

УДК 665.656.2:66.694

Н. А. ЗАКАРИНА, Г. В. АКУЛОВА, Л. В. КОМАШКО, А. А. ШАПОВАЛОВ

## СТРУКТУРНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА

Изучены структурные, адсорбционные и каталитические свойства модифицированного природного клиноптилолита Чанканайского месторождения. Показано, что в результате модифицирования  $Al^{3+}$  и  $Zr^{4+}$  увеличиваются удельная поверхность цеолита и объем пор. Исследовано влияние обменной формы цеолита и режимов температурной обработки на фазовый состав, удельную поверхность и распределение пор по размерам. Показано, что Pt-цеолитсодержащие катализаторы на промотированном клиноптилолите обладают высокой изомеризирующей способностью в реакции изомеризации *n*-гексана с образованием 2,2 и 2,3-диметилбутанов.

Известно, что природные глины широко применяются как кислотные катализаторы в реакциях превращения углеводородов, таких, как крекинг, гидрокрекинг, гидроизомеризация, диспропорционирование и др. Сами глины в исходном и активированном виде имеют низкую термическую стабильность, поэтому для повышения их термической стабильности используют метод введения в межслоевые пространства глин оксидов переходных металлов. Кроме повышения термостабильности модифицирование оксидами металлов способствует формированию новых пористых материалов с высокой удельной поверхностью и большим объемом микро- и мезопор, что открывает возможности создания новых каталитических систем для реакций превращения высокомолекулярных углеводородов, присутствующих в нефти

Наша цель – разработка методов модифицирования природного клиноптилолита в различной обменной форме одно- и двухкомпонентными ионными системами и определение текстурных характеристик модифицированного клиноптилолита физико-химическими методами, а также каталитических свойств Pt, нанесенной на модифицированный клиноптилолит в реакции изомеризации *n*-гексана.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали природную глину Чанканайского месторождения, состоящую на 65% из цеолита типа клиноптилолит (Кл) и 3–6% монтмориллонита (ММ) следующего минералогического состава: клиноптилолит  $(Na_6[AlO_2)_6(SiO_2)_{30}] \cdot 24H_2O$  – 67%; кварц и полевой шпат – 26%; глинистые минералы – 5%; доломит – 2,25%. Соотношение Si/Al = 4,64.

В основе модифицирования лежит реакция замещения обменных катионов исходного клиноптилолита на олигомерные гидроксокатионы Zr, Al или их бинарные композиции типа  $[Zr_4(OH)_{12}(H_2O)_{12}]^{4+}$  и  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ . Использовали как активированный клиноптилолит (H-форму), так и его Na- и Ca-формы. Для этого исходную глину переводили кислотной активацией в H-форму [1], а затем в Na- и Ca-формы ионным обменом по методике [2]. Водные дисперсии Na- и Ca-клиноптилолита обрабатывали раствором  $ZrOCl_2$ . Для внедрения бинарных металлоксидных композиций применяли сополимеры  $Al^{3+}$  и  $Zr^{4+}$  [2].

Рентгенофазовый анализ (РФА) модифицированного клиноптилолита проводили на дифрактометре Дрон-4.07 с  $Co K_{\alpha}$ -излучением и электронно-микроскопически (ЭМ-125К) методом реплик. Величину удельной поверхности, объем пор и распределение пор по радиусам исследовали методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота (Accusorb). Химический состав природного цеолита определяли методом эмиссионного спектрального анализа. Каталитические свойства изучали в реакции изомеризации *n*-гексана в лабораторной проточной установке при атмосферном давлении в интервале температур 250–400 °С. Продукты реакции анализировались методом газожидкостной хроматографии.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Введение  $Ca^{2+}$  методом ионного обмена в природный клиноптилолит увеличивает его поверхность в 2 раза с 6,2 до 12,4 м<sup>2</sup>/г, объем пор при этом повышается в 5,7 раза (табл. 1). Образец характеризуется микропористой структурой с радиусами пор 5, 10 Å и большим количеством

Таблица 1. Поверхностные характеристики катализаторов на основе природного клиноптилолита

