

УДК 665.656.2:622.361.16

А.К. АКУРПЕКОВА, Л.Д. ВОЛКОВА, Н.А. ЗАКАРИНА

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ГЕКСАНА НА Pt-, Pd- и Ni-КАТАЛИЗАТОРАХ НА ПИЛЛАРИРОВАННОМ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОМ АЛЮМИНИЙ-ТИТАНОВОМ МОНТМОРИЛЛОНИТЕ

Рассмотрена каталитическая реакция изомеризации н-гексана на Pt-, Pd- и Ni-катализаторах, нанесенных на биметаллический столбчатый монтмориллонит, с различными соотношениями (Al:Ti)НММ. Выявлена корреляция между изомеризирующей активностью и количеством кислотных центров.

Внимание исследователей, занимающихся разработкой новых сорбционно-каталитически активных материалов, привлечено к пористым соединениям со слоисто-столбчатой структурой на основе природных алюмосиликатных минералов [1]. В основе разработки таких каталитических систем лежит фиксирование межслоевого пространства глинистых минералов с помощью полядерных гидроксокомплексов металлов, внедрение которых протекает в результате обмена с межслоевыми катионами. Большинство проведенных исследований выполнено на глинистых минералах, модифицированных индивидуальными гидроксокомплексами металлов. Несомненный интерес представляет получение слоистых материалов посредством модифицирования глинистых минералов смешанными олигомерными гидроксокомплексами SiO_2 - TiO_2 [2], Fe-Ni [3], Fe-Al [4] и другими, что дает возможность повысить термостабильность контактов, их активность, изменить физико-химические характеристики и кислотность образцов.

Ранее мы исследовали свойства композитных платиновых, палладиевых и никелевых катализаторов на основе монтмориллонита, пилларированного алюминием [5] и титаном [6], в реакции гидроизомеризации н-гексана.

В представленной работе исследованы свойства Pt-, Pd- и Ni-катализаторов, нанесенных на биметаллическую Al-Ti-пилларированную глину.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Биметаллический Al-Ti-ММ с соотношением Al:Ti=1:1; 2:1; 3:1 получали последовательным внесением в пилларированный алюминием монтмориллонит, синтез которого описан нами ранее [5], оксихлорида титана [7,8] с последующим

отмыванием, просушиванием и прокаливанием. Суммарное содержание (Al+Ti) составляло 5 ммоль/г ММ.

Каталитические исследования проведены в 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.

Гидроизомеризацию н-гексана осуществляли в интервале температур 250-400°C при давлении $\text{H}_2=1$ атм, объемной скорости подачи н-гексана 0,82 ч⁻¹ и мольном соотношении н- $\text{C}_6\text{H}_{14}:\text{H}_2=1:3,5$. Для анализа продуктов реакции использовали газохроматографический метод.

Pt-(0,35масс.%), Pd-(0,35масс.%) и Ni-(5масс.%) катализаторы готовили методом пропитки столбчатого алюминий-титанового монтмориллонита растворами H_2PtCl_6 , PdCl_2 и нитрата никеля с последующим термическим разложением (500°C) до оксидов и дальнейшим восстановлением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из основных рефлексов монтмориллонита в биметаллическом столбчатом НММ с соотношениями Al:Ti(5,0)НММ (1:1); (2:1); (3:1) и Pt-, Pd- и Ni-катализаторах на их основе фиксируются полосы 1,49; 1,68; 2,53; 4,44; α -кварц-3,34; TiO_2 -3,56 (анатаз). Не фиксируется рефлекс d_{001} . Отмечено, что интенсивность рефлексов монтмориллонита при внесении металлов уменьшается.

В таблице 1 приведены адсорбционные характеристики образцов Al:TiНММ при разных соотношениях Al:Ti. С увеличением соотношения Al:Ti, растет удельная поверхность. Объем пор при этом понижается.

Таблица 1. Адсорбционные характеристики катализаторов на основе Al:Ti/HMM с различным соотношением (1:1); (2:1); (3:1)

Катализатор Al:Ti/HMM	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{адс}$, см ³ /г	R, нм
(1:1) *	225,5	0,263	1,1-7,5
(2:1)	260,9	0,245	1,1-7,5
(3:1)	280,3	0,237	1,1-7,5

* - в скобках указано соотношение Al:Ti/HMM.

