содержащем, обусловлено уменьшением силы бренстедовских кислотных центров [4], а также изменением адсорбционно-десорбционных и диффузионных характеристик катализаторов [4]. Действительно, модифицирование сопровождается химическим взаимодействием модификатора с цеолитом, что приводит к воздействию модификатора на доступность каналов структуры цеолитных катализаторов. Это подтверждается уменьшением сорбционной емкости образцов с увеличением содержания в их составе нанопорошка $Ce_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$ (табл. 3).

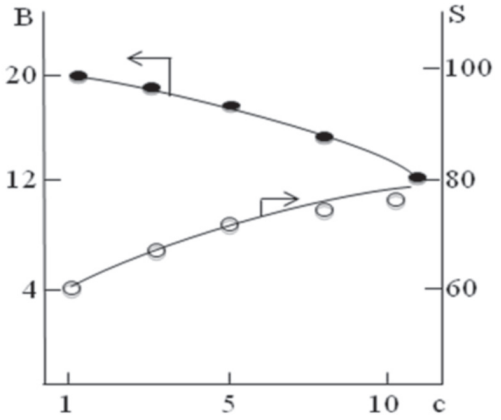


Рис. 6. Влияние концентрации нанопорошка $Ce_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$ в композиции с HZSM-5 на выход ксилолов (B, мас. %) и селективность по п-ксилолу (S, мас. %) (T = 400 °C, P = 1 атм, v = 1,0 ч$^{-1}$)

Таблица 3

Адсорбция паров воды н-гептана и бензола на ZSM-5, модифицированным нанопорошком $Ce_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$

№ образца	Содержание $Ce_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$ в цеолите, мас. %	Адсорбция, см^3 г$^{-1}$		
		вода	н-гептан	бензол
1	0	0,078	0,167	0,080
2	1	0,073	0,156	0,071
3	3	0,063	0,130	0,062
4	5	0,054	0,086	0,051
5	10	0,048	0,069	0,043

Из данных табл. 2 видно, что HZSM-5 имеет две формы десорбции аммиака: низкотемпературную форму I десорбции аммиака с температурой максимума $T_{макс}$ пика 200 °С и высокотемпературную форму II с $T_{макс}$ пика 418^{0}С, концентрации кислотных центров составляют 630 и 554 мкмоль·г$^{-1}$ соответственно.

Таблица 4

Кислотные свойства катализаторов

№ образца	$T_{макс}$, С		Концентрация кислотных центров, мкмоль·г$^{-1}$	
	форма I	форма II	форма I	форма II
1	200	418	630	554
2	194	368	400	301
3	187	316	282	171
4	178	283	182	104
5	172	261	121	49

Введение нанопорошка $Ce_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$ в количестве 1,0 мас. % в состав HZSM-5 снижает концентрацию сильных кислотных центров с 554 мкмоль·г$^{-1}$ до 301 мкмоль·г$^{-1}$, т.е. почти в 1,8 раза. При повышении содержания циркония в цеолите до 5,0 мас. % происходит резкое снижение концентрации кислотных центров катализатора: уменьшение концентрации кислотных центров нанопорошка $Ce_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$ более чем в 4,5 раза и смещение низкотемпературного и высокотемпературного пиков десорбции аммиака соответственно до 178 и 283 °С. Увеличение содержания в цеолите до 10,0 мас. % сопровождается дальнейшим уменьшением силы и концентрации кислотных центров. При этом наиболее резкому снижению подвергаются сильные кислотные центры. Концентрация сильных кислотных центров на цеолите, содержащем 10,0 % нанопорошка $Ce_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$, минимальна и составляет всего 49 мкмоль·г$^{-1}$ (табл 4).

Таким образом, модифицированные нанопорошками $Ce_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$, цеолиты типа HZSM-5 являются активными катализаторами синтеза ксилолов из метанола при атмосферном давлении. Путем модифицирования HZSM-5 нанопорошком $Ce_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$ в количестве 5,0 мас. % получен катализатор обладающий повышенной пара-селективностью (75 %). Повышение пара-селективности катализатора связано с уменьшением концентрации сильных кислотных центров и адсорбционной емкости цеолитов. Нанопорошки состава $Ce_{0.05}Mg_{0.95}Al_2O_4$, и $Ce_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$ прошедшие термическую обработку при 800–1000 °С в композиции с HZSM-5 можно использовать в качестве катализаторов для получении *n*-ксилола из ненефтяного сырья- метанола.

Выводы

1. Синтезированы наноразмерные кристаллики порошков состава $MgAl_2O_4$, $Ce_{0.05}Mg_{0.95}Al_2O_4$, $Ce_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$.

2. С помощью дериватографического и рентгенографического анализов установлено, что температура горения металлокомплексных композиций происходит при 350 °С, а кристаллизация начинается с 700 °С.

3. Изучено влияние нанопорошков шпинельной фазы $Ce_xMg_{1-x}Al_2O_4$ на физико-химические и каталитические свойства цеолита типа HZSM-5 в превращении метанола в ароматические углеводороды.

