

Г. Д. ЗАКУМБАЕВА, А. Р. БРОДСКИЙ, А. К. ЖУМАБЕКОВА,
А. Д. ГАЗИЗОВА, В. И. ЯСКЕВИЧ, Л. В. КОМАШКО

ВЛИЯНИЕ МОЛИБДЕНА НА СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗО-ПЛАТИНОВЫХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Комплексом различных методов изучены структура и каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов КТЖ-17 и КТЖ-18. Показано влияние молибдена, вводимого в состав катализаторов гидроочистки от серы, на направление превращения *n*-октана. Изменение свойств катализаторов связано с образованием небольших агрегатов MoO_2 и наноразмерных фаз, содержащих Pt, Mo, Fe. Введение молибдена усиливает гидрокрекинг *n*-октана по $>\text{C}-\text{C}<$ -связи.

Катализаторы гидропереработки нефтепродуктов в своем составе содержат молибден или вольфрам, которые участвуют в процессах гидроочистки от серы и азота [1–4].

В работах [1,2] рассмотрены свойства цеолитсодержащего катализатора, содержащего никель и молибден, в процессах переработки прямогонного бензина и дизельных фракций нефти. Показано, что глубина очистки от серы прямогонного бензина растет с температурой от 34,4% (320 °С) до 92,2% (400 °С). При гидропереработке при 380 °С ($P=2\text{ МПа}$) содержание серы снижается от 0,16 до 0,031%. Наночастицы NiMo и CoMo, локализованные на концах углеродных нановолокон, проявляют вы-

сокую активность в реакции гидрогенолиза тио-
| $\Sigma \diamond$ | \square 300 °С ($P=2\text{ МПа}$). Их активность сопоставима с активностью сульфидного катализатора NiMo/Сибунит [3]. Вопрос о роли молибдена в реакциях превращения *n*-алканов и других углеводородов, входящих в состав нефтяного сырья, мало изучен.

Целью работы является выяснение влияния молибдена на состав и структуру цеолитсодержащих Fe-Pt/ Al_2O_3 -катализаторов, а также определение его роли в процессе превращения *n*-октана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор КТЖ-17 готовили пропиткой смеси $\text{Al}(\text{OH})_3+\text{HZSM}$ водными растворами со-

лей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др. Катализатор КТЖ-18 содержит все перечисленные предшественники, кроме соли молибдена. Влажные образцы формовали в виде таблеток размером 100×250 °С (5 ч) и прокачивали при 500 °С (5 ч). Катализаторы исследовали физико-химическими методами (ЭМ, РФА, БЭТ, ИКС, ЯГРС и др.).

В качестве модельного алкана был использован *n*-октан, превращение которого на синтезированных катализаторах изучено при 2 МПа, отношении $\text{H}_2/\text{сырье} = 200$, объемной скорости подачи сырья 5 ч⁻¹ и варьировании температуры от 300 до 400 °С. Состав продуктов реакции анализировали на хроматографе «Chrom-4» с колонкой из нержавеющей стали, заполненной γ -оксидом алюминия фирмы «Supelco» (газ-носитель – аргон).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поверхность синтезированных катализаторов, измеренная по методу БЭТ, составляет 192,5 м²/г (КТЖ-17) и 222,7 м²/г (КТЖ-18), суммарный объем пор соответственно равен 316,4 и 304,7 мл/г.

Электронно-микроскопическим методом (увеличение 120 000) в катализаторе КТЖ-17 обнаружены большие скопления рыхлых частиц размером 80–100 Å, микродифракция которых показывает образование фаз $\beta\text{-Pt}_3\text{Mo}$ (ICPDS, 17-719).

