

М. М. МАЛИМБАЕВА, Н. А. ЗАКАРИНА, Г. В. АКУЛОВА

КИСЛОТНЫЕ И ИЗОМЕРИЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА РТ-КАТАЛИЗАТОРОВ НА ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩЕМ МОНТМОРИЛЛОНITE

Изучены кислотные и катализитические свойства модифицированных цирконием Pt-бесцеолитных катализаторов на основе природного Ca-содержащего монтмориллонита (Ca-MM). Показано влияние содержания Zr^{4+} как на общее количество кислотных центров, их силу, так и активность катализаторов в процессе изомеризации н-гексана.

Известно, что пилларирование природных глин оксидами металлов способствует формированию новых термостабильных материалов с однородной пористой структурой и определенными кислотными свойствами, что открывает возможности использования их для реакций превращения углеводородов, присутствующих в нефти. Пилларирование цирконием с последующим сульфатированием монтмориллонита может быть успешно использовано для синтеза катализаторов гидроизомеризации лёгкой нафты [1, 2].

Целью настоящей работы является изучение кислотных и катализитических свойств Pt катализаторов, на основе нанесенных на интеркалированный Zr монтмориллонит (MM) в реакции изомеризации н-гексана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали природный MM в Ca-форме, активированный серной кислотой по ме-

тодике [3]. Полученный CaHMM пилларировали циркониевым комплексом ($ZrOCl_2$) с различной концентрацией Zr^{4+} : 2,5; 5,0 и 7,5 ммоль/г глины. Pt вводилась в носитель (ZrHMM) методом пропитки. Содержание Pt составляло 0,35 мас.%.

Кислотные свойства образцов исследовали методом термопрограммируемой десорбции NH_3 .

Изменение структуры образцов контролировали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре Дрон – 4-07 с $Co K_{\alpha}$ -излучением.

Катализитические свойства полученных образцов определяли в реакции изомеризации н-гексана в лабораторной проточной установке со стационарным слоем катализатора в интервале температур от 250 до 400 °C и атмосферном давлении водорода, мольном соотношении H_2 : н- C_6H_{14} = 3,5 и объемной скорости по н-гексану 0,82 ч⁻¹.

Анализ продуктов реакции проводили газохроматографическим методом на хроматографе

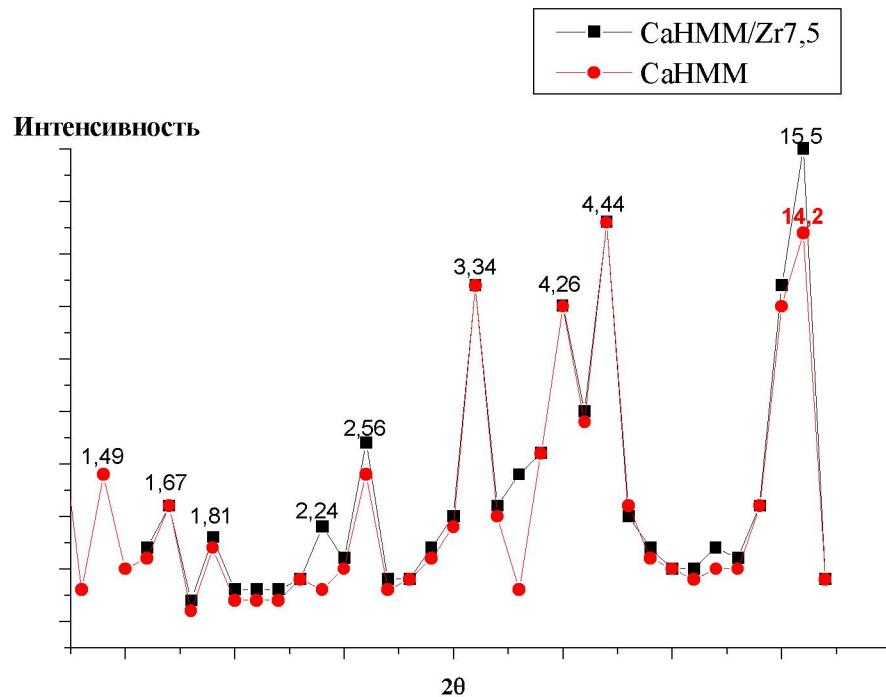


Рис. 1. Дифрактограммы исходной СаНММ и ZrСаНММ ([Zr=7,5 ммоль/г глины])

