

УДК 665.656.2:622.361.16

*А. К. АКУРПЕКОВА, Л. Д. ВОЛКОВА, Н. А. ЗАКАРИНА, Л. В. КОМАШКО*

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ РТ- И РД-КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА СТОЛБЧАТЫЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ

*(Представлена академиком НАН РК Е. А. Бектуровым)*

Синтезированы наноразмерные Pt- и Pd- на столбчатом алюминином монтмориллоните катализаторы и определены их активность в реакции гидроизомеризации н-гексана и влияние предварительной термообработки на свойства дисперсных контактов. Структурные характеристики образцов изучены с использованием метода электронной микроскопии.

**Введение.** Разработка методов приготовления наноразмерных металнанесенных катализаторов и их использование в каталитических процессах имеет большое значение в связи с возможностью снижения содержания активного металла при максимальном его использовании, регулирования свойств металлического компонента, которые меняются при уменьшении размера металлических частиц.

Известно, что при использовании классических методов приготовления нанесенных металлических катализаторов (пропитка, например) на поверхности носителя образуются металлические кристаллиты с распределением частиц по размерам от нескольких до сотен ангстрем. Существуют приемы получения катализаторов с равномерным распределением частиц металла по поверхности [1]. Однако зачастую в реальных условиях жесткого температурного режима работы катализаторов или в условиях термообработки с целью регенерации контактов в атмосфере кислорода или водорода структура и химический состав катализаторов могут претерпеть глубокие изменения. В связи с этим разработка способов сохранения стабильной активности и избирательности катализаторов в условиях жесткой термообработки имеет большое практическое и теоретическое значение.

В работе представлены результаты исследований активности Pt- и Pd-катализаторов, нанесенных на столбчатый алюминиевый монтмориллонит (Al-ММ), в реакции гидроизомеризации н-гексана и структурных характеристик синтезированных контактов в условиях стандартной и жесткой термообработки. Практическая направ-

ленность работы связана с получением изомеризатов гексановой фракции, увеличивающих ресурсы неэтилированных бензинов, снижающих их себестоимость и повышающих октановое число моторных топлив.

### Экспериментальная часть

Химический состав и свойства исходной и столбчатой глины на основе Таганского монтмориллонита с фиксированным в межслоевом пространстве оксидом алюминия, описаны нами ранее [2].

Каталитические исследования проведены на кварцевой проточной установке со стационарным слоем катализатора. Перед проведением каждого опыта катализатор по стандартной методике активировали в токе воздуха при 500°C, затем в течение 2-х часов при 450°C в токе водорода. Жесткая термообработка проводилась в токе воздуха при 500 и 700°C, а в токе водорода – при 550 и 600°C.

Гидроизомеризацию н-гексана осуществляли в интервале температур 350–400°C при давлении  $H_2 = 1$  атм, объемной скорости подачи н-гексана 0,82 ч<sup>-1</sup> и мольном соотношении  $n-C_6H_{14}:H_2 = 1:3,5$ . Для анализа продуктов реакции использовали газохроматографический метод.

Катализаторы готовили пропиткой носителя водными растворами  $H_2PtCl_6$  и  $PdCl_2$  с последующим термическим разложением до оксидов. Содержание Pt- и Pd-0,35мас. %.

Определение дисперсности частиц катализатора проведено электронномикроскопически с использованием прибора (ЭМВ-125К) методом одноступенчатых угольных реплик с экстракцией с применением микродифракции.

### Результаты и их обсуждение

Пилларирование приводит к раздвижению слоев алюминиевого столбчатого ММ на 5–6 Å в зависимости от концентрации пилларирующего агента и к изменению таких текстурных характеристик катализаторов, как удельная поверхность, распределение пор по их эффективным радиусам и других. Удельная поверхность глин при пилларировании растет от 48,2 м<sup>2</sup>/г для Na-формы до 206,4–284,2 м<sup>2</sup>/г для пилларированных глин и катализаторов на их основе. Область мезопор при пилларировании расширяется и становится однородной. Размеры пор не превышают 60–80 Å. Судя по данным литературы, отсутствие узких пор должно исключить протекание реакций гидрокрекинга. Предварительными опытами показано, что нагревание пилларированных образцов глин до 500°C, приводящее к образованию столбчатых оксидных структур глин, не изменяет их кристаллической структуры и не вызывает разрушений оксидных столбцов.

Данные по активности Pt- и Pd-на AlMM катализаторов, прошедших стадию высокотемпературной обработки на различных стадиях подготовки катализатора, приведены на рис. 1 и 2. Повышение  $T_{\text{восст.}}$  с 450° до 550 и 600°C на Pt приводит к снижению конверсии н-гексана в интервале температур опыта 350–400°C (рис. 1, а).