На рис.1 представлено обширное скопление рыхлых частиц размером 80–100 Å фазы $\beta\text{-Pt}_3\text{Mo}$

(а) и плотный агрегат из дисперсных частиц размером 50–60 Å (б). Согласно данным микродифракции частицы имеют близкие наборы межплоскостных расстояний, соответствующие нескольким фазам Pt-Fe: PtFe – tetraferroplatinum (ICPDS, 26-1139); (Pt, Fe) – platinum, ferroan (ICPDS, 29-717, 29-718); Pt₃Fe – isoferroplatinum (ICPDS, 29-716). В КТЖ-18 наблюдаются скопления крупных кристаллов Pt с признаками огранки на гладкой поверхности цеолитного компонента носителя (рис.1, в).

Кроме того, в КТЖ-17 присутствуют небольшие агрегаты частиц ($d = 100\text{--}300 \text{ \AA}$) с признаками прямоугольного мотива огранки. Микродифракционная картина представлена симметричными рефлексами и может быть отнесена к фазе MoO_2 (ICPDS, 32-671).

С помощью мессбауэровской спектроскопии был изучен генезис катализаторов. Изомерные сдвиги (IS) приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$.

Спектры исходных систем (КТЖ-17, КТЖ-18) представляют собой суперпозицию двух дублетов, отвечающих высокоспиновым состояниям Fe_1^{3+} и Fe_2^{3+} . Эти состояния в обеих системах имеют близкие изомерные сдвиги (~0,30–0,31 мм/с), но отличаются величинами квадрупольных расщеплений (QS). Система КТЖ-17: для Fe_1^{3+} QS равно ~1,40 мм/с, для Fe_2^{3+} ~0,85 мм/с, система КТЖ-18: для Fe_1^{3+} QS ~1,59 мм/с, для Fe_2^{3+} ~0,95 мм/с. Формы с большим квадрупольным расщеплением могут быть отнесены к ионам железа, расположенным ближе к поверхности носителя. Соотношение $\text{Fe}_1^{3+}/\text{Fe}_2^{3+} \sim 2/3$. Посколь-

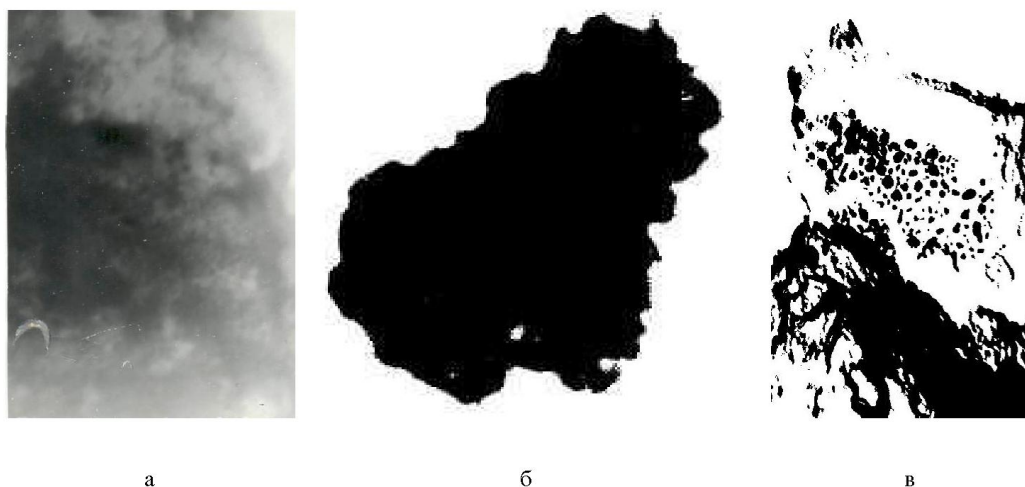


Рис.1. КТЖ-17. а – обширное скопление рыхлых частиц размером 80–100 Å фазы $\beta\text{-Pt}_3\text{Mo}$; б – плотный агрегат из дисперсных частиц 50–60 Å фаз Pt-Fe, КТЖ-18; в – скопление крупных (более 200 Å) кристаллов Pt с признаками огранки на поверхности цеолитной компоненты носителя

ку ширина линий, отвечающая этим состояниям велика (0,6–0,8 мм/с), можно полагать, что эти формы представляют собой набор близких состояний с примерно одинаковым изомерным сдвигом и несколько отличающимися квадрупольными расщеплениями из-за различий в окружении железа.