Таблица 2. Гидроизомеризация н-гексана на Pt-, Pd- и Ni-AlTiHMM-катализаторах с соотношением (Al:Ti)=1:1

Металл на Al-Ti/HMM	T, °C	α , %	S_{C_6}	Выход продуктов реакции, %							
				н-С ₅	i-Б	2МБ	2,2ДМБ	2МП	3МП	2,4ДМП	3,3ДМП
Pt (0,35%)	250	4,4	91,0	-	-	-	-	2,3	1,7	0,4	-
	300	15,2	98,7	-	-	-	-	10,6	4,4	0,2	-
	350	34,7	98,8	-	-	-	0,2	22,9	11,2	0,2	0,2
	400	39,6	97,2	-	-	-	1,2	22,2	15,1	0,5	0,6
Pd (0,35%)	250	8,3	85,5	-	-	-	-	4,5	2,6	1,2	-
	300	1,9	84,2	-	-	-	-	0,9	0,7	0,3	-
	350	7,6	66,3	-	-	-	-	4,8	2,5	0,2	0,1
	400	27,6	76,4	-	-	-	0,2	17,8	9,3	0,2	0,1
Ni(5%)	250	1,5	46,7	0,3	-	-	-	0,3	0,4	0,3	0,2
	300	4,2	47,6	1,6	0,3	-	-	1,1	0,9	0,3	-
	350	8,3	66,3	1,5	0,4	0,2	-	3,3	2,2	0,3	0,4
	400	7,2	76,4	0,4	0,1	0,2	0,1	3,4	2,0	0,3	0,4

н-С₅-пентан; i-Б-изобутан; МБ-метилбутан; ДМБ-диметилбутан; МП-метилпентан; ДМП-диметилпентан

Интересно рассмотреть пористую структуру образцов.

На рисунке приведены кривые распределения объема пор по их эффективным радиусам.

Макропоры во всех образцах отсутствуют. Размер мезопор не превышает 80 Å. На долю микропор (до 20 Å) приходится 83,7%; 81,0 и 78,0% на образцах 1-3, соответственно.

Рассмотрим изменение каталитической активности биметаллических столбчатых глин. Для Pt- и Pd-катализаторов на столбчатых AlMM и TiMM, как было показано нами ранее [5,6], характерно отсутствие продуктов гидрокрекинга при всех изученных температурах. В продуктах реакции обнаружены только изомеры: изогексаны и незначительные количества изогептанов. На

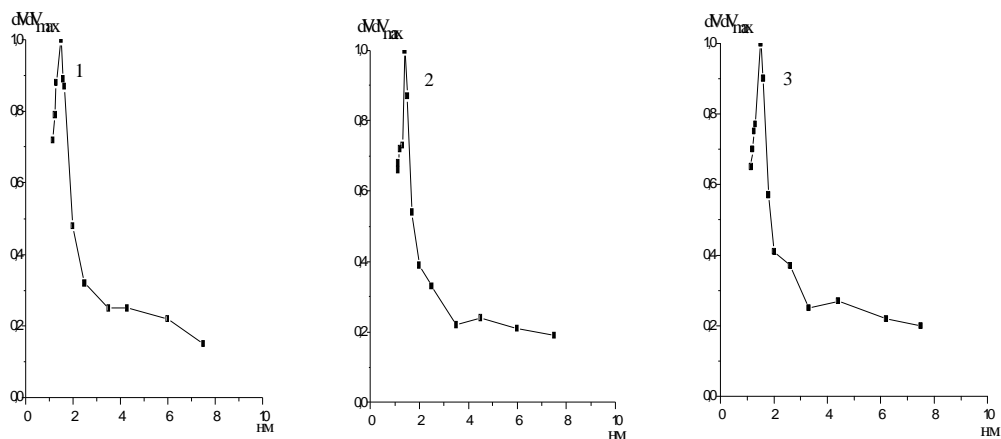


Рис. 1. Кривые распределения объема пор по их эффективным радиусам: 1) Al:Ti(5,0)MM (1:1); 2) Al:Ti(5,0)MM (2:1); 3) Al:Ti(5,0)MM (3:1)

Таблица 3. Изомеризация *n*-гексана на Pt- Pd- и Ni-AlTiMM катализаторах с соотношением Al:Ti=2:1