Образец	$S_{уд.}$ , $M^2/г$	$V_{пор.}$ , $см^3/г$	$D_{пор.}$ , мм
Исходный клиноптилолит	6,2	0,015	0,0012
Са-клиноптилолит	12,4	0,086	0,0277
Zr/Са-клиноптилолит	46,4	0,057	0,0085
Al-Zr/Са-клиноптилолит	29,1	0,474	0,065
НСеY/Zr/Са-клиноптилолит	141,8	0,108	0,0030
Na-клиноптилолит	16,2	0,043	0,0106
Zr/Na-клиноптилолит (200 °С)	29,2	0,237	0,032
Zr/Na-клиноптилолит (300 °С)	27,6	0,145	0,021
Zr/Na-клиноптилолит (500 °С)	29,1	0,216	0,029

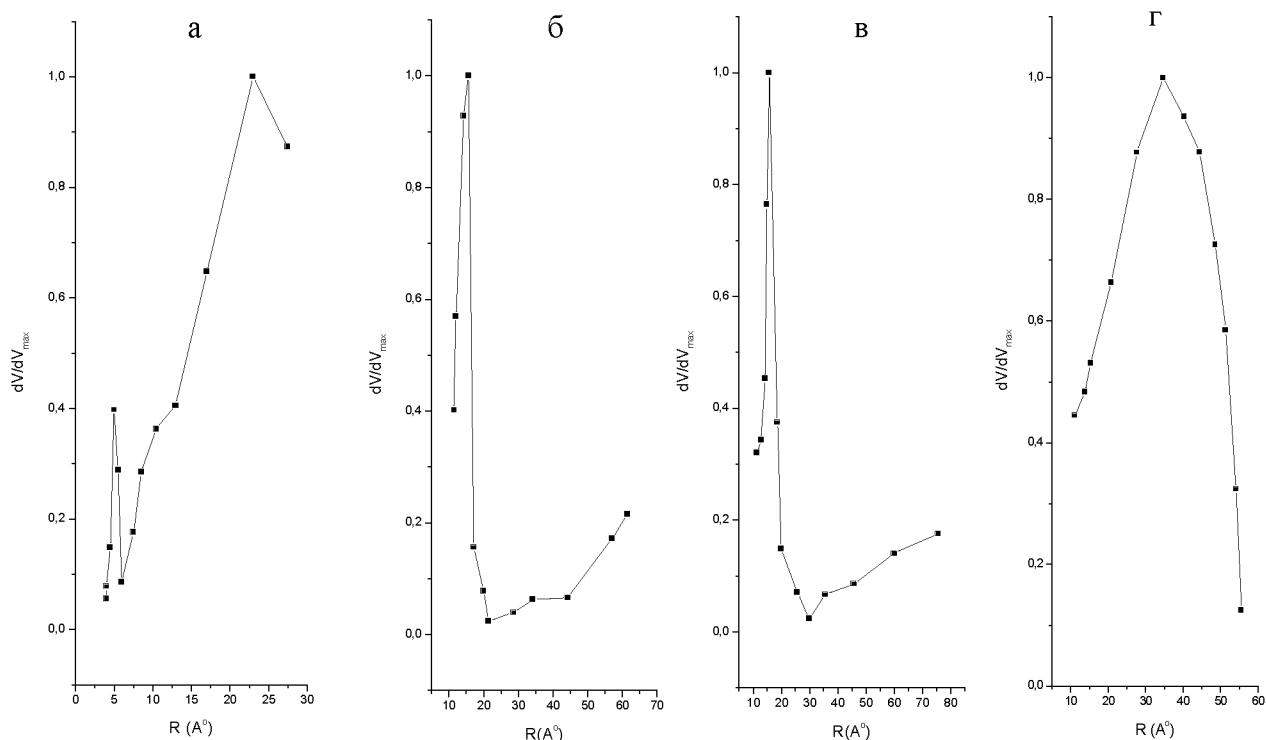


Рис. 1. Изменение пористой структуры Са-форм клиноптилолита в процессе модифицирования Zr и Al-Zr:  
 а – Са-Кл; б – Zr/Са-Кл; в – НСеY/Zr/Са-Кл; г – Al-Zr/Са-Кл