На воздухе с ростом температуры происходит доплеровское уменьшение величины изомерного сдвига, квадрупольное расщепление в КТЖ-17 не меняется, а в КТЖ-18 возрастает до ~ 1,70–1,74 мм/с.

Замена атмосферы воздуха (аргона) на водород при 100 °С к восстановлению железа. При этой температуре в системе содержится до 3% Fe²⁺, в КТЖ-18 форм Fe²⁺ не наблюдается. Повышение температуры активизирует процесс восстановления железа. При 200 °С в КТЖ-17 присутствует уже ~27% Fe²⁺, а в КТЖ-18 ~ 18%, и оно находится в двух состояниях, по-видимому, отвечающих двум состояниям исходных форм Fe³⁺.

При 400 °С в системах остается только одна форма Fe³⁺, видимо, более глубоко расположенная, и две формы Fe²⁺. При 500 °С по спектрам систем можно установить присутствие только этих двух форм Fe²⁺.

Понижение температуры в водородной атмосфере вплоть до 100 °С не приводит к появлению новых форм железа в спектрах систем. Однако обращает на себя внимание перераспределение интенсивностей сигналов от форм Fe²⁺. С понижением температуры интенсивность сигнала форм с большим квадрупольным расщеплением растет, что можно связать либо с сильной температурной зависимостью вероятности эффекта для этих форм (из-за сравнительно слабого взаимодействия форм Fe²⁺ с носителем, поскольку предполагается, что именно они расположены ближе к поверхности), либо с увеличением их относительного содержания за счет миграционных процессов, что менее вероятно.

При 20 °С в КТЖ-17 кроме форм Fe²⁺ появляется еще одна форма железа с относительным содержанием ~ 16% и мессбауэровскими параметрами IS ~0,33 мм/с и QS ~1,13 мм/с, аналогичными тем, которые наблюдались в работах [5–8] для фаз (кластеров) Fe-Pt, Fe-Pd, Fe-Rh, расположенных в приповерхностных слоях носителя. В КТЖ-18 подобной формы железа не отмечается.

После замены атмосферы водорода на воздух при 20 °С КТЖ-17 содержит две формы Fe³⁺ и две формы Fe²⁺, фаза Fe-Pt пропадает.

Спектр системы КТЖ-17, прокаленной при 500 °С на воздухе в течение часа и снятый при 293 К, представляет собой суперпозицию двух дуплетов, соответствующих двум состояниям Fe³⁺, аналогично тому, как это наблюдалось для исходного состояния системы. В системе КТЖ-18, обработанной в тех же условиях, кроме упомянутых состояний Fe³⁺ остается до 11% Fe²⁺. Необходимо отметить, что наблюдаемые значения квадрупольных расщеплений форм Fe³⁺ существенно больше, чем для исходных состояний обеих систем, до начала цикла восстановления.

После прокаливания систем на воздухе при 500 °С при температуре 20 °С в них подавался водород. При этом в КТЖ-17 происходило частичное восстановление и помимо форм Fe³⁺ наблюдалось ~19% Fe²⁺. В работах [5–8] именно такое поведение систем, т.е. способность к восстановлению при комнатной температуре, считалось неоспоримым доказательством присутствия в них фаз (кластеров) Fe-Pt, Fe-Pd, Fe-Rh. Обращает на себя внимание очень хорошее количественное соответствие относительного содержания фазы Fe-Pt при 20 °С после снижения температуры с 500 °С в атмосфере водорода и относительного содержания фазы Fe-Pt после восстановления водородом при комнатной температуре системы, прокаленной на воздухе при 773 К (19 и 16% соответственно).

После подачи водорода при 20 °С в систему КТЖ-18 ее состав не менялся. Однако при 200 °С восстановление наблюдалось, и система содержала до 18% Fe²⁺. При 200 °С форм Fe²⁺ было уже более 60%, тогда как при восстановлении исходного состояния КТЖ-18 было обнаружено только ~ 18%.

