

УДК 665.656.2;66.694.187.3;669.234

Н. А. ЗАКАРИНА, А. М. АУТАНОВ

## НОВЫЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ Pd-КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ *n*-АЛКАНОВ

Исследована гидроизомеризация *n*-гексана на цеолитсодержащих Pd-катализаторах, полученных путем нанесения высокодисперсных золей Pd на носитель. Разработан высокоэффективный и стабильный Pd-катализатор, работающий в мягких условиях.

Создание бифункциональных цеолитсодержащих катализаторов для процесса гидроизомеризации легких парафиновых углеводородов представляет большой интерес для производства экологически чистого высокооктанового бензина [1, 2].

Для повышения активности и селективности действия металлоцеолитных катализаторов были использованы подходы, направленные на регулирование баланса между кислотной и гидротегидрирующей функциями катализаторов. С этой целью в состав катализатора вводились цеолиты с различными кислотными и структурными свойствами, оптимизировался состав активированных природных глин в матрице катализаторов, варьировалась дисперсность частиц металла путем использования гидрозолей платиновых металлов.

Коллоидные металлы занимают промежуточное положение между молекулярными кластерами и агрегатами типа черней или губок и по катализическим свойствам значительно отличаются от массивного металла. Известны способы приготовления золей металлов, которые отличаются однородным распределением частиц металла по размерам. Дисперсность гидрозолей может быть изменена при варьировании условий их приготовления и состава исходных соединений [3, 4].

Нами изучена катализическая активность наноразмерных цеолитсодержащих Pd-катализаторов, приготовленных различными методами и нанесенных на композиции из природного монтмориллонита (ММ) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в реакции изомеризации *n*-гексана.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидроизомеризацию *n*-гексана проводили в проточной установке при 250–450 °C и атмосферном давлении водорода, мольном соотношении  $\text{H}_2:n\text{-C}_6\text{H}_{14} = 3,5$  и объемной скорости по *n*-гексану 0,82 ч<sup>-1</sup>. В качестве предшественников активных металлов использовались  $\text{PdCl}_2$ , а также золи Pd со

средним размером частиц 35–40 (зола 1), и 45–50 Å (зола 2) синтезированные в водных растворах, которые вводили в катализаторы методами пропитки и ионного обмена. Активированный ММ использовали в качестве одного из компонентов носителя. Активацию ММ проводили по известной методике [5].

В состав катализаторов вводили цеолиты: морденит (НМ), цеолит ZSM-5 с модулем 30 и 50 и цеолит β.

Распределение кислотных центров определяли методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака. Анализ продуктов реакции осуществляли на хроматографе «Модель 3700» с капиллярной колонкой, заполненной сепароном. Для контроля за составом катализаторов использовали атомно-эмиссионный и рентгенофазовый анализы. Дисперсность частиц Pd определяли электронно-микроскопически (EMB-125K) методом реплик с экстракцией с применением микродифракции.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

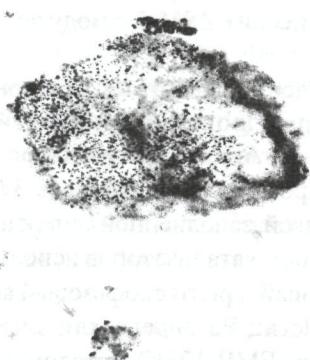
Для выяснения влияния дисперсности металлических частиц на изомеризующие свойства были синтезированы Pd-катализаторы на основе золей. С этой целью были приготовлены концентрированные гидрозоли Pd с преимущественным размером частиц 35–40 и 45–50 Å. Согласно данным электронной микроскопии катализаторы характеризуются однородным распределением частиц по размерам. Содержание частиц заданного размера находится в пределах 90–95 % (рис.1).

Цеолитсодержащие катализаторы, полученные из высокодисперсных гидрозолей Pd с контролируемым размером частиц, проявляют более высокую активность в реакции изомеризации *n*-гексана, чем катализаторы, полученные из  $\text{PdCl}_2$  (табл.1).