пор с радиусом  $\sim 23 \text{ \AA}$  (рис. 1, а). Модифицирование раствором  $ZrOCl_2$  Са-клиноптилолита приводит к формированию микропористой структуры с большим количеством пор до  $20 \text{ \AA}$ , содержание более крупных пор при этом уменьшается. Одновременно увеличивается удельная поверхность до  $46,4 \text{ м}^2/\text{г}$ . Введение бинарной композиции Al-Zr приводит к снижению удельной поверхности до  $29,1 \text{ м}^2/\text{г}$ , значительному росту объема пор и увеличению их радиусов до  $35\text{--}55 \text{ \AA}$  (см. табл. 1, рис. 1). При введении цеолита Y в замещенной форме (НСеY) в модифицированный Zr-Кл удельная поверхность растет до  $141,8 \text{ м}^2/\text{г}$  с одновременным увеличением объема пор в  $\sim 2$

раза. При этом распределение пор по размерам остается практически таким же, как и в образце без цеолита (рис. 1, б и в).

Изучено влияние режимов термообработки и концентрации модифицирующего металла на структурные, поверхностные и каталитические свойства природного клиноптилолита. Содержание  $Zr^{4+}$  варьировали от  $1,5$  до  $7,5 \text{ ммоль/г}$  глины, температуру прокали изменяли от  $200$  до  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . По данным рентгенофазового анализа увеличение температуры прокали и концентрации  $Zr^{4+}$  приводит к частичному разрушению структуры клиноптилолита и образованию рентгеноаморфной фазы.

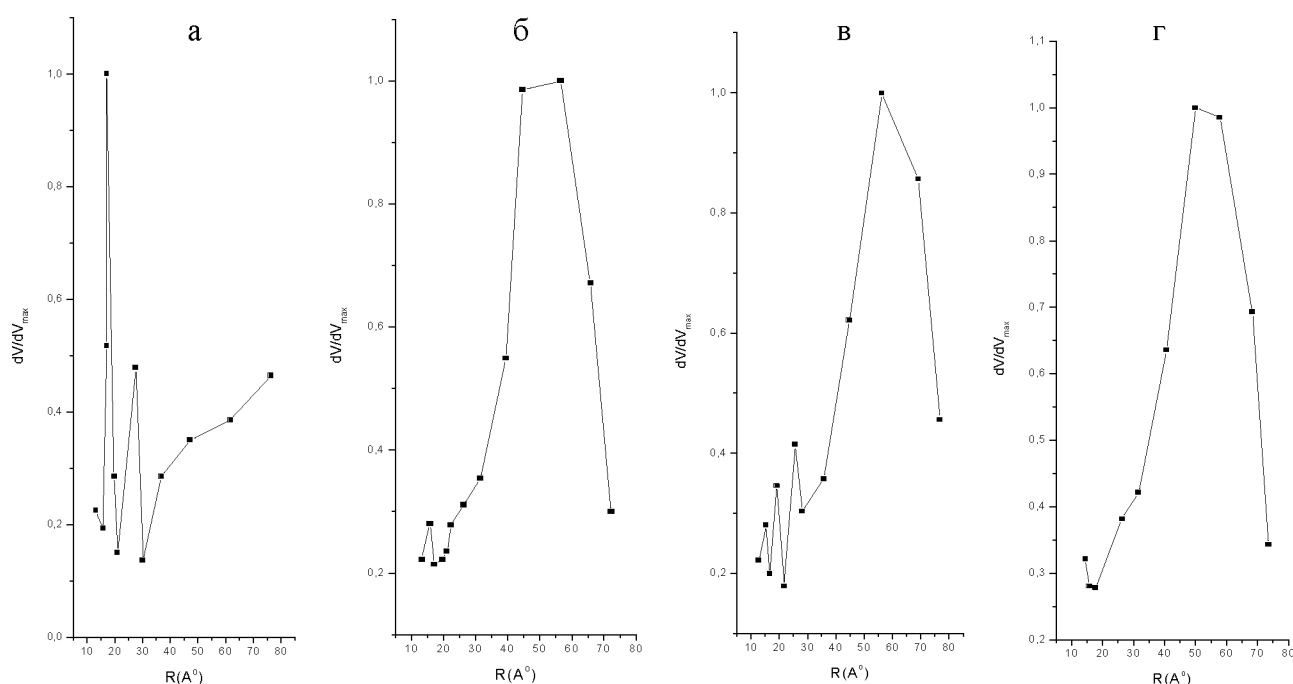


Рис. 2. Изменение пористой структуры Na-форм клиноптилолита в зависимости от температуры прокалики и модифицирования катионами Zr: а – Na-Кл; б – Zr/Na-Кл (200 °С); в – Zr/Na-Кл (300 °С); г – Zr/Na-Кл (500 °С)