Сопоставляя системы КТЖ-17 и КТЖ-18, можно заключить, что присутствие Mo в КТЖ-17 способствует образованию приповерхностных платиносодержащих фаз как с железом, так и с молибденом. Напротив, в КТЖ-18 такие фазы не наблюдаются. Однако, поскольку при повторной подаче водорода восстановительные процессы в КТЖ-18 существенно облегчаются, а мессбауэровские параметры образующихся форм Fe²⁺ близки к параметрам соответствующих форм системы КТЖ-17, обработанной в аналогичных условиях (табл. 1), можно заключить, что в КТЖ-

18 также возможно образование фаз Fe-Pt, но более глубоко локализованных, например в пустотах композитного носителя.

В пользу такого рода представлений в определенной степени свидетельствуют данные исследования поверхности, из которых следует, что поверхность КТЖ-17 существенно меньше поверхности КТЖ-18, возможно, именно из-за ее частичного заполнения поверхностными фазами Pt-Fe и Pt-Mo. Между тем суммарный объем пор

в КТЖ-18 меньше, чем в КТЖ-17, что может быть связано с локализацией фаз Fe-Pt именно в порах композитного носителя.

Каталитические свойства КТЖ-17 и КТЖ-18 были исследованы в реакции превращения *n*-октана. На рис. 3 представлены данные о влиянии температуры на конверсию *n*-октана, а также выход изоалканов C₅-C₈ и легких углеводородов C₁-C₄. Как видно из рис. 3 (кр. 1,2), конверсия *n*-октана в области температур 380–400 °С не за-

Таблица 1. Мессбауэровские параметры и относительное содержание форм Fe²⁺ в КТЖ-17 и КТЖ-18 после повторного восстановления водородом при 200 °С

Система	Fe ²⁺ ₁			Fe ²⁺ ₂		
	IS, мм/с	QS, мм/с	S, %	IS, мм/с	QS, мм/с	S, %
КТЖ-17	0,94	1,95	64	0,85	1,21	36
КТЖ-18	0,94	1,98	42	0,90	1,26	22

