

УДК 665.656.2;66.694

Н.А. ЗАКАРИНА, М.М. МАЛИМБАЕВА,  
Г.В. АКУЛОВА, В.П. ГРИГОРЬЕВА, А.А. ШАПОВАЛОВ

## ИЗОМЕРИЗАЦИЯ н-ГЕКСАНА НА Pd-КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА ЦИРКОНИЙ СОДЕРЖАЩИЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ

Изучены кислотные и катализитические свойства Pd-катализаторов на основе природного монтмориллонита в Ca-форме (Ca-MM), пилларированного различными количествами Zr<sup>4+</sup> в реакции изомеризации н-гексана. Показано, что с увеличением содержания Zr происходит изменение структурных характеристик монтмориллонита, количества и силы кислотных центров. Выявлена зависимость между силой кислотных центров и изомеризующей способностью катализаторов.

Среди наиболее эффективных и экологически безопасных методов увеличения октанового числа наибольший интерес может представлять скелетная изомеризация легких фракций нефти. В конце 90-х годов в мировой нефтепереработке появилась новая технология изомеризации легкой нефти, связанная с использованием платиновых катализаторов на сульфатированном ZrO<sub>2</sub>. Такие катализаторы отличаются высокой устойчивостью к действию микропримесей серы, азота и влаги в процессах низкотемпературной (120–180 °C) изомеризации [1].

Казахстан помимо обширных нефтяных запасов богат месторождениями природных монтмориллонитов, которые могут быть использованы в качестве компонентов для производства катализаторов изомеризации. Ранее была показана высокая изомеризующая активность Pt и Pd-катализаторов, нанесенных на пилларированный Таганский монтмориллонит [2]. В связи с этим, исследование цирконийсодержащих пилларированных глин в качестве носителей металлических катализаторов представляет собой большой интерес [3,4].

Целью настоящей работы было исследование кислотных и катализитических свойств Pd катализаторов на основе активированного монтмориллонита в обменной Ca-форме в реакции изомеризации н-гексана в зависимости от содержания Zr.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления катализаторов использовался природный MM в Ca-форме, активированный серной кислотой по методике [5]. Далее, по-

лученный CaHMM пилларировали циркониевым комплексом (ZrOCl<sub>2</sub>) с различной концентрацией Zr<sup>4+</sup>: 2,5; 5,0 и 7,5 ммоль/г глины. Pd вводился методом пропитки в носитель (ZrCaHMM). Содержание Pd составляло 0,35 мас.%.

Изменение структуры катализаторов контролировали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре Дрон – 4-07 с кобальтовым антракатодом К<sub>α</sub>-излучением и методом BET по низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub> (Accusorb)

Кислотные свойства образцов исследовали методом термопрограммируемой десорбции NH<sub>3</sub> (ТПД).

Изомеризацию н-гексана проводили в лабораторной проточной установке со стационарным слоем катализатора в интервале температур от 250 до 400 °C и атмосферном давлении водорода, мольном соотношении H<sub>2</sub>: н-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> = 3,5 и объемной скорости по н-гексану 1,87 ч<sup>-1</sup>.

Анализ продуктов реакции проводили газохроматографическим методом на хроматографе «МОДЕЛЬ 3700» с капиллярной колонкой, заполненной сепароном.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали данные рентгенофазового анализа, структура исходного CaMM в процессе активации серной кислотой претерпевает значительные изменения, в результате чего происходит увеличение базального рефлекса [d<sub>001</sub>] монтмориллонита с 13,5 Е до 14,2 Е [6]. Это подтверждает, что происходит раздвижение межслоевых пространств природной глины. Основные рефлексы монтмориллонита (1,49, 1,67, 2,56 Е) не претерпевают изменений. Модификация