Выявленные закономерности сохраняются и для модифицированной  $Zr^{4+}$  Na-формы клиноптилолита. Однако введение  $Na^+$  в состав клиноптилолита приводит к более сильному диспергированию и образованию трех групп пор с радиусами  $\delta$ : в основном – 15 Å, меньше – 25 Å и – 50–70 Å (рис. 2, а). Методом РФА показано, что с ростом температуры прокалики и при введении катионов  $Zr^{4+}$  также происходит разрушение структуры клиноптилолита в Na-форме. Пористая структура при этом претерпевает значительные изменения: происходит формирование мезопор с радиусами от 50 до 75 Å, удельная поверхность увеличивается до 29,2 м<sup>2</sup>/г (см. табл. 1, рис. 2). Суммарный объем пор при этом увеличивается в ~10–15 раз по сравнению с исходным Na-Кл.

Электронно-микроскопически показано, что при обработке Ca-формы клиноптилолита растворами  $ZrOCl_2$  на поверхности носителя формируются небольшие агрегаты из частиц  $ZrO_2$  (JCPDS, 24-1164) размером ~20 Å. Введение Al-Zr-композиции приводит к увеличению размеров частиц  $ZrO_2$  до 20–40 Å.

Нанесение Pt из  $H_2PtCl_6$  на Zr/Ca-Кл методом пропитки с последующей прокаликой (500 °С, воздух) и восстановлением (450 °С,  $H_2$ ) способствует агрегации частиц  $ZrO_2$ .

Электронная микроскопия цеолитсодержащих Pt-катализаторов, нанесенных на Zr/Ca-клиноптилолит, показала обширные плотные скопления частиц размером до 200–300 Å. Микродифракционная картина представлена кольцами и может быть отнесена к модификации  $ZrO_2$  (JCPDS, 24-1164) (рис. 3, б). Церий, входящий в состав HY, присутствует в двух модификациях  $CeO_2$  и  $Ce_6O_{11}$ , которые образуют агрегаты из частиц размером 40–50 Å (см. рис. 3, а). Pt находится в металлическом состоянии и образует преимущественно частицы размером 100–200 Å, также имеются в незначительном количестве частицы размером 80 Å (см. рис. 3, в).

Каталитические свойства образцов исследовались в реакции изомеризации *n*-гексана. Найдено, что Кл в Na-форме и модифицированный Zr/Na-Кл мало активны в реакции гидроконверсии *n*-гексана (табл. 2, №1, 2). При нанесении Pt на Н-Кл конверсия *n*-гексана и изомеризующая активность возрастают. Введение цеолита Y в замещенной форме приводит к резкому увеличению изомеризующей активности, в основном образуются изомеры – 2-метилпентан и 3-метилпентан (см. табл. 2, №4). Было показано, что цеолитсодержащие Pt-катализаторы, нанесенные на  $Zr^{4+}$ /Ca-клино-

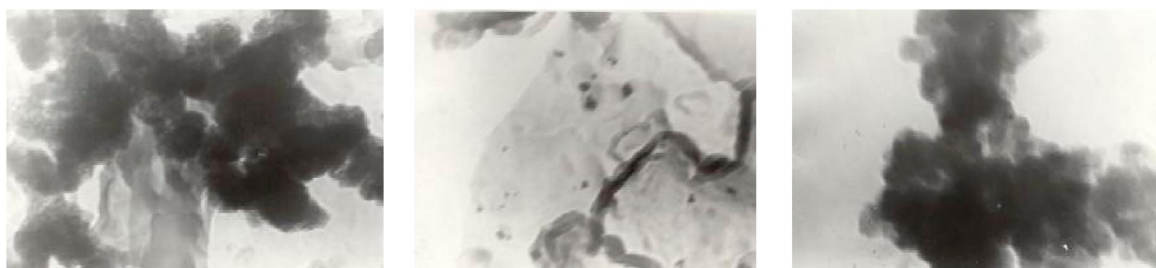


Рис. 3. Микрофотографии цеолитсодержащего Pt катализатора, нанесённого на модифицированный Zr Ca-Кл (Pt/HCeY/Zr/Ca-Кл): а – агрегаты из частиц  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Ce}_6\text{O}_{11}$  – 40–50 Å; б – частицы  $\text{ZrO}_2$  – 200–300 Å; в – частицы Pt – немного – 80 Å, преимущественно – 100–200 Å.