Наиболее существенно повышение температуры восстановления сказывается на конверсии н-гексана при 350°C, которая при этой температуре уменьшается в 2 раза. Хроматографический анализ продуктов реакции показал, что при стандартной температуре восстановления платинового катализатора, равной 450°C, выход основных изомерных продуктов процесса 2-метилпентана (2МП) и 3-метилпентана (3МП) при  $T_{\text{оп}} = 350^\circ\text{C}$  составляет 56,9%, 2,2-диметилбутана (2,2ДМБ) – 0,5%, 3,3-диметилпентана (3,3ДМП) – 0,7%.

Для  $T_{\text{оп}} = 400^\circ\text{C}$  содержание 2- и 3-МП – 53,5%. С повышением восстановления в составе продуктов реакции появляются  $C_7$ -изомеры. При  $T_{\text{восст.}} = 550$  и  $600^\circ\text{C}$  и  $T_{\text{оп}} = 400^\circ\text{C}$  суммарное содержание 2,4-ДМП и 3,3-ДМП составляет 5,8 и 4,0% соответственно. На Pt-катализаторе селективность по  $C_{6+}$ -изомерам составляет 100% независимо от  $T_{\text{восст.}}$  (рис. 1, б).

На Pd-катализаторе (рис. 1, а) конверсия более низкая. Для  $T_{\text{оп}} = 350^\circ\text{C}$  суммарный выход 2- и 3-МП составляет 28,3%. Повышение температуры восстановления Pd-катализатора до 550 и 600°C приводит к снижению конверсии на 20%. Количество  $C_7$ -изомеров в ходе опытов меняется в меньшей степени, чем на Pt-катализаторе, что способствует сохранению стабильной селек-

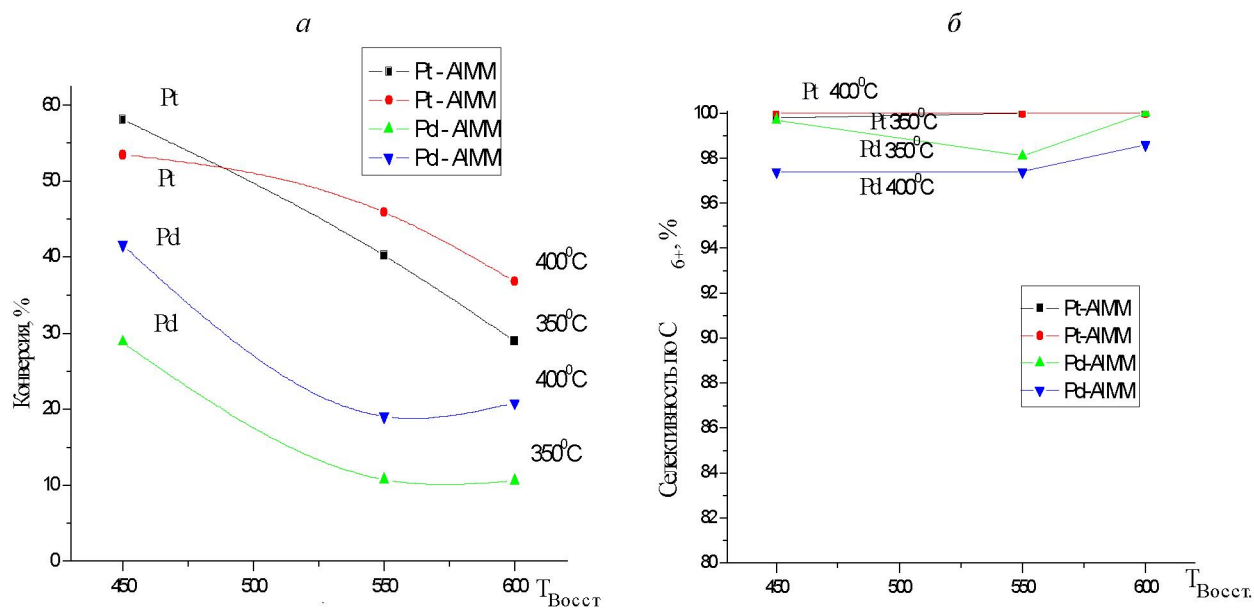


Рис. 1. Влияние температуры восстановления Pt/AlMM и Pd/AlMM-катализаторов на активность (а) и селективность (б) процесса гидроизомеризации н-гексан

тивности по всем изомерам в пределах 98,6–100%, в то время как селективность по изогексанам снижается с 99,0 до 90,5% при  $T = 350^\circ\text{C}$  и немного растет при  $T_{\text{от}} = 400^\circ\text{C}$ . Интересно, что при использовании цеолитсодержащих катализаторов [3, 4] избежать гидрокрекинга не удастся, и он может стать основным направлением реакции.