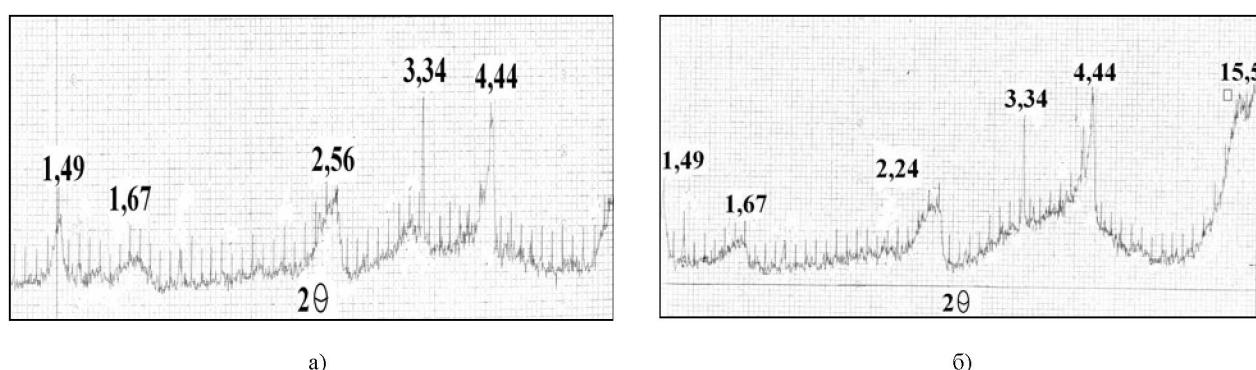


Рис. 1. Дифрактограммы: а) Zr(2,5)CaHMM, и б) Zr(7,5)CaHMM

активированного СаХММ циркониевым комплексом с содержанием Zr 2,5 и 5,0 ммоль/г глины приводит к исчезновению базального рефлекса, что может свидетельствовать об аморфизации структуры монтмориллонита (рис 1, а). Однако увеличение содержания Zr до 7,5 ммоль/г глины способствует росту базального рефлекса до 15,5 Е, и следовательно, движению слоев монтмориллонита (рис.1, б). На дифрактограммах Pd/Zr/СаХММ катализаторов базальные рефлексы отсутствуют, структурных элементов, относящихся к Pd не обнаружено. Это говорит о высокой дисперсности Pd-катализаторов, наиболее дисперсным является катализатор Pd/Zr (7,5) СаХММ.

Методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота было найдено, что введение 2,5 и 5,0 ммольZr/г гл. приводит к уменьшению удельной поверхности в 2 раза по сравнению с активированным монтмориллонитом, эффективный объем пор также значительно снижается (таблица 1). С увеличением концентрации Zr до 7,5 ммоль/г гл. удельная поверхность по сравнению с СаХММ снижается с 179,82 до 130,17 м<sup>2</sup>/г, а эффективный объем пор, наоборот, увеличивается в 1,5 раза. Пилларирование глины Zr вызывает перераспределение пор по размерам: увеличение концентрации Zr приводит к уменьшению содержания микропор (15-45 Е), а на кривых распределения пор по размерам появляется пик в области мезопор (45-70 Е), величина которого растет с ростом содержания циркония (Рис. 2, а.б,в,г). Количество микропор уменьшается с 86,9% на СаХММ до 44,4% на ZrСаХММ (Zr=7,5 ммоль/г гл.), доля мезопор с увеличением концентрации Zr растет с 13,1% на СаХММ до 55,5% на Zr(7,5)СаХММ.