Метал на Al-Ti/ HMM	Выход продуктов реакции, %												
	T, °C	α , %	S _{C₆}	S _{C₆₊}	Σ C ₁ -C ₃	n-C ₅	i-Б	2МБ	2,2ДМБ	2МП	3МП	2,4ДМП	3,3Д
МП													
Pt (0,35%)	250	19,6	85,2	85,2	2,0	0,4	0,5	-	-	11,2	5,5	-	-
300	25,9	72,2	73,4	4,7	0,7	1,3	0,2	0,4	12,1	6,2	0,3	-	-
350	42,6	70,2	71,1	8,2	1,1	2,3	0,7	1,8	18,0	10,1	0,4	-	-
400	63,3	76,0	77,7	8,7	1,5	2,7	1,2	5,1	27,2	15,8	1,0	0,1	-
Pd (0,35%)	250	2,2	95,3	100	-	-	-	-	-	1,0	1,1	0,1	-
300	3,6	80,5	100	-	-	-	-	-	1,8	1,1	0,7	-	-
350	19,1	89,5	94,2	0,6	0,4	0,1	-	0,5	10,7	5,9	0,9	-	-
400	32,5	81,2	83,6	4,2	0,3	0,4	0,4	1,8	15,0	9,6	0,8	-	-
Ni/(5%)	250	13,7	12,1	12,3	6,5	3,7	1,8	0,01	-	0,7	1,0	0,02	0,01
300	26,7	4,4	4,5	7,7	7,7	8,9	1,2	-	0,7	0,5	0,01	-	-
350	60,8	7,4	7,4	39,4	7,8	6,5	2,6	0,2	2,8	1,5	-	-	-
400	62,1	15,8	15,8	41,6	5,1	3,4	2,2	0,4	6,1	3,3	-	-	-

Ni/AlTiMM- катализаторах резко снижается конверсия *n*-гексана и селективность по изомерам. В таблице 2 приведены данные по гидроизомеризации *n*-гексана на Al-Ti (1:1) пилларированных композициях.

Введение второго пилларирующего катиона Al в TiMM приводит к росту селективности по изогексанам на ~20% при равных количествах Al и Ti (Al:Ti=1:1).

Увеличение содержания Al в Al-Ti-композиции до соотношения 2:1 и 3:1 (таблицы 2 и 3) приводит к росту конверсии *n*-гексана на всех изученных катализаторах в интервале температур 250-400°. Анализ результатов, представленных в таблицах 1-3 показывает, что с ростом содержания Al растет гидрокрекирующее направление превращения *n*-гексана, сопровождающееся снижением селективности по изомерам. Сопоставление количественного состава образующихся продуктов реакции показывает, что с ростом соотношения Al:Ti до 2:1 и 3:1 в продуктах реакции появляются газообразные C₁-C₃-углеводороды (табл. 2 и 3).

Выход газообразных C₁-C₃-углеводородов растет с повышением температуры и наибольшее их количество (45,1%) найдено на Ni-AlTiMM-катализаторе с соотношением Al:Ti=3:1 при 400°C.

Из диаграмм изменения активности Pt-, Pd- и Ni-катализаторов, нанесенных на AlTiMM, в зависимости от соотношения Al:Ti (рис. 1 а,б) видно, что в случае Pd-катализатора при 300 и 400° наблюдается рост конверсии с увеличением содержания Al в интеркалированном MM. При

этом растет селективность по изомерам, достигая 100% для соотношений Al:Ti, равных 2:1 и 3:1, при температурах 250-300°C. Близкая закономерность наблюдается для Pt-катализатора при 300°C, однако при соотношении Al:Ti=2:1 и 3:1 S_{C₆₊} (71,4-72,2%) значительно ниже, чем для Pd-катализатора.

