

А. У. ЖАХАНОВ, Н. А. ЗАКАРИНА, Г. В. АКУЛОВА

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ *n*-ГЕКСАНА НА Pd-СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТАХ

Синтезированы и исследованы каталитические свойства силикоалюмофосфатов SAPO-5 и SAPO-11, модифицированных металлами VII и VIII групп в процессе гидроизомеризации *n*-гексана.

Изомеризация *n*-алканов протекает на твердых кислотных катализаторах и используется как для производства высокооктановых компонентов топлива, так и для получения смазочных масел с высоким числом индекса вязкости [1]. Для этого нужны бифункциональные катализаторы, содержащие металлические активные центры для процесса гидрирования – дегидрирования и кислотные центры для скелетной изомеризации. Присутствие кислотных центров и селективное поведение цеолитов инициировали большой интерес к созданию новых материалов, таких, как силикоалюмофосфаты для гидроизомеризации парафиновых углеводородов. Соединение кремния с фосфором и алюминием в решетке с образованием микропористой кристалли-

ческой решетки оксидов привело в 1984 г. к синтезу силикоалюмофосфатов (SAPO) [2]. Для различных структурных типов относительные количества кремния, алюминия и фосфора в решетке могут варьироваться таким образом, что становится возможным постепенный переход от решетки, основанной на фосфате, к решетке, основанной на силикате.

В настоящей работе исследована каталитическая активность бифункциональных Pd-катализаторов с добавками в процессе гидроизомеризации *n*-гексана новых мезопористых материалов металло-силикоалюмофосфатов (SAPO) с различным соотношением $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$, которые относятся к молекулярным ситам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы были исследованы в процессе изомеризации *n*-гексана на импульсной установке в интервале температур 250–400 °C под давлением 0,12 МПа, навеска катализатора 0,2 г, количество вводимого гексана 1 мкл. Продукты анализировали методом газожидкостной хроматографии. Удельную поверхность и распределение пор по размерам определяли по низкотемпературной адсорбции азота методом БЭТ.

Силикоалюмофосфаты в количестве 15% смешивали с активированным клиноптиолитом Чанкайского месторождения (Ч). Металлы вводили в матрицу методом пропитки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из факторов, определяющих активность бифункциональных катализаторов в процессе изомеризации, является присутствие металла, который выполняет гидрирующе-дегидрирующую функцию. В качестве такого активного компонента были использованы металлы VIII и VII групп периодической системы. На рис. 1 представлена зависимость степени превращения *n*-гексана от температуры для катализаторов Pd/SAPO-5, Co-SAPO-5 и Mn-SAPO-5. Как видно, на катализаторе Pd/SAPO-5 конверсия *n*-гексана растет с повышением температуры сначала медленно, а затем более интенсивно, достигает постоянного значения при 350–400 °C и составляет 91,8% (кривая 1). На катализаторах Co-SAPO-5 и Mn-SAPO-5 (кривая 2 и 3) конверсия *n*-гексана увеличивается медленно, достигая при 400 °C 23% для Co-SAPO-5 и 17% для Mn-SAPO-5.

Изменение селективности по C₆-изомерам от температуры для катализаторов Pd/SAPO-5, Co-SAPO-5 и Mn-SAPO-5 представлено на рис. 2. Селективность по C₆-изомерам на Pd/SAPO-5 выше, чем на Co-SAPO-5 и Mn-SAPO-5, и с повышением температуры увеличивается, достигая максимального значения 75% при 300 °C, а затем резко падает до 4% при 400 °C. На Co-SAPO-5 и Mn-SAPO-5 при температурах 250, 300 °C *n*-гексан не претерпевает изменения, при 350 °C селективность по изогексанам достигает 30%, а затем падает.

Из полученных данных можно сделать вывод, что более высокая конверсия *n*-гексана и селективность по C₆-изомерам в присутствии Pd/SAPO-5 обусловлена благоприятным соотношением металлических и кислотных активных центров, обеспечи-

вающих протекание реакции изомеризации по общепринятыму карбоний-ионному механизму: образование карбоний-ионов, изомеризация на кислых центрах и гидрирование образующихся олефинов на металлических центрах.

Каталитическая активность SAPO-5 обусловлена SAPO-доменами, где атомы кремния определяют бренстедовскую кислотность. В процессе кристаллизации отрицательный заряд решетки обусловлен внедрением атомов кремния и уравновешивается катионами. Поэтому бренстедовские кислотные центры в SAPO-доменах изолированы друг от друга и гомогенно распределены [3,4].

Представляло интерес сопоставить свойства силикоалюмофосфатов, отличающихся структурными характеристиками (табл.1).