«МОДЕЛЬ 3700» с капиллярной колонкой, заполненной сепаратором.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ показал, что структура исходного СаНММ в процессе активации и модифицирования претерпевает изменения (рис. 1). Так после активации серной кислотой увеличивается базальный рефлекс [d_{001}] монтмориллонита с 13,5 Å до 14,2 Å, что свидетельствует о раздвижении слоев глины. Модифицирование активированного СаНММ Zr с содержанием Zr 2,5 и 5,0 ммоль/г глины приводит к уменьшению всех рефлексов по интенсивности и исчезновению базального рефлекса в связи с аморфизацией структуры монтмориллонита. Однако увеличение содержания Zr до 7,5 ммоль/г глины способствует росту базального рефлекса до 15,5 Å, что свидетельствует о раздвижении слоев глины.

Термодесорбционные кривые ZrСаНММ катализаторов характеризуются тремя пиками десорбции NH₃ (рис. 2а, табл. 1). При введении Zr пики, характеризующие слабые кислотные центры, сдвигаются в более низкотемпературную область по сравнению с исходной СаНММ. В то же время во всех образцах наблюдается сдвиг пиков десорбции NH₃, характеризующих средние и сильные кислотные центры в более высокотем-

пературную область по сравнению с исходной СаНММ. Для образца №2 с концентрацией Zr=2,5 ммоль/г. глины наблюдается отсутствие кислотных центров средней силы ($200 < T < 300$ °C), при этом появляются два температурных пика, характеризующие сильные кислотные центры: 320 и 515 °C, доля которых составляет 84,7%, растет и суммарное число кислотных центров по сравнению с исходной СаНММ (табл. 1). Рост концентрации Zr до 5,0 ммоль/г глины приводит к значительному снижению количества сильных кислотных центров до 8,4% с одновременным увеличением количества кислотных центров средней силы (76,4%), суммарное количество кислотных центров для этого образца уменьшается. Близкая картина найдена и для ZrСаНММ с содержанием Zr, равным 7,5 ммоль/г глины.

Для образцов, содержащих Pt, характерен сдвиг всех термодесорбционных пиков по сравнению с СаНММ в высокотемпературную область (рис. 2б, табл. 1.) Наибольшее количество суммарных кислотных центров (250,1 мкмоль/г кат.) обнаружено у Pt/ZrСаНММ, с концентрацией Zr⁴⁺=2,5 ммоль/г глины, доля слабых кислотных центров при этом резко возрастает. Для образцов №6 и 7 с ростом содержания Zr⁴⁺ до 5,0 и 7,5 ммоль/г глины характерно снижение суммарного количества кислотных центров в основ-

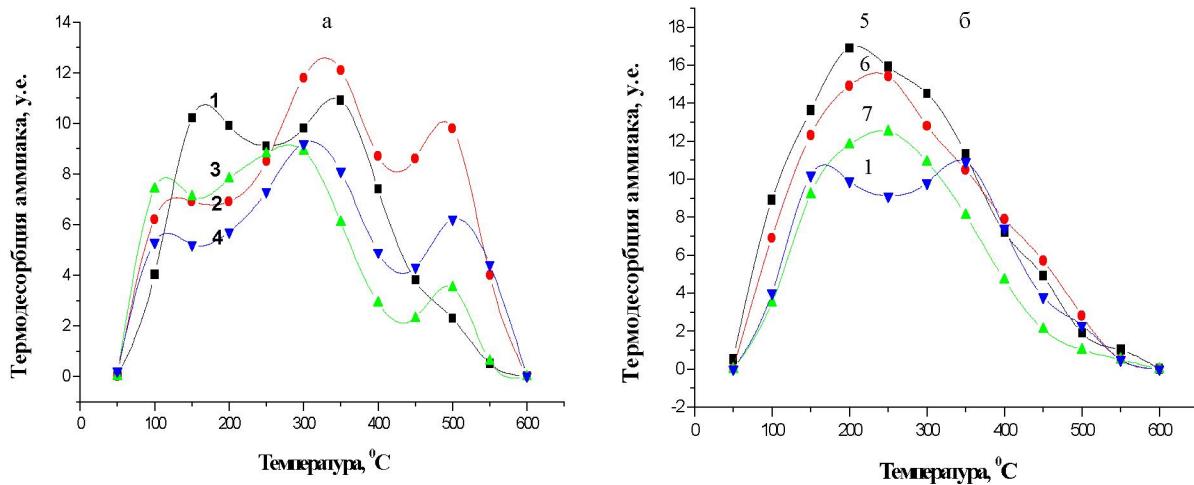


Рис. 2. Термодесорбционные кривые ZrCaHMM и Pt/ZrCaHMM катализаторов в зависимости от содержания Zr:
1. – исходный CaHMM; 2, 5; 3, 6; 4, 7; – Zr=2.5; 5,0; 7,5 ммоль/г. глины соответственно; 5, 6, 7 – Pt=0.35%