Из рисунка 2а и таблиц 1-3 видно, что с ростом содержания Al в Al:Ti-композиции, активность Ni/AlTiMM-катализатора резко возрастает и максимальная конверсия *n*-гексана наблюдается при соотношении Al:Ti=3:1. Если на Pd/AlTiMM при температурах 250-400°C и на Pt/AlTiMM при 250-350° активность плавно изменяется от значений, характерных для Pt- и Pd-катализаторов, нанесенных на AlMM и TiMM, то для Ni-катализаторов во всем интервале температур, и для Pt/AlTiMM-катализаторов при 400°C проявляется ярко выраженный эффект синергизма. Конверсия *n*-гексана при 400°C на Ni/AlTiMM-катализаторе с соотношением Al:Ti=3:1 составляет 69,8% по сравнению с 23,4% для Ni/AlMM и 2,9% для Ni/TiMM. Конверсия *n*-гексана при 400°C на Pt/AlTiMM-катализаторе (Al:Ti=3:1) в 1,5-1,7 раза выше, чем на Pt/AlMM и Pt/TiMM-катализаторах (рис. 1б). Явление синергизма, наблюдаемое при пилларировании двойными композициями Al Ti может быть обусловлено взаимодействием компонентов носителя между собой при определенном их соотношении с образованием сильных кислотных центров, ответственных за гидрокрекинг *n*-гексана. По данным термодесорбции аммиака на Ni/AlTiMM-катализаторе при увеличении соотношения Al:Ti возрастают общая

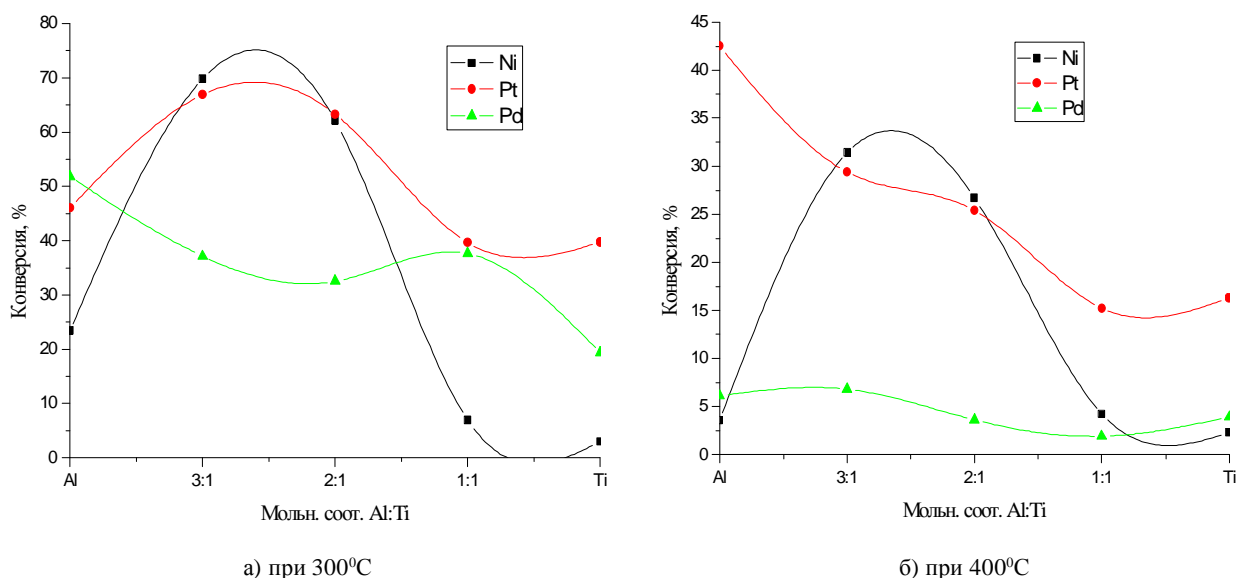


Рис. 2. Диаграмма изменения активности-pillарированного ММ в системе Al-Ti в изомеризации н-гексана

Таблица 4. Изомеризация н-гексана на Pt- Pd- и Ni-AlTiMM (3:1) катализаторах с соотношением Al:Ti=3:1