Кривые термодесорбции NH<sub>3</sub> с Pd/СаХММ и Pd/ZrСаХММ катализаторов характеризуются тремя пиками десорбции NH<sub>3</sub> (табл. 2). Максимумы пиков десорбции NH<sub>3</sub> активированного СаХММ расположены при температурах 138, 189 и 329 °C. Введение Zr приводит к перераспределению кислотных центров по силе. На образце, с содержанием циркония 2,5 ммоль/г. глины исчезают кислотные центры средней силы и наряду с пиком при 320 °C, появляется пик, характеризующий сильные кислотные центры, с максимумом десорбции при 515 °C. Доля сильных кислотных центров с температурой максимума десорбции NH<sub>3</sub> при 515 °C составляет 24,2%. Количество слабых кислотных центров при этом незначительно растет, но сила их уменьшается за счет сдвига пика в более низкотемпературную область. Суммарное количество кислотных центров увеличивается с 171,7 до 232,4 мкмоль NH<sub>3</sub>/г кат.

Увеличение концентрации Zr до 5,0 и 7,5 ммоль/г глины приводит к значительному снижению как суммарного количества кислотных центров (143,3 и 157,1 мкмоль NH<sub>3</sub>/г кат.), так и доли сильных кислотных центров (8,4 и 20,4% соответственно). Одновременно увеличивается количество кислотных центров средней силы, их доли составляют 76,4% для Zr = 5,0 и 65,9% для Zr = 7,5 ммоль/г глины.

При введении Pd в активированный СаХММ наблюдается увеличение общего количества кислотных центров до 208,2 мкмоль NH<sub>3</sub>/г кат., одновременно растет доля слабых кислотных центров с 14,5 до 23,5%, и значительно увеличивается доля средних – с 16,6 до 62,5%. Появляется высокотемпературный пик при 508 °C, характерный для ZrСаХММ-систем, доля которых

Таблица 1. Удельная поверхность и эффективный объем пор активированного и пилларированного Zr мономориллонита в Ca-форме

Образец	SW, м <sup>2</sup> /г	V <sub>ADSmax</sub> , м <sup>3</sup> /г
CaHMM	179,82	0,142
ZrCaHMM Zr=2,5	91,858	0,075
ZrCaHMM Zr=5,0	94,171	0,0015
ZrCaHMM Zr=7,5	130,17	0,262