Таблица 1. Физико-химические характеристики SAPO-5 и SAPO-11

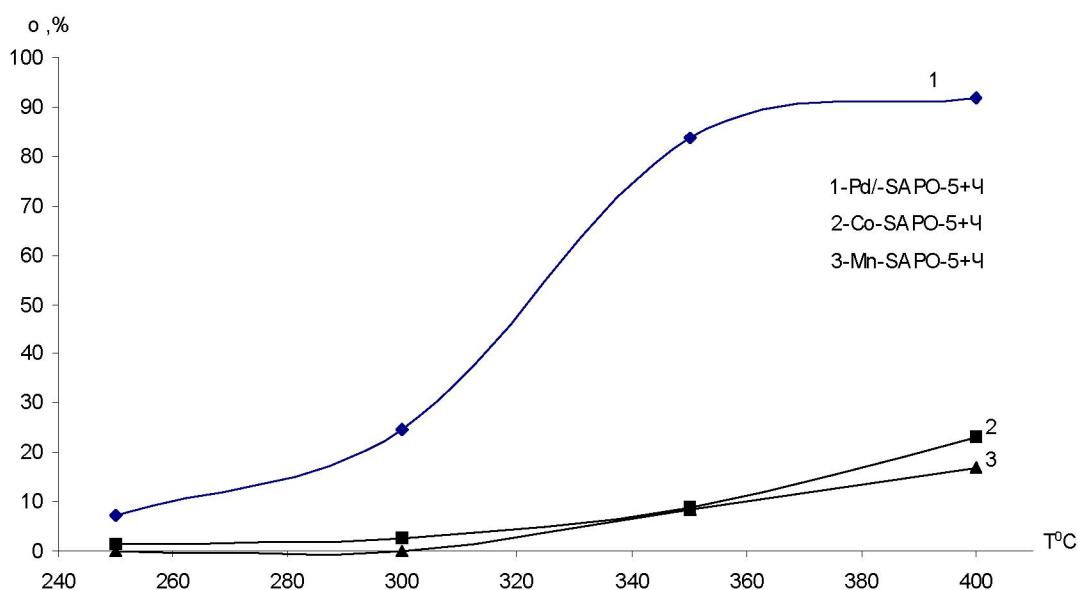
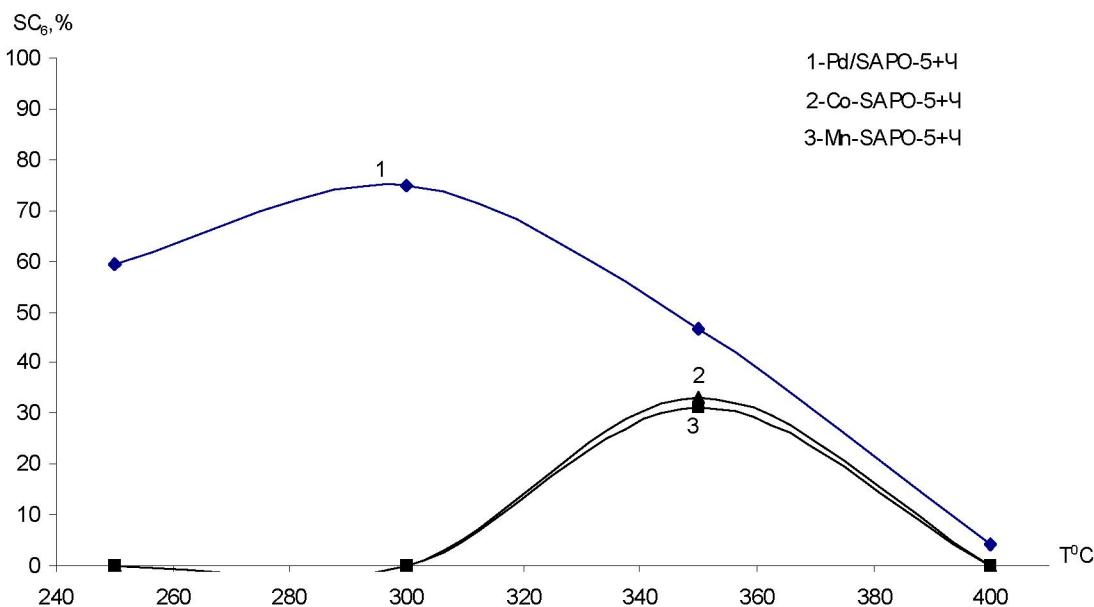
Состав катализатора	Площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Радиус пор, нм
SAPO-5	125,8	0,57	9,1
SAPO-11	96,3	0,28	5,8

Из табл. 1 видно, что объемы и размеры пор для SAPO-5 в 1,5–2 раза больше, чем для SAPO-11.