Металл на Al-Ti/НММ	Т, °С	α, %	S _{C6}	S _{C6+}	Выход продуктов реакции, %								
					ΣC ₁ -C ₃	н-C ₅	i-Б	2МБ	2,2ДМБ	2МП	3МП	2,4ДМП	3,3ДМП
Pt (0,35%)	250	22,1	81,9	81,9	2,7	0,6	0,7	-	-	11,8	6,3	-	-
	300	29,4	69,7	71,4	5,3	1,0	1,6	0,5	0,8	13,0	6,7	0,5	-
	350	47,0	66,8	68,3	9,2	1,8	2,6	1,3	2,3	18,6	10,5	0,7	-
	400	66,9	73,1	75,5	9,6	2,0	3,2	1,6	5,3	27,5	16,1	1,2	0,4
Pd (0,35%)	250	4,9	91,8	100	-	-	-	-	-	2,6	1,9	0,4	-
	300	6,8	79,4	100	-	-	-	-	-	3,3	2,1	1,4	-
	350	25,2	74,2	79,8	2,7	1,5	0,9	-	1,0	11,4	6,3	1,4	-
	400	37,1	74,9	77,9	5,4	0,9	1,1	0,8	2,1	15,5	10,2	1,1	-
Ni(5%)	250	15,6	10,9	13,5	7,2	3,9	2,1	0,3	-	0,7	1,0	0,2	0,2
	300	31,4	6,4	8,0	9,1	8,5	9,6	1,7	-	1,1	0,9	0,5	-
	350	66,7	8,8	8,8	42,3	8,4	7,2	2,9	0,5	3,3	2,1	-	-
	400	69,8	17,5	17,5	45,1	5,7	4,1	2,7	1,1	7,2	3,9	-	-

Таблица 5. Кислотность Pt-, Pd- и Ni на Al-Ti монтмориллоните по данным ТПД аммиака Al:Ti=1:1

Образец	Содержание К.ц.	Кислотные центры			
		Слабые<200°C	Средние200-300°C	Сильные>300°C	Общая кислотность
Pt/AlTiMM	%	8,6	91,4	-	100
	мкмоль NH ₃ /г	13,9	148,2	-	162,1
Pd/AlTiMM	%	26,6	73,4	-	100
	мкмоль NH ₃ /г	48,7	133,9	-	182,6
Ni/AlTiMM	%	26,8	18,7	54,5	100
	мкмоль NH ₃ /г	61,9	43,2	126,2	231,3

кислотность и содержание сильных кислотных центров (к.ц.) (рис. 3, табл. 5).

На этом катализаторе при 400°C конверсия н-гексана растет до 69,8% за счет крекинга. Сумма C₁-C₃-углеводородов составляет 45,1%.

На примере Pt-, Pd- и Ni-катализаторов, нанесенных на AlTiMM с соотношением Al:Ti=1:1, выявлена корреляция между изомеризующей активностью и количеством кислотных центров средней силы.

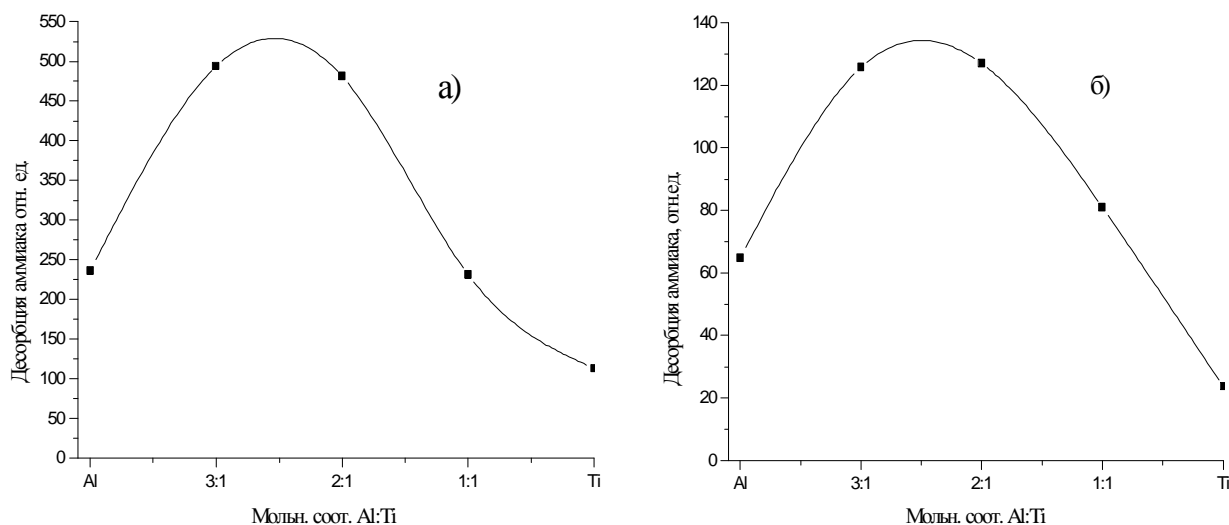


Рисунок 3 – Общая кислотность Ni/Al:Ti катализатора от соотношения Al:Ti (а); количество сильных к.ц. Ni/Al:Ti катализатора от соотношения Al:Ti (б)