4. Нанопорошки состава $Ce_{0.05}Mg_{0.95}Al_2O_4$ и $Ce_{0.1}Mg_{0.9}Al_2O_4$ прошедшие термическую обработку при 800–1000 °С в композиции с HZSM-5 можно использовать в качестве катализаторов при получении *n*-ксилола из ненефтяного сырья- метанола.

Список литературы

1. Ибрагимова Ф.С., Мамедова С.Г., Али А.А., Аллазов М.Р., Ильяслы Т.М. Синтез и иследования наночастиц Ce: $MgAl_2O_4$. Со шпинельной структурой // Journal of Qafqaz University. – Баку, 2013. – С. 122–123.

2. Ильяслы Т.М., Мамедов С.Э., Вердиева Л.Р., Махмудова Н.И. Синтез и свойства наночастиц состава $Pr_xMg_{1-x}Al_2O_4$. // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 6. – С. 19–24.

3. Кузнецов С.В., Федеров П.П., Воронов В.В., Осико В.В. Синтез нанопорошков $MgAl_2O_4$ // Неорг. мат. – 2011. – Т. 47, № 8. – С. 988–991.

4. Мамедов С.Э., Генджалиева И.Ш. Исследование свойств модифицированных высококремнеземных цеолитов в конверсии метанола в n-ксилол // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, № 6. – С. 1044–1046.

5. Ahmed I.S., Dessouki H.A., Ali A.A. Synthesis and characterization of new nano-particles as blue ceramic pigment // Spectrochimica Acta Part A. – 2008. – v. 71. – P. 616–620.

6. Ahmed I.S., Shama S.A., Dessouki H.A., Ali A.A. Synthesis ,termal and spectral characterization of nanosized $Ni_x Mg_{1-x} Al_2O_4$ powders as new ceramic pigments via combustion route using 3-methylpyrozole -5- one as fuel // Spectrochimica Acta Part A. – 2011. – v. 81. – P. 324–333.

7. Ali A.A., Karasu B., Allazov M.R. Ilyasli T.M. Synthesis, Characterization and Study of the Effect of Yb^{3+} on $MgAl_2O_4$ Spinel Structure viaCombustion Method // J. Chemistry. – 2013. – № 3 (5). – P. 133–138.

8. Alvar E.N., Rezai M., Alvar H.N. Synthesis of mesoporous nanocrystalline $MgAl_2O_4$ spienel via surfactant assisted precipitation route // Powder Technology. – 2010. – v. 198. – P. 275–278.

9. Belgin T., Servet T. Black Ceramic pigments for porcelain tile bodies porduced üith chromite ores and iron oxide waste // Journal of Ceramic Processing Research. – 2011. – v. 12, № 4. – P. 462–467.

10. Bjorgen M., Svelle S., Joensen F. and etc. Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species // J. Catalysis. – 2007. – V. 249. – P. 195–207.

11. Candeia R.A., Souza M.A.F ,Bernardi M.I.B., Maestrelli S.C., Santos I.M.G ., Souza A.G., Longo E. Monoferrite $BaFe_2O_4$ applied as ceramic pigment // Ceramics International. – 2007. – v.33. – P. 521–525.

12. Cavalcante P.M.T., Dondi M., Guarini G., Raimondo M., Baldi G. Colour Performance of Ceramic nano-pigments // Dyes and Pigments. – 2009. – v. 80. – P. 226–232.

13. Costa A.F., Pimentel P.M., Aquino F.M., Melo D.M.A., Melo M.A.F., Gelatin I.M.G. Synthesis of $CuFe_2O_4$ and $CuFeCrO_4$ ceramic pigments // Materials Letters. – 2013. – v. 112. – P. 58–61.

14. Ganesh I., Reddy G.J., Olhero S.M., Torres P.MC. Influence oof processing route on microsturcture and mechanical properties of $MgAl_2O_4$ spinel // Ceramics International. – 2010. – v. 36. – P. 473–482.

15. Leila T., Maryam D., Zahra B. Polymeric Precursor for the Synthesis of Nanosized $Co_xMg_{1-x}Al_2O_4$ Blue Pigments // Middle-East Journal of Scientific Research. – 2013. – v. 14, № 8. – P. 1051–1055.

16. Olsbye U., Svelle S., Morten Bjorden M., Beato P., Janssens T.V.W., Joensen F., Bordiga S., Lillerud K.P. // The activity data, expressed as methanol conversion vs methanol Angewandte Chemic International Edition. – 2012. – V. 51. Issuc 24. – P. 5810–5831.

17. Safronov S.S., Koval L.M., Chernova E.B., Bolotov V.V. The physicochemical properties of modified zeolite catalysts and their catalytic activity in conversion of methanol and alkanes C_3-C_4 // Russian J. Physical chemistry. – 2005. – T. 79, № 16. – P. 55–60.

18. Stoker M. Methanol to Hydrocarbons // Microporous and Mesoporous Materials. – 1999. – V. 29. – P. 3–7.

19. Zinkle S.J., Matzke H., Skuratov V.A Microstructure of swift heavy ion irradiated $MgAl_2O_4$ spinel. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1999. – v. 540. – P. 299–304.