Из табл. 1 видно, что на морденитсодержащих Pd-катализаторах из  $\text{PdCl}_2$  (№ 301) конверсия *n*-гексана при 450 °C достигает 63,6%. Процесс на этом

Таблица 1. Изомеризация *n*-гексана на Pd-катализаторах, модифицированных различными цеолитами

№ катализатора	Катализатор	T, °C	Конверсия, %	S <sub>1-C<sub>6</sub></sub>	Выход C <sub>1</sub> –C <sub>4</sub> -газов, %	Σ кис. центров, мкмоль NH <sub>3</sub> /г кат.
201	Pd/β+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MM	250	1,4	90,1	-	337,3
		350	18,4	33,4	3,6	
		450	44,1	50,8	6,3	
301	Pd/HM+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MM	250	23,8	97,8	-	387,7
		350	58,4	55,2	15,8	
		450	63,6	72,4	25,4	
401	Pd/ZSM-5+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MM	250	7,9	100	-	244,3
		350	45,8	95,3	1,2	
		450	74,5	0	26,7	
302	0,35%Pd-золь(1)/HM+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MM	250	7,8	91,8	-	н/о
		350	55,6	75,8	10,4	
		450	54,3	55,5	15,3	
303	0,35%Pd-золь(2)/HM+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MM	250	10,7	95,8	-	824,9
		350	51,5	82,8	4,2	
		450	67,7	67,0	12,3	

Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок Pd (золь 2)/ZSM-5+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MM-катализатора.

Увеличение 18 500

катализаторе идет по двум направлениям – гидрокрекинг и изомеризация. Введение в состав катализатора Pd-зoley (образцы № 302 и 303) позволяет увеличить удельный вес превращения *n*-гексана в направлении изомеризации. Так, при 450 °C на этих катализаторах увеличивается выход изогексанов и снижается выход газообразных C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-углеводородов. Данные по термодесорбции NH<sub>3</sub> показали, что содержание кислотных центров на Pd-катализаторе из зoley резко увеличивается по сравнению с результатами на катализаторе из PdCl<sub>2</sub> (табл. 1).

При переходе к катализаторам одинакового состава, содержащим цеолит ZSM-5 (см. табл. 1, 2, №401, 402, 403), наблюдается сходная картина. Конверсия *n*-гексана на катализаторах на основе зoley Pd ниже, чем на катализаторах из PdCl<sub>2</sub>, в основном за счет снижения гидрокрекирующей активности, тогда как изомеризующая активность растет (табл. 2).

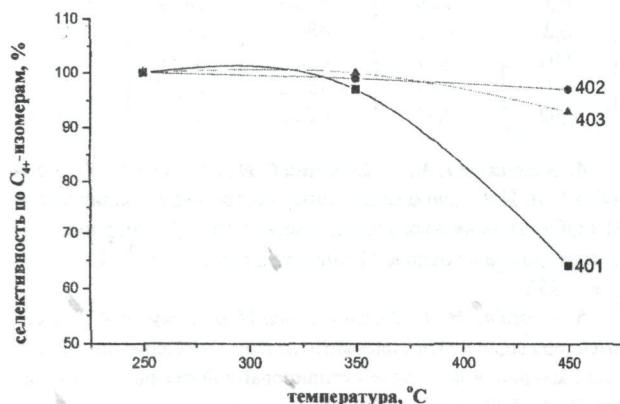
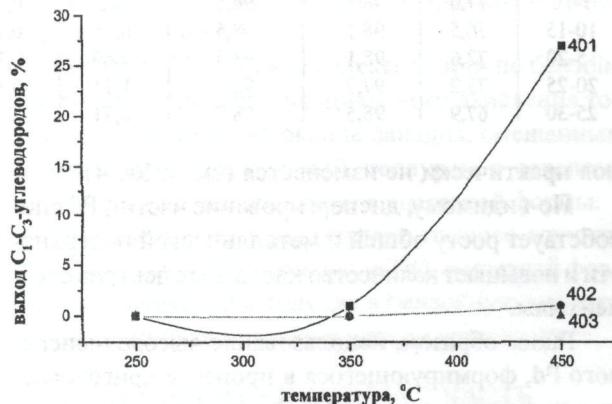
При 350 °C селективность по изогексанам несколько выше для катализатора из Pd-золя (2) (см. табл. 2, №403), чем на катализаторе из PdCl<sub>2</sub> (см. табл. 1, №401). Повышение температуры до 450 °C приводит к тому, что на Pd-катализаторе из PdCl<sub>2</sub> в катализате не обнаружено изогексанов, тогда как на Pd-катализаторе из золя (2) селективность по изо-C<sub>6</sub> сохраняется на уровне 91,1%. На этом катализаторе в интервале температур 250–450 °C не обнаружено газообразных C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-углеводородов, в то время как на катализаторе из PdCl<sub>2</sub> количество C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-углеводородов при 450 °C достигает 26,7% (табл. 1, №401).