Таблица 1. Влияние концентрации Zr на распределение кислотных центров по силе для ZrCaHMM и Pt/ZrCaHMM катализаторов

№ п.п.	Образец	T ¹ _{дес.} , °C	T ² _{дес.} , °C	T ³ _{дес.} , °C	Кол-во к.ц. A ₁		Кол-во к.ц. A ₂		Кол-во к.ц. A ₃		Σ кол-во КЦ
					NH ₃ /г. Кт	%	NH ₃ /г. Кт	%	NH ₃ /г. Кт	%	
1	CaHMM	138	189	329	24,7	14,5	28,2	16,6	118,8	68,9	171,7
2	ZrCaHMM Zr=2.5	120	320	515	35,6	15,3	140,6	60,5	56,2	24,2	232,4
3	ZrCaHMM Zr=5,0	112	262	494	21,8	15,2	109,4	76,4	12,1	8,4	143,3
4	ZrCaHMM Zr=7,5	115	299	514	21,6	13,7	103,6	65,9	31,9	20,4	157,1
5	Pt/ZrCaHMM Zr=2.5	193	280	366	134,2	53,7	55,5	22,2	60,4	24,1	250,1
6	Pt/ZrCaHMM Zr=5.0	164	281	430	72,9	34,8	119,5	52,1	36,9	16	229,3
7	Pt/ZrCaHMM Zr=7.5	162	263	387	28,9	17,2	109,4	65,2	29,3	17,4	167,6

ном за счет уменьшения количеств слабых и сильных кислотных центров, а доля кислотных центров средней силы значительно растёт. Таким образом, можно сказать, что модифицирование CaHMM-глины Zr и Pt приводит к перераспределению спектра кислотных центров как по силе, так и по количеству в зависимости от содержания Zr. Можно предположить, что с ростом концентрации Zr происходит преимущественная блокировка сильных кислотных центров на которых в основном протекает крекинг углеводородов, при этом увеличивается доля центров средней силы, что приводит к возрастанию изомеризующей способности катализаторов, из представленных результатов видна роль Pt и взаимное влияние модификаторов: введение платины увеличивает долю слабых кислотных центров но сдвигает термодесорбцию аммиака в более высокотемпературную область для слабых центров и в более низкотемпературную область

для средних и сильных кислотных центров. В катализаторах Pt/ZrCaHMM относительное содержание относительное содержание сильных кислотных центров (A₃) уменьшается пропорционально увеличению содержания циркония. Напротив, доля средних кислотных центров (A₂) увеличивается с ростом содержания Zr с 22,2 до 65,2% (табл. 1)

Каталитические свойства Pt/ZrCaHMM в процессе изомеризации н-гексана изменяются в соответствии с изменением природы и силы кислотных центров в результате увеличения доступности активных центров для реагирующих молекул (табл. 2).

Так конверсия н-гексана на Pt-катализаторе с содержанием Zr⁴⁺=2,5 ммоль/г глины при 350°C составляет 19,1% при селективности по C₆-изомерам 99,3%, в продуктах реакции наряду с 3-метилпентаном, появляется значительное количество 2,2-диметилбутана (5,2%). Рост темпе-

Таблица 2. Влияние содержания Zr на активность Pt/ZrCaHMM-катализаторов в процессе изомеризации н-гексана