Таблица 2. Каталитическая активность Pt-катализаторов на основе модифицированного  $\text{Zr}^{4+}$  клиноптилолита в процессе изомеризации *n*-гексана

№ п/п	Катализатор	T, °C	$\alpha$ , %	S, %	Выход изомеров, %
1	Na-Кл	250	1,6	100	3МПЕН – 0,881; 2,4ДМПЕН – 0,078 2,2,3 ТМБ – 0,428 3,3ДМПЕН – 0,0041
		350	1,4	100	2МПЕН – 0,212; 3МПЕН – 0,596 2,4ДМПЕН – 0,591; 3,3ДМПЕН – 0,0053
		450	1,8	81,3	2МПЕН – 0,23; 3МПЕН – 0,63 2,2ДМПЕН – 0,0029; МЦПЕН – 0,084 3,3ДМПЕН – 0,0059
2	Zr/Na-Кл	250	1,6	100	2МПЕН – 0,11; 3МПЕН – 0,49 3,3ДМПЕН – 0,0021
		350	2,0	88,4	$\text{C}_1\text{-C}_3$ – 0,23; 2МПЕН – 0,27 3МПЕН – 0,25; 3,3ДМПЕН – 0,0031
		450	5,4	37,2	2МПЕН – 0,3; 3МПЕН – 0,26 2,4ДМПЕН – 0,055; 2.2.3ТМБ – 0,58 3,3ДМПЕН – 0,005
3	Pt/H-Кл	250	2,1	100	2МПЕН – 0,53; 3МПЕН – 0,56; 3,3ДМПЕН – 0,004; 2,2,3ТМБ – 0,92; 2,4ДМПЕН – 0,076; 2,2ДМБ – 0,01
		350	3,6	98,3	2 МПЕН – 1,42; 3МПЕН – 0,91; 3,3ДМПЕН – 0,003; МЦПЕН – 0,83; 2,4ДМПЕН – 0,017; 2,2ДМБ – 0,43
		450	7,6	86,4	$\text{C}_1\text{-C}_3$ – 2,33; 2МПЕН – 2,3; 3МПЕН – 1,3; МЦПЕН – 1,63; 2,4ДМПЕН – 0,67; 2,2ДМБ – 0,86; 2,2МПЕН – 0,33;
4	Pt/HCeY/H-Кл	250	1,66	100	2МПЕН – 0,95; 3МПЕН – 0,71
		350	34,3	98,6	2,3ДМБ – 2,97; 2МПЕН – 18,24 3МПЕН – 10,95
		450	44,7	88,6	$\text{C}_2\text{-C}_4$ – 4,15; 2,2ДМПР – 1,37 2,2ДМБ – 1,89; 2МПЕН – 19,76 3МПЕН – 12,34; 2,4ДМПЕН – 1,91; $\text{C}_7\text{-C}_8$ – 1,58
5	Pt/HCeY/Zr/Ca-Кл (Pt=0,35%)	250	38,9	98,6	ПЕН – 0,449; 2МПЕН – 15,82 2,2ДМБ – 22,29; 1.1.1ТМЦПР – 0,19; ЦПЕН – 0,109; 2,4ДМПЕН – 0,06; 2,3ДМПЕН – 0,04
		300	42,3	100	2МПЕН -0.232; 3МПЕН – 0.19; 2,2ДМБ – 24.94; 2,2ДМПР – 4,95
		350	61,7	90,4	$\text{C}_1\text{-C}_3$ – 5,94; 2,2ДМБ – 29,08; 2,3ДМБ – 14,9; 3МПЕН – 0,16; 2,2ДМПР – 11,53; ЦПЕН – 0,04
		400	68,65	84,8	$\text{C}_1\text{-C}_3$ – 3,88; i-БУТ – 2,3; 2,2ДМПР – 1,58; 2МБ – 3,96; ПЕН – 6,6; 2,2ДМБ – 32,22; 1,1,1ТМЦПР – 0,0011; 2МПЕН – 18,04; 3МПЕН – 0,04; 2,2,3ТМБ – 0,019; 3МГ – 0,032