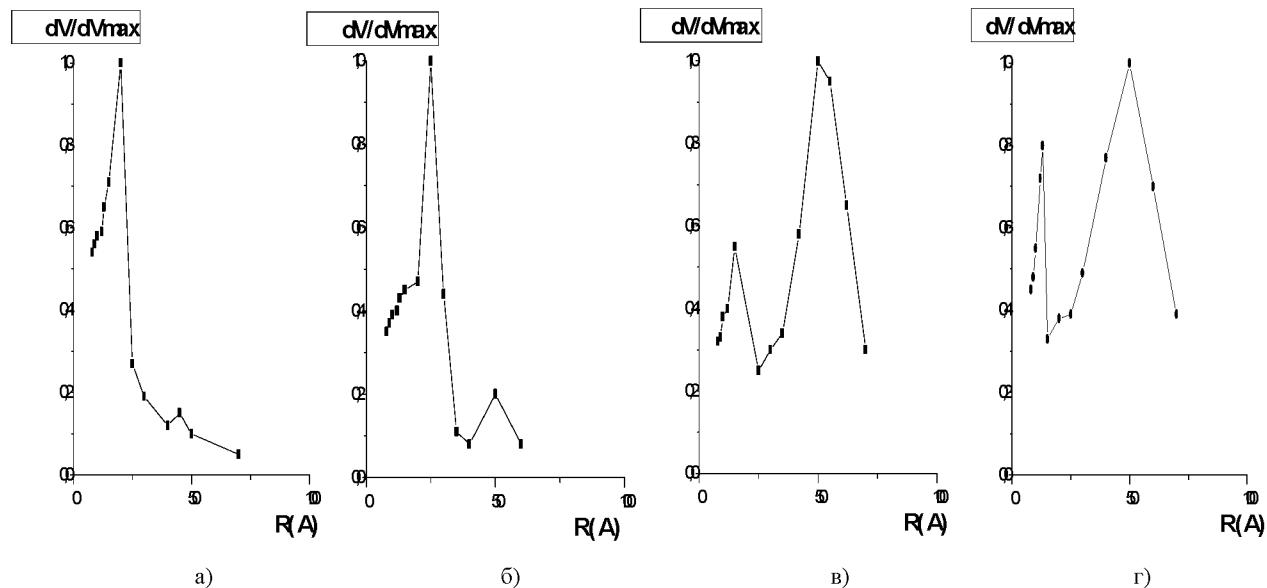


Рис. 2. Кривые распределения пор по размерам: а) CaHMM; б) ZrCaHMM Zr=2,5; в) ZrCaHMM Zr=5,0; г) ZrCaHMM Zr=7,5ммоль/г гл

Таблица 2. Влияние концентрации Zr на распределение кислотных центров по силе для CaHMM катализаторов

№ п.п.	Образец, Сод-е Zr, ммоль Zr/г ММ	Температура максимумов десорбции NH <sub>3</sub>			Кол-во к.ц. A <sub>1</sub>		Кол-во к.ц. A <sub>2</sub>		Кол-во к.ц. A <sub>3</sub>	
		T <sup>1</sup> <sub>дес.,</sub> °C	T <sup>2</sup> <sub>дес.,</sub> °C	T <sup>3</sup> <sub>дес.,</sub> °C	мкмоль NH <sub>3</sub> /г. Кт	%	мкмоль NH <sub>3</sub> /г. Кт	%	мкмоль NH <sub>3</sub> /г. Кт	%
1	CaHMM	138	189	329	24,7	14,5	28,2	16,6	118,8	68,9
2	ZrCaHMM Zr=2,5	120	320	515	35,6	15,3	140,6	60,5	56,2	24,2
3	ZrCaHMM Zr=5,0	112	262	494	21,8	15,2	109,4	76,4	12,1	8,4
4	ZrCaHMM Zr=7,5	115	299	513	21,6	13,7	103,6	65,9	31,9	20,4
5	Pd/CaHMM	126	303	508	48,9	23,5	130,2	62,5	29,1	14
8	Pd/ZrCaHMM Zr=2,5	128	253	292	80,0	28,5	48,5	16,6	162,7	54,9
9	Pd/ZrCaHMM Zr=5,0	124	232	316	43,5	18,4	96,5	40,7	96,7	40,9
10	Pd/ZrCaHMM Zr=7,5	122	186	297	19,1	10,1	49,8	26,2	120,9	63,7

на этом катализаторе составляет 14%. Нанесение Pd на столбчатый ZrCaHMM сдвигает пики в более низкотемпературную область, по сравнению с ZrCaHMM и Pd/CaHMM-катализатором. На Pd-катализаторе с содержанием Zr 5,0 ммоль/г. глины количество кислотных центров средней силы возрастает до 40,7 по сравнению

с 16,6% на Pd/Zr(2,5)CaHMM-катализаторе. В катализаторах с Zr 2,5 и 7,5 ммоль/г. глины пики термодесорбции, характеризующие сильные кислотные центры исчезают. Таким образом, введение Pd и Zr в состав CaHMM приводит к перераспределению спектра кислотных центров как по силе, так и по их количеству, в зависимо-

Таблица 3. Влияние содержания Zr на активность Pd/ZrCaPMM-катализаторов в процессе изомеризации н-гексана