Содержание Zr, ммоль/г глины	T, °C	α , %	S_{C4+}	S_{C6}	Состав продуктов, мас. %				
					ΣC_1-C_4	i-BUT	2,2-DMB	2-MPEN	3-MPEN
2,5	250	1,1	100	89,4	-	-	0,11	0,28	0,57
	300	5,2	100	99,2	-	-	0,26	3,86	1,05
	350	19,1	100	99,3	-	-	5,21	2,07	11,6
	400	48,3	97,9	87,6	0,96	4,97	3,31	24,1	14,9
5	250	3,9	100	100	-	-	-	2,08	1,85
	300	6,4	99,9	93,5	-	-	-	3,8	2,15
	350	24,3	99,5	92,9	0,12	0,74	0,96	14,1	7,65
	400	43,0	97,4	84,8	1,8	3,95	2,57	21,9	12,2
7,5	250	12,9	100	100	-	-	-	8,17	4,75
	300	13,9	100	96,1	-	-	0,19	8,64	4,53
	350	26,9	96,6	92,3	0,56	0,39	1,22	15,5	8,08
	400	48,3	97,7	85,8	0,89	3,29	3,18	24,4	13,9

ратуры до 400 °C приводит к увеличению степени превращения н-гексана до 48,3%, но селективность по C_6 -изомерам падает до 87,6%, за счет процесса крекинга. В продуктах изомеризации в основном присутствуют 2- и 3-метилпентаны и небольшое количество 2,2-диметилбутана, что коррелирует с данными по кислотности (табл. 1): формирование большего количества кислотных центров слабой силы, локализованных на внешней поверхности монтмориллонита, способствует образованию дизамещенных изомеров н-гексана за счёт изомеризации моноразветвлённых [4]. Для образца с содержанием Zr=5,0 ммоль/г

глины при 400 °C наблюдается незначительное снижение доли 2,2 диметилбутана и 2- и 3-метилпентанов при незначительном снижении конверсии н-гексана до 43,0% и селективности по C_6 -изомерам до 84,8%, что также хорошо соглашается с резким снижением количества слабых и сильных кислотных центров, в то время, как более чем в два раза увеличивается доля кислотных центров средней силы. Рост концентрации Zr до 7,5 ммоль/г глины приводит к появлению заметных количеств 2- и 3-метилпентанов в продуктах изомеризации уже при 250 °C, со 100%-й селективностью по C_6 -изомерам. Увеличение

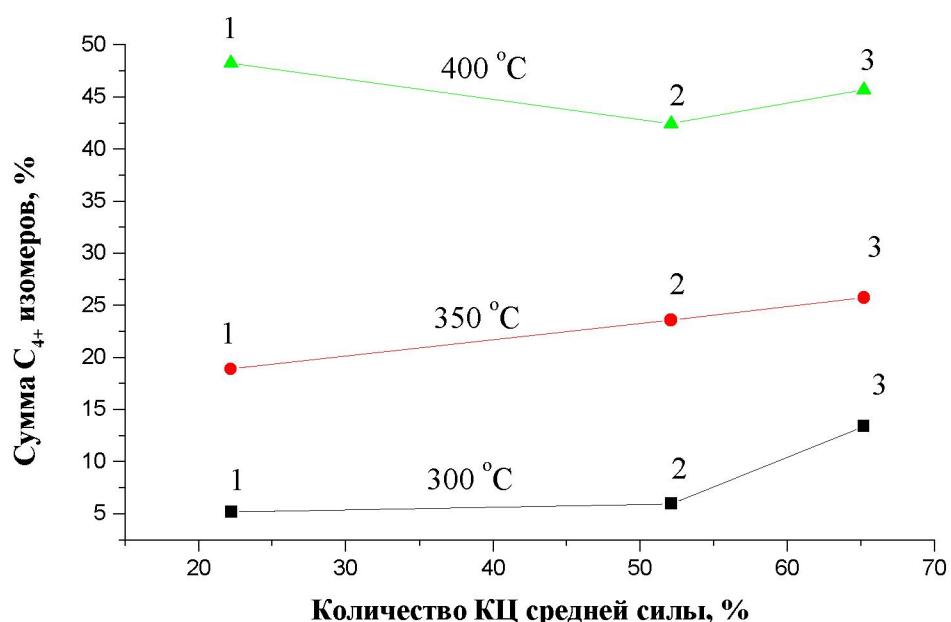


Рис. 3. Влияние количества кислотных центров средней силы ($200 < T < 300^\circ\text{C}$) на сумму изомеров C_{4+} в реакции изомеризации н-гексана на Pt/ZrCaHMM-катализаторах: 1 - 2,5; 2 - 5,0; 3 - 7,5 ммоль Zr/г. глины, соответственно, при разных температурах реакции