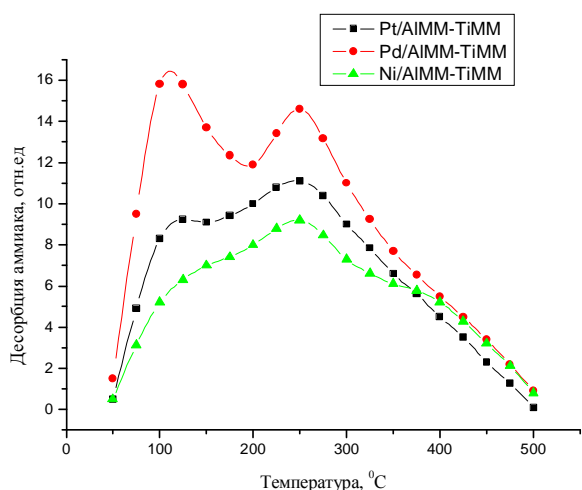


Рис. 4. Кислотность-pillарированного алюминием и титаном Таганского монтмориллонита по данным ТПД аммиака с соотношением Al:Ti=1:1

По данным термодесорбции аммиака (рис.4) количество средних кислотных центров $T_{\text{дес}}=200-300^{\circ}\text{C}$ уменьшается в ряду: Pt>Pd>Ni, т.е. в той же последовательности, что и уменьшение конверсии н-гексана и селективности по изомерам на этих катализаторах (табл. 2.)

Наиболее активный Pt/AlTiMM-катализатор характеризуется отсутствием прочносвязанных кислотных центров и наличием только слабо ($T_{\text{дес}}=114^{\circ}\text{C}$) и среднесвязанных ($T_{\text{дес}}=247^{\circ}\text{C}$) кислотных центров. В отличие от Pt и Pd катализаторов, на Ni/AlTiMM-катализаторе появляются в большом количестве сильные к.ц. с $T_{\text{дес}}>300^{\circ}\text{C}$ (54,5%) что приводит к снижению активности и появлению продуктов гидрокрекинга н-гексана.

Таким образом, выявлена корреляция между изомеризирующей активностью и количеством кислотных центров средней силы. При увеличении соотношения Al:Ti растет конверсия н-гексана на счет крекинга.

ЛИТЕРАТУРА

1. He M.Y., Lin Z., Enze T. // Catalysis Today. 1988. № 2. P. 321-325.
2. Yamanaka S., Inoue Y., Hattori M. et al. //Bul. Chemical Society Japan. 1992. V. 65. № 9. P. 2494-2500.
3. Панасюгин А.С., Ратько А.И., Трофименко Н.Е. и др. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 5. С. 1030-1034.
4. Панасюгин А.С., Ратько А.И., Трофименко Н.Е. и др. // Коллоид. журн. 1999. Т. 61. № 5. С. 687-692.
5. Закарин Н.А., Акурнекова А.К., Волкова Л.Д., Григорьева В.П., Шаповалов А.А. // Известия НАН РК. Серия химическая. 2005. № 6. С. 1-7.
6. Закарин Н.А., Волкова Л.Д., Акурнекова А.К. //Материалы Международной научно-практической конференции «Современные проблемы органического синтеза, электрохимии и катализа» 4-5 мая 2006, Караганда. С. 133-136.
7. Sterte J. //Clay and Clay Minerals. 1986. V 34. № 6. P.658-664.
8. Авдеев М.В., Багрий Е.И., Маравин Г.Б. // Нефтехимия 2000. Т. 40. № 6. С. 430-437.

Резюме

[Al:Ti]HMM эртүрлі қатынастағы биметалды бағана-лы монтмориллонитке қондырылған Pt-, Pd- және Ni катализаторларының н-гександағы изомеризацияның каталитикалық реакциясы қарастырылды. Изомеризациялық белсенділік пен қышқылдық орталықтың мөлшері арасында өзара байланыстылық байқалды.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского МОН РК,
г. Алматы Поступила 12.11.2007 г.