Кол-во Zr, ммоль/г глины	T, °C	δ, %	S <sub>C<sub>4+</sub></sub>	S <sub>C<sub>6</sub></sub>	Состав продуктов, мас. %						
					YC <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	i-BUT	УПЕН- i-PEN	2,2- DMB	2- MPEN	3- MPEN	i-HEP
0	250	5,2	98,1	71,2	0,1	-	-	-	1,9	1,8	1,4
	300	15,2	99,7	90,7	сл.	-	-	0,1	8,5	5,2	1,4
	350	32,2	99,4	95,7	0,1	сл.	сл.	0,9	18,5	11,4	1,2
	400	46,9	98,3	94,7	0,8	0,1	0,4	2,2	26	16,2	1,2
	250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,5	300	1,9	100	36,8	-	-	-	-	0,6	0,1	1,2
	350	6,6	100	77,2	-	0,1	-	0,1	3,5	1,5	1,4
	400	19,2	98,3	83,3	0,4	1,2	0,3	0,7	10,4	4,9	1,3
	250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5,0	300	2,5	100	52	-	-	-	-	0,9	0,4	1,2
	350	5,8	100	74,1	-	0,1	-	сл.	2,9	1,4	1,4
	400	14,8	97,9	82,4	0,3	0,8	0,1	0,6	7,8	3,8	1,4
	250	5,8	100	100	-	-	-	-	3,2	2,6	-
7,5	300	6,1	100	80,3	-	-	-	-	3,3	1,6	1,2
	350	17,9	99,9	91,1	сл.	0,4	-	3,4	8,2	4,7	1,2
	400	31,7	97,5	87,7	-	-	-	-	-	-	-
	0,8	1,5	0,5	1,4	17,5	8,9	1,1	-	-	-	-

сти от концентрации Zr. Увеличение содержания Zr приводит к блокировке сильных кислотных центров, на которых преимущественно протекают процессы крекинга углеводородов. Доля К.Ц. средней силы значительно растет, что приводит к увеличению изомеризующей способности катализаторов.

В процессе изомеризации н-гексана катализитические свойства Pd/CaHMM и Pd/ZrCaHMM-катализаторов изменяются соответственно изменениям удельной поверхности и эффективного объема пор монтмориллонита, а также количества и силы кислотных центров (табл. 3).

Pd/CaHMM-катализатор активен при всех температурах. Конверсия н-гексана увеличивается с ростом температуры с 5,2 до 46,9%. Селективность по C<sub>6</sub>-изомерам также растет с 71,2% при 250 °C до 95,7 и 94,7% при 350 и 400 °C. При 250 °C в продуктах реакции преобладают 2- и 3-метилпентаны, найдены небольшие количества изогептанов. С увеличением температуры процесса уже при 300 °C появляются незначительные количества 2,2-диметилбутана, максимальный выход которого достигается при 400 °C и составляет 2,2%. При всех температурах образуются следовые количества продуктов крекинга. Наибольший выход C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-углеводородов составляет 0,8% при 400 °C. Это может быть связано с наличием на Pd/CaHMM-катализаторе сильных кислотных центров с температурой

десорбции 508 °C, которые являются активными в процессе гидрокрекинга.

Pd/ZrCaHMM-катализаторы с содержанием Zr<sup>4+</sup>=2,5 и 5,0 ммоль/г глины неактивны при 250 °C. При 300 °C степень превращения н-гексана составляет 1,9% на образце, содержащем Zr 2,5 ммоль/г глины и 2,5% на Zr=5,0 ммоль/г глины. Селективность катализаторов по C<sub>4+</sub>-изомерам составляет 100%. В продуктах обнаружены 2- и 3-метилпентаны и изогептаны. С увеличением температуры реакции конверсия увеличивается и достигает 19,2% для образца с содержанием Zr=2,5 ммоль/г глины и 14,8% на катализаторе с Zr=5,0 ммоль/г глины при 400 °C. Селективность по C<sub>6</sub>-изомерам на этих катализаторах составляет 83,5 и 81,9% соответственно, а селективность по C<sub>4+</sub>-изомерам снижается до 98,1 и 97,8% соответственно. В продуктах также преобладают 2- и 3-метилпентаны, изогептан, а также наблюдается появление изобутана и 2,2-диметилбутана. При 400 °C за счет процессов крекинга образуются C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-углеводороды в количестве 0,3-0,4%.