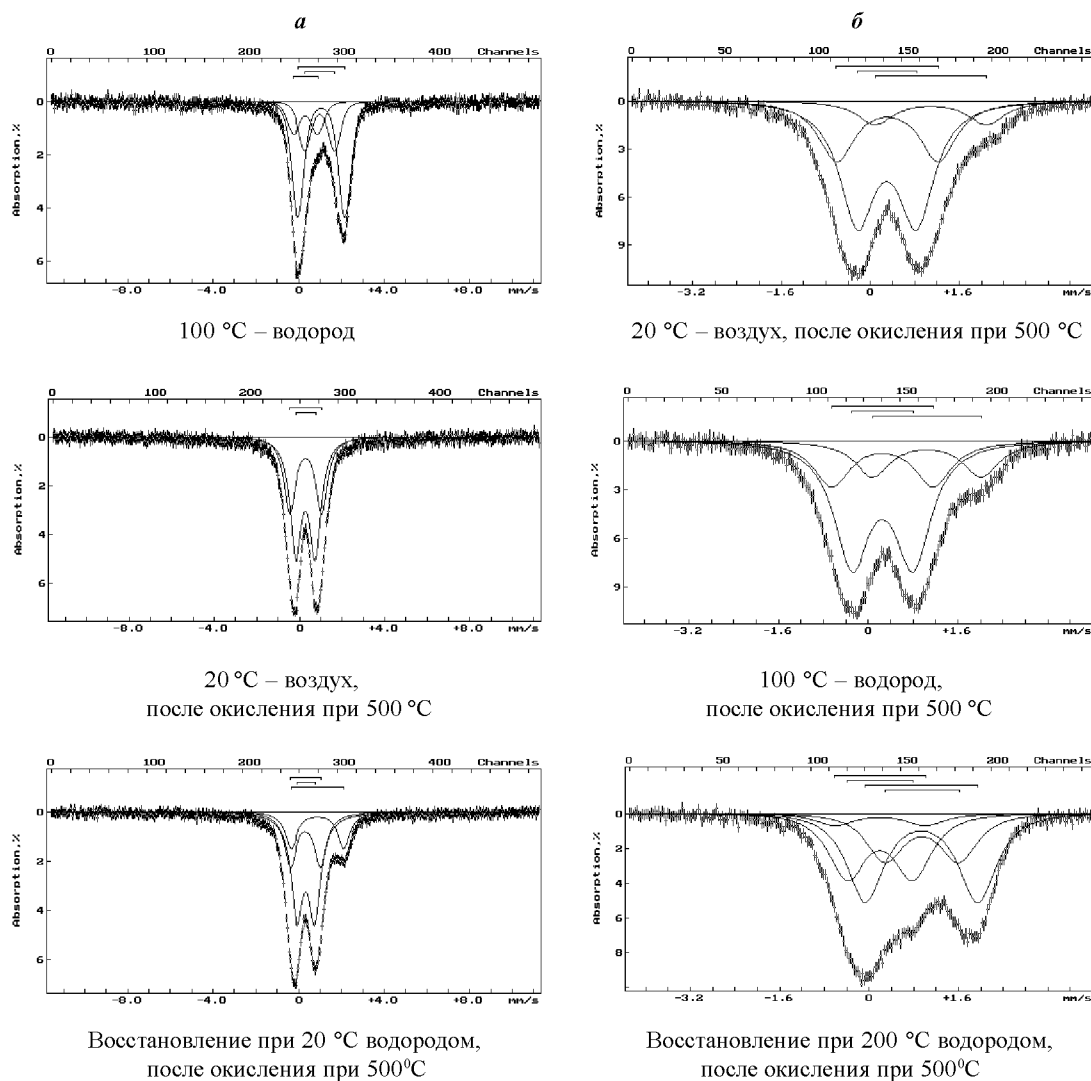


Рис. 2. Мессбауэровские спектры систем КТЖ-17 (а) и КТЖ-18 (б), полученные в различных условиях

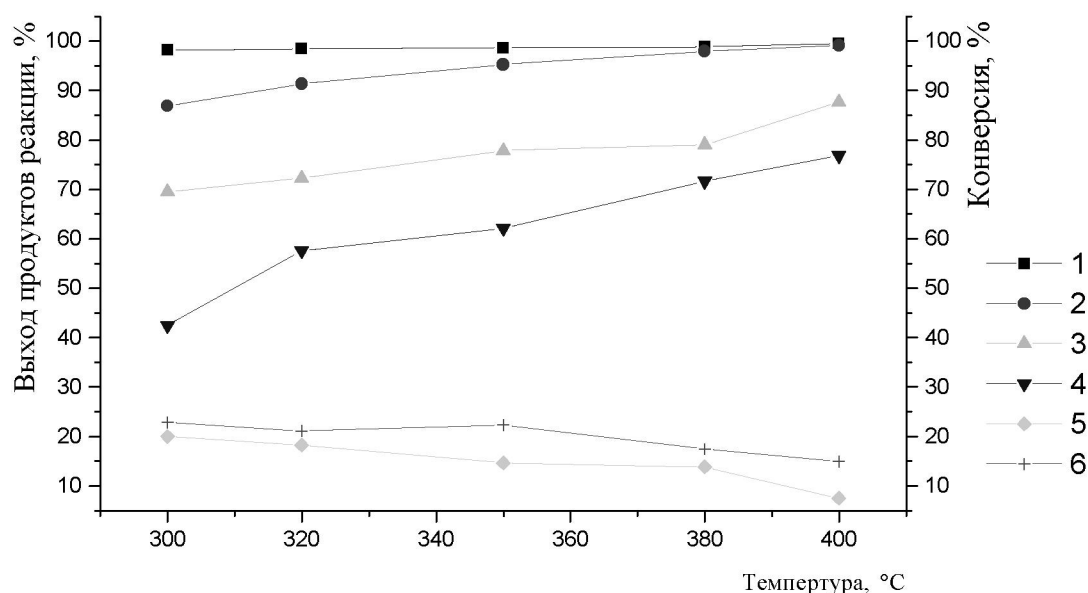


Рис.3. Влияние температуры на превращение *n*-октана на катализаторах КТЖ-17, КТЖ-18 ($P=2$ МПа, $V_{об}=5$ ч⁻¹, H_2 :сырье=200:1). 1,2 – конверсия *n*-октана на КТЖ-17 и КТЖ-18 соответственно; 3,4 – выход C₁-C₄-алканов; 5,6 – выход изоалканов C₅-C₈