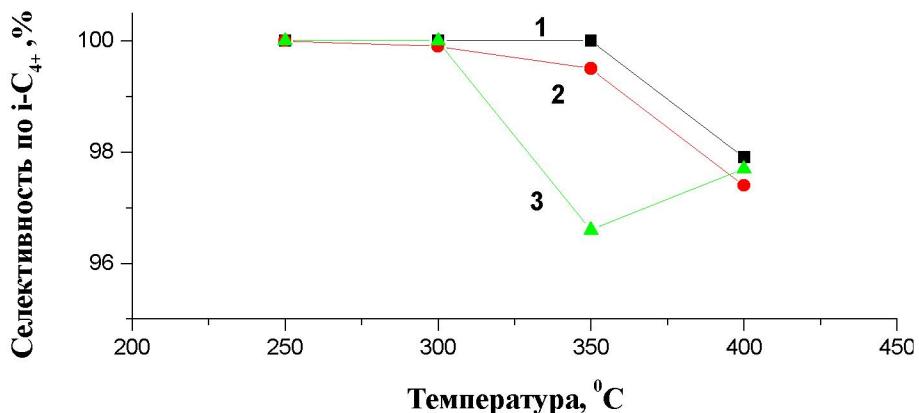


Рис. 4. Зависимость селективности по C_{4+} -изомерам от температуры в процессе гидроизомеризации н-гексана на Pt/ZrCaHMM-катализаторах: 1 – 2,5; 2 – 5,0; 3 – 7,5 ммоль Zr/г. глины

температуры до 400 °C способствует росту степени превращения н-гексана до 48,3% с одновременным снижением за счёт крекинга селективности по C_6 -изомерам до 85,8%, при этом в катализате наряду с 2- и 3-метилпентанами появляется 2,2-диметилбутан. По-видимому, это связано с изменением спектра кислотности: уменьшается количество слабых и сильных кислотных центров, но значительно увеличивается количество кислотных центров средней силы, увеличивающих изомеризующую способность катализаторов (рис. 3). Сопоставление выхода C_{4+} -изомеров с количеством кислотных центров средней силы показало (рис. 3), что при всех температурах изомеризующая способность растёт с увеличением количества кислотных центров средней силы с $T_{\text{дес.}} = 263\text{-}291$ °C.

Для всех образцов увеличение температуры процесса приводит к росту степени превращения н-гексана. Однако селективность по C_{4+} остается 100% вплоть до 350 °C и лишь при 400 °C немного падает (рис. 4). Надо отметить, что независимо от содержания Zr^{4+} на всех образцах только при высоких температурах в процессе превращения н-гексана характерно образование небольшого количества газообразных $C_1\text{-}C_3$ -углеводородов. Наибольшее количество $C_1\text{-}C_3$ -углеводородов образуется на образце №3 с максимальным количеством сильных кислотных центров (53,2%) с температурой десорбции NH_3 равной 382 °C.

Анализ проведённых исследований показал, что модифицирование цирконием Pt-катализато-

ров на основе природного монтмориллонита в зависимости от концентрации Zr приводит к изменению как спектра кислотных центров по силе в зависимости от содержания Zr, так и каталитических свойств в процессе изомеризации н-гексана. Найдена корреляция между силой кислотных центров и каталитической активностью: формирование кислотных центров средней силы приводит к увеличению содержания C_6 изомеров в продуктах реакции, что может быть использовано для создания активных и высокоселективных катализаторов изомеризации н-гексана лёгкой нафты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rachid Issaadi, Francois Garin, Chems Eddine Chitoir. // Catalysis Today. 2006. V. 113. P. 174-177.
2. Тарасевич Ю.М., Сычев М.В., Приходько Р.В. // УКР. ХИМ. ЖУРН. 2002 Т. 68. №10. С. 88-91.
3. Батталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонита. // Алма-Ата: Наука КазССР, 1986с. 167 с.
4. Sartre G., Chica A., Corma A. // J. Catal. 2000. V.195. N. 2. P. 227.

Резюме

Табиги Са-құрамды монтмориллонит (СаММ) негізіндегі цирконимен модифицирленген цеолитсіз Pt-катализаторының каталитикалық және қышқылдық қасиеті зерттелген. Н-гексанның изомеризация процесінде катализатордың белсенділігіне қышқылдық орталыққа және олардың күшіне Zr^{4+} -дың әсері көрсетілген.

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

Поступила 31.05.2007 г.