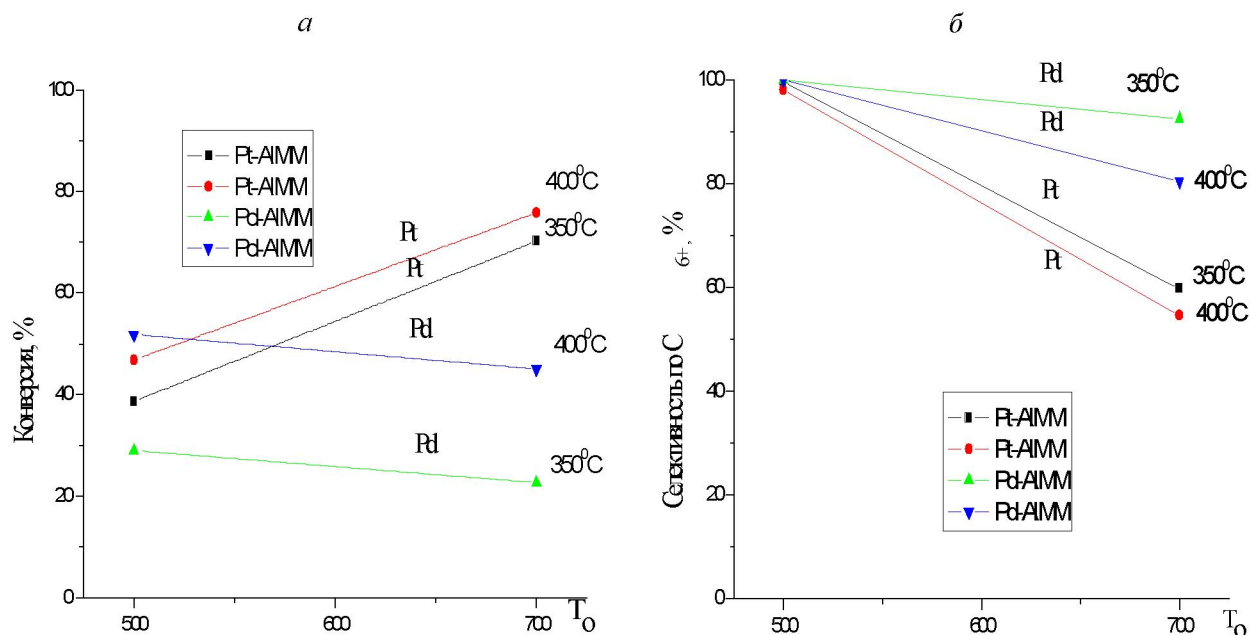


Рис. 2. Влияние температуры окисления Pt/AI-MM и Pd/AI-MM- катализаторов на активность (а) и селективность (б) гидроизомеризации *n*-гексана

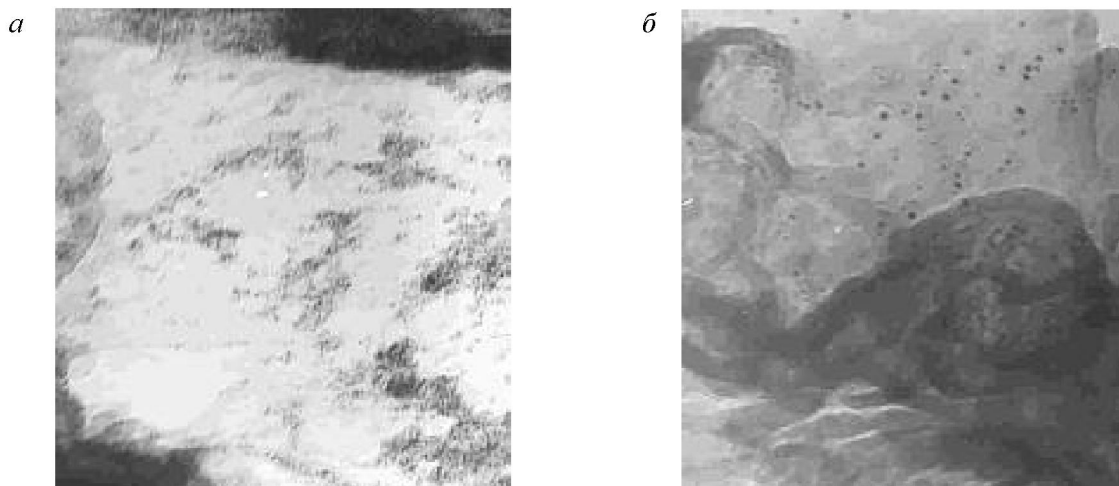
Рост конверсии *n*-гексана до 75,8–70,2% сопровождается значительным крекингом. Содержание  $C_1$ - $C_3$ -углеводородов достигает 17,6–20,9%, а *n*-пентана 2,6–3,2%. Следствием протекающего крекинга является появление в изомеризате в незначительных количествах ( $<0,01\%$ ) 3-этилпентана, 2,2-диметилгексана, 3-метилгептана и других продуктов. Селективность процесса по  $C_6$ -изомерам резко снижается, особенно в случае платинового катализатора (рис. 2, б). При прокаливании образцов на воздухе наблюдается эффект сильного взаимодействия металла с носителем и как следствие – изменения направления превращения *n*-гексана.