висит от состава катализатора, но при более мягких условиях положительное влияние молибдена на активность катализатора КТЖ-17 ярко выражено: при 300 °C степень конверсии *n*-октана при переходе от катализатора КТЖ-17 к КТЖ-18 снижается от 98,2 до 86,9%. Выход легких C₁-C₄-углеводородов в этих условиях составляет 69,6% (КТЖ-17) и 42,5% (КТЖ-18). Процесс гидрокрекинга *n*-октана с образованием легких C₁-C₄-алканов на КТЖ-18 (см. рис. 3, кр. 4), не содержащем добавки молибдена, протекает в существенно меньшей степени в интервале 300–400 °C. Хроматографически в легкой фракции обнаружены

C₁-C₄-алканы, а также этилен, пропилен и изобутан.

Присутствие молибдена в катализаторе (см. рис. 3, кр. 5) снижает выход изоалканов C₅-C₈ по сравнению с катализатором КТЖ-18. В оптимальных условиях (300 °C, $P = 2$ МПа, $V_{об} = 5$ ч⁻¹) выход изоалканов C₅-C₈ при переходе от катализатора КТЖ-17 к КТЖ-18 возрастает от 20,1 до 22,9%. Эта закономерность прослеживается во всем изученном температурном интервале (см. рис. 3, кр. 5, 6). Присутствие олефинов C₂-C₃ в продуктах реакции позволяет сделать вывод об их участии в процессах алкилирования изо-

Таблица 2. Влияние природы катализатора на состав продуктов реакции гидропревращения *n*-октана ($P = 2$ МПа, $V_{об} = 5$ ч⁻¹, отношение H_2 /сырье = 200)

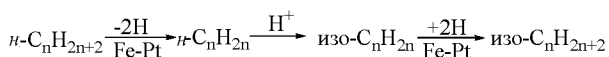
Выход продуктов, %	Температура процесса, °C					Катализатор
	300	320	350	380	400	
Конверсия	98,2	98,5	98,7	98,9	99,5	КТЖ-17
Σ изоалканов C ₅ -C ₈	20,1	18,3	14,7	13,9	7,6	
Σ C ₁ -C ₄	69,6	72,3	77,9	79,1	87,7	
Σ <i>n</i> -алканов C ₅ -C ₇	8,1	7,6	5,2	4,5	3,4	
Σ ароматических углеводородов	0,4	0,3	0,9	1,4	0,8	
Исходный <i>n</i> -октан	1,8	1,5	1,3	1,1	0,5	
Конверсия	86,9	91,4	95,3	98,0	99,2	КТЖ-18
Σ изоалканов C ₅ -C ₈	22,9	21,2	22,4	17,5	15,0	
Σ C ₁ -C ₄	42,5	57,6	62,2	71,7	76,9	
Σ <i>n</i> -алканов C ₅ -C ₇	21,5	12,6	10,5	8,0	6,5	
Σ ароматических углеводородов	-	-	0,2	0,8	0,8	
Исходный <i>n</i> -октан	13,1	8,6	4,7	2,0	0,8	

алканов и бензола. В последнем случае наряду с бензолом среди ароматических углеводородов определены толуол и ксилолы.