На рис. 3 представлена зависимость степени превращения *n*-гексана от температуры на катализаторах Pd/SAPO-5+Ч и Pd/SAPO-11+Ч. Из рис. 3 видно, что ход кривых для обоих катализаторов схож: и конверсия *n*-гексана растет с повышением температуры сначала медленно, а затем резко увеличивается и достигает постоянного значения при 350, 400 °C. Во всем интервале температур конверсия *n*-гексана на Pd/SAPO-11 примерно на 10% выше, чем на Pd/SAPO-5.

Изменение селективности по C₆-изомерам от температуры для катализаторов Pd/SAPO-5 и Pd/SAPO-11 представлено на рис. 4. При повышении температуры от 250 до 300 °C на обоих катализаторах селективность по C₆-изомерам растет, а при дальнейшем повышении температуры резко падает. Как видно из этого рисунка, в интервале температур 250–350 °C селективность по C₆-изомерам на Pd/SAPO-5 на 20–25% выше, чем на Pd/SAPO-11. Интересно отметить, что при 400 °C основным направлением реакции становится гидрокрекинг и в катализаторе не обнаружено C₆-изомеров.

Высокая селективность по C₆-изомерам для Pd/SAPO-5 обусловлена по-видимому структурны-

Рис. 1. Зависимость конверсии *n*-гексана от температурыРис. 2. Зависимость селективности по C_6 -изомерам от температуры

ми характеристиками катализатора (табл. 1). Большой объем и размер пор для катализаторов с SAPO-5 способствует адсорбции и активации крупных, разветвленных молекул углеводородов в порах, увеличивая выход изомеров.

В результате гидроконверсии *n*-гексана на Pd+SAPO-катализаторах образуются 2- и 3-метилпентаны, 2,2- и 2,3-диметилбутаны, а также газообразные C_1-C_5 -углеводороды (табл. 2).

Одним из основных факторов, определяющих эффективность процесса изомеризации, является температура проведения процесса. В табл. 2 пред-

ставлены экспериментальные данные по выходу продуктов реакции при температурах от 250 до 400 °C для катализаторов Pd/SAPO-5 и Pd/SAPO-11.

Из табл. 2 видно, что при 250 °C выход продуктов реакции не превышает 7,4 и 10,3% для Pd/SAPO-5 и Pd/SAPO-11 соответственно. Количество 2- и 3-метилпентанов составляет 3,2 и 3,0%, а 2,2-диметилбутан обнаружен только на более крупнопористом Pd/SAPO-5 – 1,2%. Количество газообразных C_1-C_4 -углеводородов растет с 3,0% на Pd/SAPO-5 до 7,6% на Pd/SAPO-11.

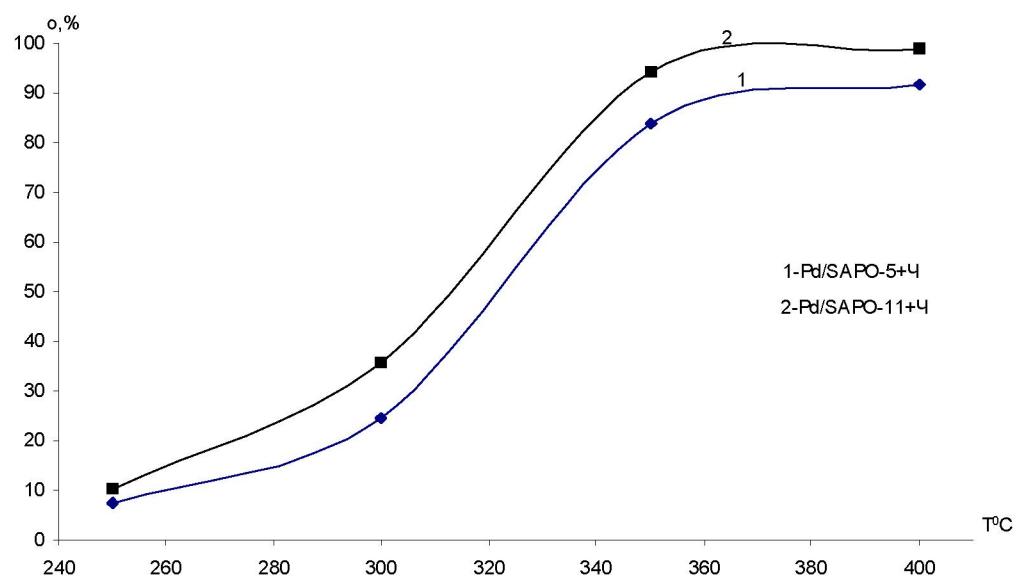


Рис. 3. Зависимость конверсии *n*-гексана от температуры на Pd/SAPO+Ч-катализаторах