В случае Pd-катализатора с повышением температуры обработки в воздухе конверсия *n*-гексана снижается, количество продуктов крекинга намного ниже, чем на Pt-катализаторах, а селективность по изогексанам и по всем изомерам уменьшается лишь на 7–8% при  $T_{\text{от}} = 350^\circ\text{C}$  и на ~20% при  $T_{\text{от}} = 400^\circ\text{C}$ .

Гораздо сильнее проявляется влияние предварительной термообработки на стадии прокаливания образцов в воздушной атмосфере (рис. 2). При  $T_0 = 700^\circ\text{C}$  на Pt-контакте наблюдается увеличение степени конверсии в 1,8–1,6 раза при  $T_{\text{от}} = 350$  и  $400^\circ\text{C}$ , а на Pd-катализаторе лишь незначительное снижение.

Электронномикроскопические снимки (рис. 3) дают представление о структуре Pt- и Pd-катализаторов, прошедших стандартную термообработку при  $500^\circ\text{C}$  в окислительной среде и при  $450^\circ\text{C}$  в атмосфере водорода. Размеры частиц платины (рис. 3, а) колеблются в пределах 30–80 Å. Наряду с металлической платиной на снимке видны скопления мелких частиц (25–30 Å), которые возможно могут быть отнесены к соединению Pt с Al. Аналогичная картина наблюдается и для Pd/Al-MM.

Наряду с частицами 50–80 Å встречаются кристаллы Pd с диаметром до 200 Å. Для Pd (рис. 3, б) характерно наличие прозрачных агрегатов-частиц округлой формы, которые по микродифракционной картине могут быть отнесены к соединению Pd с Al (JCPDS, 24-564). Сравнение полученных результатов показывает, что нанесение Pt и Pd на столбчатый монтмориллонит



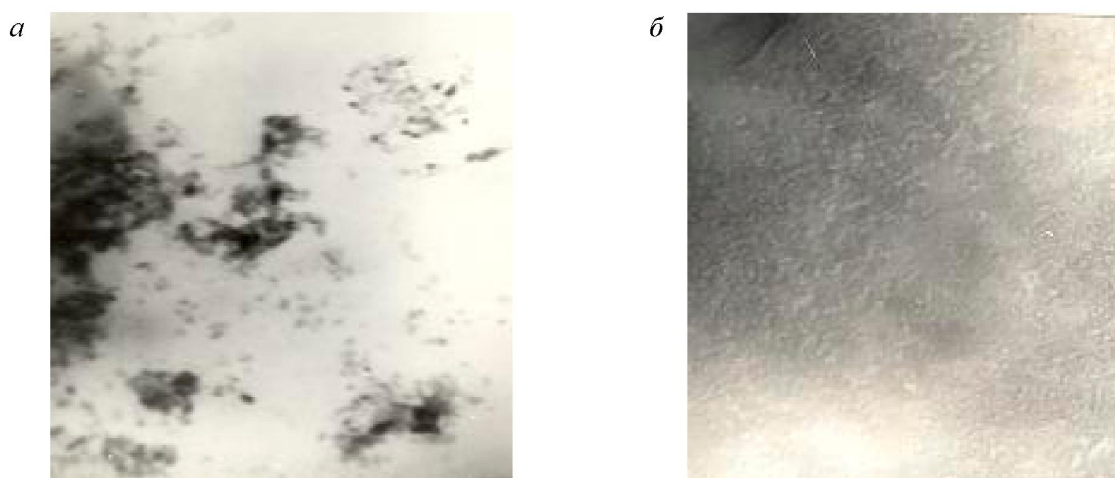
**Рис. 3.** Электронномикроскопические снимки Pt(а) и Pd(б) на Al-ММ катализаторов:  
а – на Al -ММ нанесен Pt (0,35%); б – на Al -ММ нанесен Pd (0,35%)

приводит к равномерному распределению наноразмерных металлических частиц. В случае палладия размер металлических частиц больше.