Катализатор, содержащий 7,5 ммоль Zr/g. глины, при 250 °C проявляет конверсию, равную 5,8% со 100% селективностью по C<sub>4+</sub> и C<sub>6</sub>-изомерам. В продуктах реакции присутствуют только 2- и 3-метилпентаны. При 300 °C степень превращения гексана растет до 6,1%, а селективность по C<sub>6</sub>-изомерам падает, за счет образования изо-

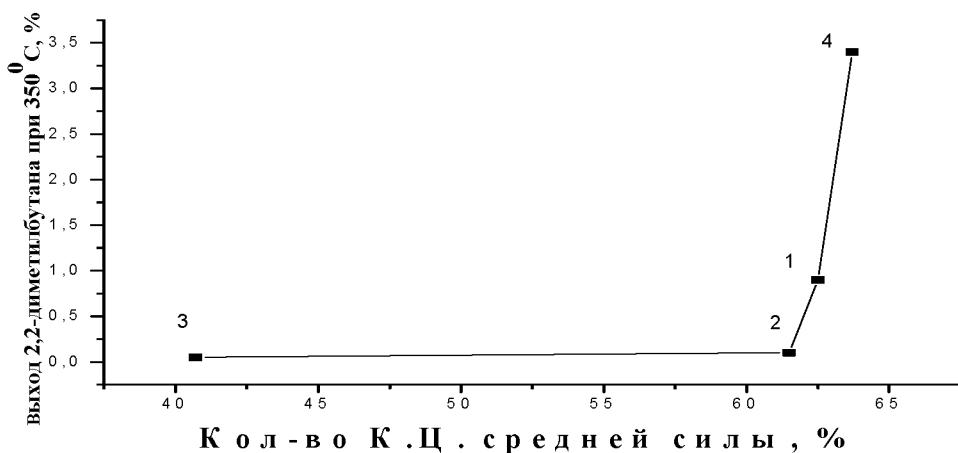


Рис. 3. Влияние количества кислотных центров средней силы на выход 2,2-диметилбутана при 350 °C: 1.Pd/CaHMM; 2.Pd/Zr(2,5)CaHMM; 3.Pd/Zr(5,0)CaHMM; 4.Pd/Zr(7,5)CaHMM

гептана. При 350 °C конверсия составляет 17,9%. В продуктах появляются небольшие количества изобутана, а также обнаружено наибольшее количество 2,2-диметилбутана – 3,4%. Увеличение температуры до 400 °C приводит к повышению конверсии до 31,7% с одновременным снижением селективности по C<sub>4+</sub>- и C<sub>6</sub>-изомерам за счет процессов крекинга

С точки зрения авторов [7,8], диразветвленные изомеры гексана возникают главным образом на внешней поверхности узко- и среднепористых катализаторов (экстернальных кислотных центрах) за счет изомеризации моноразветвленных. Это коррелирует с данными по изменению удельной поверхности и эффективного объема пор активированного и столбчатого ММ (Табл.1). Катализаторы на основе Zr/CaHMM с концентрацией Zr 2,5 и 5,0 ммоль/г гл. обладают наименьшей удельной поверхностью и эффективным объемом пор. На Pd-катализаторе, нанесенном на CaHMM, эти показатели значительно выше, что может быть причиной более высокой активности и селективности катализатора. Катализатор на основе Zr(7,5)CaHMM отличается наибольшим эффективным объемом пор 0,262 м<sup>2</sup>/г, и именно на данном катализаторе был обнаружен максимальный выход 2,2-диметилбутана. По видимому это связано с доступностью экстернальных кислотных центров для молекул н-гексана в процессе изомеризации.

На цирконийсодержащих образцах, независимо от количества Zr<sup>4+</sup> характерно образование небольшого количества газообразных C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-углеводородов только при высоких температурах.

На Pd/CaHMM-катализаторе C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-углеводороды образуются при всех температурах, что связано с наличием сильных кислотных центров (14%) с температурой десорбции 508 °C.