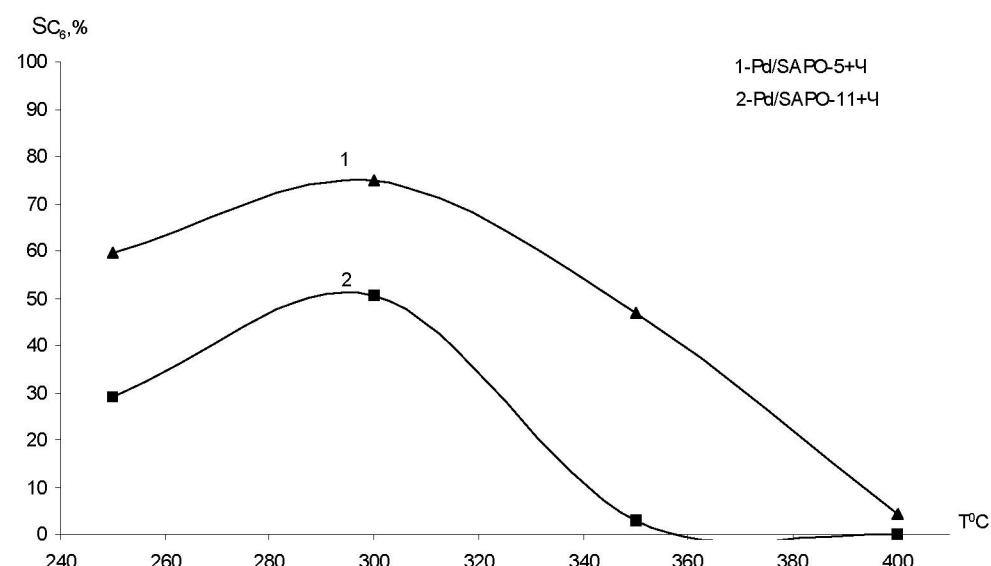
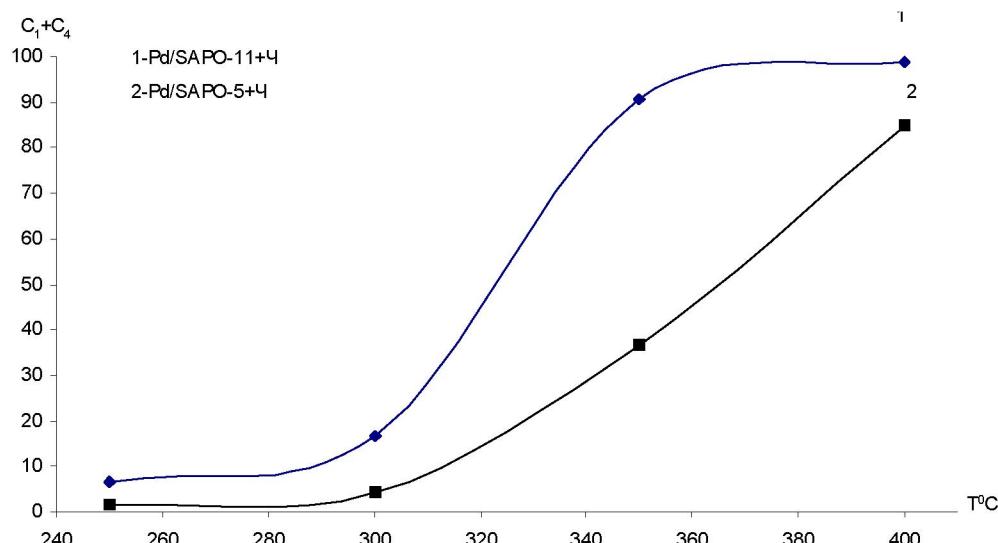


Рис. 4. Зависимость селективности по C₆-изомерам от температуры на Pd/SAPO+Ч катализаторах

Таблица 2. Выход продуктов реакции изомеризации *n*-гексана на Pd/SAPO-катализаторах в зависимости от температуры