птилолит, обладают высокой изомеризующей способностью (см. табл. 2, №5). Так, конверсия *n*-гексана на Pt-катализаторе на модифицированном клиноптилолите при 250 °С составляет 38,9% при селективности по C<sub>6</sub>-изомерам 98,9%. В продуктах реакции наряду с 2-метилпентаном (15,8%) присутствуют значительные количества 2,2-диметилбутана (22,3%), небольшие количества циклических C<sub>6</sub>- и C<sub>3</sub>-углеводородов и следы изопентанов. Увеличение температуры реакции до 300 °С приводит к росту степени превращения *n*-гексана до 42,3%, при этом резко снижается содержание изогексанов и в катализаторе появляются изопентаны. Селективность по всем изомерам составляет 100%. Дальнейшее повышение температуры до 350 °С характеризуется появлением в продуктах превращения *n*-гексана газообразных C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-углеводородов (5,9%), что снижает селективность по изомерам до 90,4%, однако содержание 2,2- и 2,3-диметилбутанов остается высоким – 25,7 и 14,9% соответственно.

По мнению авторов [4], образование диразветвленных изомеров *n*-алканов происходит из моноразветвленных на внешней поверхности узко- и среднепористых цеолитсодержащих катализаторов. Модифицирование клиноптилолита катионами цирконила приводит, по-видимому, к росту количества кислотных центров внешней поверхности цеолита, что способствует образованию 2,2 и 2,3-диметилбутанов.

Роль этих центров в образовании 2,2-диметилбутана из *n*-гексана была доказана в опытах с Pd-катализаторами на морденит-клиноптилолитовой основе, которые подвергались отравлению тетрабутиламмонийбромидом [5].

Таким образом, в процессе обработки природного клиноптилолита олигомерными гидрококомплексами Zr формируется микропористая структура с размерами пор до 20 Å с одновре-

менным увеличением удельной поверхности и объема пор. Найдены оптимальные режимы термообработки и соотношения пилларирующего металла к глине. Введение бинарных композиций Al-Zr в Ca-форму клиноптилолита приводит к уменьшению удельной поверхности и образованию пор с радиусами 50–75 Å. Цеолитсодержащие Pt-катализаторы, нанесенные на Zr-Ca-клиноптилолит, обладают высокой каталитической активностью в реакции изомеризации *n*-гексана. Наряду с высокой степенью превращения *n*-гексана и почти 100% селективностью по C<sub>6</sub>-изомерам в продуктах реакции в основном присутствуют 2,2- и 2,3-диметилбутаны, являющиеся наиболее ценными добавками к моторному топливу.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тарасевич Ю.М., Сычев М.В., Приходько Р.В. // Укр. хим. журн. 2002. Т. 68, №10. С. 88-91.
2. Розенгарт М.И., Вьюнова Г.М., Исагулянц Г.В. // Успехи химии. 1988. Т. 57, №2. С. 204-227.
3. Barrer R.M., Makky B.M. // Canad. J. Chem. 1964. V. 42, N 6. P. 1481-147.
4. Sartre G., Chica A., Corma A. // J. Catal. 2000. V. 195, N 2. P. 227.
5. Патриляк Н.Н., Соломаха В.Н. // Нефтехимия. 2003. Т. 43, №6. С. 425-433.

#### Резюме

Шанқанай кен орнының модифицирленген табиғи клиноптилолитінің құрылымдық, адсорбциялық және каталитикалық қасиеттері зерттелінген. Al<sup>3+</sup> және Zr<sup>4+</sup> модифицирлеу нәтижесінде цеолиттің меншікті беті және көлемдік кеуектілігінің ұлғаюы көрсетілген. Цеолиттің фазалық құрамына ауыспалы форманың, температуралық өңдеу режимінің, меншікті беттің және кеуектің таралу бойынша өлшеміннің әсері зерттелген. Pt-цеолитқұрамды катализаторына промотирленген клиноптилолиттің *n*-гексан изомеризация реакциясында жоғары изомерлік қабілеттілігі 2,2 және 2,3-диметилбутанның түзілуімен көрсетілген.

*Институт органического катализа  
и электрохимии им Д.В. Сокольского МОН РК,  
г. Алматы* Поступила 15.05.2006 г.