Сопоставление выхода 2,2-диметилбутана с количеством кислотных центров средней силы показало, что выход диразветвленного изогексана растет с увеличением количества кислотных центров средней силы (рис. 3). Максимальное количество 2,2-диметилбутана, равное 3,4%, найдено на Pd/Zr(7,5)CaHMM-катализаторе

Анализ полученных данных показал, что изомеризующая способность катализаторов зависит от изменения спектра кислотности: увеличение количества средних кислотных центров усиливает изомеризующую способность катализаторов, и способствует образованию дизамещенных изомеров н-гексана.

Таким образом, пилларирование цирконием Pd-катализаторов на основе активированного монтмориллонита в зависимости от концентрации Zr приводит как к изменению удельной поверхности и эффективного объема пор, и спектра кислотных центров по силе в зависимости от содержания Zr, так и каталитических свойств в процессе изомеризации н-гексана. Увеличение концентрации Zr ведет к образованию мезопористой структуры катализатора, способствующей изменению соотношения продуктов реакции. Обнаружено влияние изменения спектра кислотности на изомеризующую способность катализатора: рост количества средних кислотных центров приводит к увеличению выхода C<sub>6</sub> изомеров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Костенко А.В., Гоев М.М., Феркель Е.В., Соловьев А.И., Шакун А.Н., Федорова М.Л. Освоение низкотемпературного процесса изомеризации легких бензиновых фракций «ИЗОМАЛК-2» // Нефтепереработка и нефтехимия, №2, 2006. С. 38-39.

2. Закарина Н.А., Акурекова А.К., Волкова Л.Д., Григорьева В.П., Шаповалов А.А. Изомеризация н-гексана на Pd-содержащем столбчатом алюминиевом монмориллоните // Известия НАН РК, серия химическая. – 2005. №5. с 3-7.

3. Thomas Buchholz, Ute Wild, Martin Muhler. Hydroisomerization of n-hexane over Pt/sulfated zirconia: activity, reversible deactivation, and surface analysis // Applied Catalysis A: 1999, General 189, p. 225-236.

4. Романова Р.Г., Петрова Е.В. Кислотно-основные свойства поверхности бинарных систем на основе оксидов алюминия и циркония.// Кинетика и катализ, 2006, т. 47, №1, с. 141-150.

5. Батталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонита. // Алма-Ата: Наука КазССР, 1986с. 167 с.

6. Малимбаева М.М., Закарина Н.А., Акулова Г.В. Кислотные и изомеризующие свойства Pt-катализаторов на цирконийсодержащем монмориллоните. // Известия НАН РК, серия химическая. – 2007. №3. с 27-31.

7. Патрияк К.И., Бобонич Ф.М., Цупрык И.Н., Бобик В.В., Левчук Н.Н., Соломаха В.Н. О роли экстернальных кислотных центров Pd-содержащих цеолитных катализаторов изомеризации гексана // Нефтехимия, 2003, т 43, №6, с.425-433.

8. Sartre G., Chica A., Corma A. On the mechanism of alkane isomerisation (isodewaxing) with unidirectional 10-member ring zeolites. A molecular dynamics and catalytic study // J. Catal. 2000.V.195. No 2.p. 227-236.

## Резюме

Pd-катализаторының цирконий құрамды монтмориллониттегі изомерлік және қышқылдық қасиеті. Табиги Са-құрамды монтмориллонит негізіндең цирконимен модифицирленген цеолитсіз Pd-катализаторының каталитикалық және қышқылдық қасиеті зерттелген. Н-гексанның изомеризация процесіне катализатордың белсенділігіне қышқылдық орталыққа және олардың күшіне  $Zr^{4+}$ -дың әсері көрсетілген.  $Zr$  мөлшерін ұлғайт-қан сайын мотмориллониттің құрылымдық қасиеті, қышқылдық орталықтың күші және саны өзгереді.

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

*Поступила 27.06.2008 г.*