Вопрос о влиянии термообработки на свойства платиновых катализаторов широко обсуждается в литературе. Одним из авторов данной статьи [1] показано, что повышение температуры восстановления моно- и полидисперсных 1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов до 500°C приводит к образованию Al<sub>2</sub>Pt, Al<sub>3</sub>Pt<sub>3</sub>, уменьшению содержания частиц с исходным размером 32 Å в монодисперсном образце на 14% за счет их укрупнения. В атмосфере кислорода при температурах <500°C спекание частиц платины незначительно. Повышение температуры до 600°C приводит к

резкому возрастанию процесса агломерации. Для низкопроцентных палладиевых катализаторов характерно усиление взаимодействия палладия-носитель. При этом крупные частицы палладия спекаются т.е. слабо связаны с носителем, а мелкие восстанавливаются [5].

Гораздо меньше известно о поведении палладиевых систем в кислородной атмосфере при повышении температуры предобработки. Подобные данные для катализаторов, нанесенных на столбчатый монтмориллонит, отсутствуют. Электронномикроскопический снимок на рис. 4 соответствует катализатору Pd/Al-ММ, прошедшему термообработку в воздушной среде при 600 и 700°C и далее восстановленному при 450°C.



**Рис. 4.** Электронномикроскопический снимок Pd на Al-ММ катализаторе прошедшему термообработку в воздушной среде при 600°C (а) и 700°C (б) и восстановленному при 450°C:  
а – Pd/Al-ММ T<sub>опр</sub> = 600°C; б – Pd/Al-ММ T<sub>опр</sub> = 700°C

Если при  $T_{\text{обр}} = 600^\circ\text{C}$  частицы Pd четко фиксируются и возможно определить их размеры (от 50–60 до  $100 \text{ \AA}$ ), то отдельных металлических частиц Pd при  $T_{\text{обр}} = 700^\circ\text{C}$  не наблюдается. Рыхлые полупрозрачные частицы являются, по видимому продуктами взаимодействия металла с фазами носителя, скорее всего с внедренным в межслоевое пространство ММ оксидом алюминия. Кристаллическая структура катализаторов при повышении температуры обработки в атмосфере кислорода согласно данным РФА остается неизменной.

**Заключение.** На основании проведенного исследования можно сделать следующие основные выводы. Pt- и Pd-на пилларированной глине катализаторы могут быть с успехом использованы в изомеризации n-гексана. Нанесение металлов на столбчатый монтмориллонит способствует повышению термостабильности контактов в условиях обработки в водородной среде. При прокаливании образцов на воздухе наблюдается эффект сильного взаимодействия металла с носителем. Конверсия растет за счет возрастания доли крекинга в гидроконверсии n-гексана.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Закарина Н.А., Закумбаева Г.Д. Высокодисперсные металлические катализаторы. Алма-Ата: Наука, 1987. 168 с.
2. Закарина Н.А., Акурпекова А.К., Волкова Л.Д., Григорьева В.П., Шаповалов А.А. // Известия НАН РК. Сер. хим. 2005. № 6. С. 1-7.
3. Степанов В.Г., Пословина Л.П., Малоземов Ю.В. и др. // Нефтехимия. 2002. Т. 42, № 6. С. 441-450.
4. Закарина Н.А., Аутанов А.М. // Известия НАН РК. Сер. хим. 2006. № 1. С. 41-44.
5. Baker R.T.K., Prestidge E.B., Me Vicker L.B. // J. Catal. 1984. 89. № 2. P. 422-432.

## Резюме

Бағаналы алюминий монтмориллонитіне қондырылған нанодисперсті Pt-, Pd-катализаторлары синтезделді және олардың n-гексанның гидроизомеризация реакциясында активтілігі, дисперсті байланыстың қасиетіне алдын ала термоөңдеудің әсері анықталды. Үлгілердің құрылыстық қасиеті электрондық микроскопия әдісімен зерттелінді.

## Summary

Nanosized Pt- and Pd-catalysts on Al pillared montmorillonite were synthesized. The activity of n-hexane hydroisomerization reaction and influence of preliminary thermo treatment on properties of dispersional contacts were determined. Structural features of samples were studied by the method of TEM.

*Институт органического катализа  
и электрохимии им. Д. В. Сокольского,  
г. Алматы*

*Поступила 2.07.07г.*