Состав катализатора	Pd/SAPO-5, при T, °C				Pd/SAPO-11, при T, °C			
	250	300	350	400	250	300	350	400
Метан	1,2	1,9	12,8	45,9	0,9	13,9	88	98
Этан	0,1	1,2	12,8	36,3	1,3	0,9	0,9	0,6
Пропан	0,2	0,8	9,3	0,9	1,2	1,3	1,2	0,2
Бутан	0,1	0,2	1,8	1,7	3,4	0,6	0,5	0
Изопентан	0	0	3,4	0	0,3	0,4	0	0
Неопентан	0	0	0	2,3	0	0	0,5	0
Пентан	1,4	2,1	4,2	0,8	0,2	0,5	0,3	0
2,2-Диметилбутан	1,2	0	6,2	0	0	0,4	0,2	0
2,3-Диметилбутан	0	1,7	0	0	0	0,6	0	0
2-Метилпентан	1,6	10	19,3	1,9	2,3	10	1,6	0,05
3-Метилпентан	1,6	6,7	13,8	2	0,7	7	1	0
Гексан	92,6	75,4	16,2	8,2	89,7	64,4	5,8	1,1

Рис. 5. Зависимость суммы $C_1 + C_4$ углеводородов от температуры

С повышением температуры выход C_6 -изомеров растет, максимальный выход для катализатора Pd/SAPO-5 наблюдается при 350 °C и составляет 39,3%. При 300 °C выход C_6 -изомеров на этом катализаторе не превышает 18,4%. На катализаторе Pd/SAPO-11 выход C_6 -изомеров при 350 °C незначительный – 2,8%, а максимальный выход наблюдается при 300 °C и составляет 18%. Оптимальная температура реакции изомеризации n -гексана для Pd/SAPO-5 – 350 °C, для Pd/SAPO-11 – 300 °C.

При 400 °C на Pd/SAPO-5 и Pd/SAPO-11 в продуктах в основном содержатся газы $C_1 - C_4$ углеводороды (рис. 5). Из рис. 5 видно, что содержание суммы $\Sigma C_1 - C_4$ -углеводородов низкое для Pd/SAPO-5 и растет с повышением температуры. При 400 °C количество $C_1 - C_4$ -углеводородов составляет для Pd/SAPO-5 85%, а для Pd/SAPO-11 – 99% (рис. 5). Необходимо отметить, что во всем интервале температур количество газообразных углеводородов выше на Pd/SAPO-11 по сравнению с Pd/SAPO-5. Основное направление реакции превращения n -гексана при 400 °C – гидрокрекинг.

Таким образом, при сопоставлении свойств Pd-катализаторов с использованием SAPO-5 и SAPO-11 можно видеть, что по изомеризующей активности Pd/SAPO-5 намного превосходит Pd/SAPO-11, в то время как гидрокрекирующая активность выше для Pd/SAPO-11, что, вероятно, связано со структурными свойствами SAPO-5 и SAPO-11 (табл. 2, рис. 5). Как видно из табл. 1, размер и объем пор гораздо ниже у SAPO-11, чем у SAPO-5. Кроме того, эти силикоалюмофосфаты различаются и по силе кислотных центров, что требует дальнейшего исследования.

Из изложенного можно сделать следующие выводы:

- Показано, что Pd/SAPO-5-катализатор проявляет высокую активность в процессе гидроконверсии n -гексана. Конверсия n -гексана при 350 °C составляет 83,8% при селективности по C_6 -изомерам 47%.
- Найдена корреляция между степенью конверсии, селективностью и распределением пор по размерам для Pd-катализаторов с SAPO-5 и SAPO-11.
- Установлено, что оптимальная температура реакции изомеризации на катализаторах Pd/SAPO-5 350 °C, а на Pd/SAPO-11 300 °C.
- Основным направлением реакции превращения n -гексана при 400 °C на Pd/SAPO-катализаторах становится гидрокрекинг n -гексана.

ЛИТЕРАТУРА

- Martens J.A., Jacobs P.A. // Surf. Sci. and Catal. 1994. V. 85.
- Wilson S.T., Lok B.M., Messina C.A., Cannan T.R. and Flanigen E.M. // J. Am Chem. Soc. 1982. V.104. P.1146.
- Lok, Messina C.A., Cannan T.R., Flanigen E.M., Patton R.L. and Wilson S.T. // J. Am Chem. Soc. 1984. V.106. P.6092.
- Murthy S.R., Kulkarni S.J., Khaja Masthan. // Microporous and Mesoporous Materials. 2001. V.43. P.201-209.

5. Дж. Рабо. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. 1980. Т. 1. 512 с.

Резюме

VII және VIII топ металдарымен модифицирленген n -гексанның гидроизомеризация үрдісіндегі SAPO-5 және SAPO-11 силикоалюмофосфаттарының каталияттік қасиеттері синтезделіп зерттелді.

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

Поступила 11.04.2006 г.