В табл. 2 приведены результаты исследования влияния природы катализатора на конверсию *n*-октана и состав продуктов реакции. Как видно, процесс превращения *n*-октана идет одновременно и последовательно по нескольким направлениям: гидрокрекинг, изомеризация, алкилирование, дегидроциклизация с образованием ароматических углеводородов. Сравнительный анализ выхода ароматических углеводородов при конверсии *n*-октана на двух катализаторах показывает, что в отсутствие молибдена (КТЖ-18) дегидроциклизация начинает протекать только в области высоких температур (350–400 °С), тогда как на КТЖ-17 образование их прослеживается в широких пределах (300–400 °С).

Наблюдаемые различия в поведении катализаторов КТЖ-17 и КТЖ-18 связаны с влиянием молибдена. В одинаковых условиях структуры КТЖ-17 и КТЖ-18 существенно отличаются. Можно полагать, что в КТЖ-17 молибден отвечает не только за гидрокрекинг серосодержащих соединений, но и за разрыв связей >C-C< в *n*-алканах с образованием легких углеводородов с меньшим молекулярным весом.

Таким образом, исходя из полученных результатов можно определить механизм реакции. На кислотных центрах, содержащих в своем составе структуры молибдена, протекает гидрокрекинг *n*-октана с образованием C₁-C₄- и C₄-C₇-алканов. Присутствие олефинов C₂-C₃ и изоалканов можно связать с процессами дегидрирования, изомеризации *n*-октана и его фрагментов на Pt- и Fe-Pt-центрах. Легкие олефины участвуют в процессах алкилирования изоалканов и бензола. Непредельные поверхностные активированные структуры на платиносодержащих центрах гидрируются до *n*- и изоалканов. Механизм реакции гидро- дегидрирования и изомеризации можно представить в виде схемы [9]:



Образование изоалканов C₅-C₈ показывает, что дегидрирование, изомеризация и гидрирование протекают на активных центрах, представляющих собой Fe-Pt-кластеры, связанные со структурой цеолита. Глубокий гидрокрекинг в основном идет с участием активных центров, где локализованы структуры, связанные с молибденом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Закумбаева Г.Д., Газизова А.Д., Данилов А.В. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2005, №12. С.16-18.
2. Закумбаева Г.Д., Газизова А.Д., Данилов А.В. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2005. №6. С. 17-23.
3. Шалагина А.Е., Ушаков В.А., Чувилин А.Л., Старцев А.Н., Исмагилов З.Р. // Материалы конференции «Молекулярный дизайн в приготовлении и исследовании нанесенных катализаторов» Омск: РАН. 2005. С. 194-196.
4. Ищенко Е.В., Андрушкевич Т.В., Попова Г.Я., Плясова Л.М., Чесалов Ю.А. // Там же. С. 124-126.
5. Bartholomew C.H. and Boudart M. // J.Catal. 1973. V. 29, N2. P.278-291.
6. Garten R.L. Direct Evidence for Bimetallic Clusters // J. Catal. 1976. V.43, N 1. P.18-33.
7. Dezsi I., Nagy D.L., Eszterle M. and Guzzi L. Characterization of Silica Supported PtFe Catalysts by Mossbauer Spectroscopy // Reakt. Kinet. Catal. Lett. 1978. V. 8, N 3. P. 301-307.
8. Guzzi L. Structure and Catalytic Properties of Iron-Containing Bimetallic Catalysts // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1981. V. 23, N 3. P. 329-376.
9. Харламов В.В. Гидрирование и изомеризация углеводородов на цеолитных катализаторах // Нефтехимия. 1998. Т. 38, №6. С. 439-457.

Резюме

Өртүрлі әдістерді пайдалана отырып КТЖ-17 және КТЖ-18 цеолитті катализаторларының каталитикалық қасиеттері мен құрылымы зерттелді. Күкірттен гидротазалау катализаторларының құрамына енгізілген молибденнің әсері көрсетілген. Катализатор қасиетінің өзгеруі нанокұрылымды Fe₂-Mo, Fe-Pt кластерлерінің және аз мөлшерде MoO₂ агрегаттарының түзілуімен байланысты. Молибденді енгізу >C-C< байланыстары бойынша *n*-октан гидрокрекингін күшейтеді.

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

Поступила 28.02.2006 г.