В продуктах реакции гидроконверсии *n*-гексана на Pd-золь/ZSM-5 катализаторах не обнаружено дизамещенных изомеров из-за меньших размеров каналов цеолита ZSM-5 по сравнению с цеолитами β и HM, что согласуется с ранее полученными результатами [6, 7].

При переходе к катализаторам, промотированным цеолитом β (табл. 1, 2 №201, №202), было обнаружено, что они характеризуются значительно более низкой конверсией *n*-гексана, чем катализаторы с ZSM-5 и HM. Между тем влияние температуры на изомеризующую активность и количество продуктов гидрокрекинга *n*-гексана на катализаторах на основе Pd-зoley сохраняется таким же, как и на катализаторах с ZSM-5 и HM. Селективность по изо-C<sub>6</sub> и изо-C<sub>4+</sub> сохраняет более высокое значение во всем интервале температур для Pd-катализаторов на основе зoley, чем для катализатора из PdCl<sub>2</sub>. Удельный вес процессов гидрокрекинга на этих

Таблица 2. Изомеризация *n*-гексана на Pd-катализаторах, модифицированных цеолитами ZSM-5 и β

№ катализатора	Катализатор	T, °C	α, %	Селективность		Выход C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> , %	Выход iC <sub>4</sub> +iC <sub>5</sub>	Выход изо-C <sub>6</sub>
				S <sub>i-C<sub>6</sub></sub> , %	S <sub>i-C<sub>4+</sub></sub> , %			
402	0,35 Pd-золь(1)/ZSM-5+ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MM	250	1,0	100	100	-	-	1,0
		350	8,7	32,7	98,6	-	1,4	7,2
		450	60,4	55,1	96,8	1,5	17,9	33,3
403	0,35 Pd-золь(2)/ZSM-5+ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MM	250	0,2	100	100	-	-	0,2
		350	6,4	100	100	-	-	6,4
		450	35,8	91,1	92,6	-	-	33,0
202	0,35 Pd-золь(1)/ β + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MM	250	0,8	100	100	-	-	0,8
		350	2,0	75,0	100	-	0,5	1,5
		450	17,5	66,3	84,6	2,1	3,0	1,6
203	0,35 Pd-золь(2)/ β + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MM	250	0,8	34,2	100	-	-	0,2
		350	7,0	49,3	90,7	0,2	-	3,5
		450	19,9	59,1	72,7	2,8	-	11,8

Рис. 2. Селективность по C<sub>4+</sub>-изомерам на цеолитсодержащих Pd-катализаторах из PdCl<sub>2</sub> (401) и Pd-золях (402, 403) в зависимости от температуры процессаРис. 3. Выход C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-углеводородов на цеолитсодержащих Pd-катализаторах из PdCl<sub>2</sub> (401) и Pd-золях (402, 403) в зависимости от температуры процесса

катализаторах также значительно ниже, чем на Pd-катализаторе из PdCl<sub>2</sub>.

Сопоставление свойств Pd-катализаторов, модифицированных различными цеолитами при одинаковом методе получения, показало, что катализаторы из Pd-золя (2) обладают наиболее высокой изомеризующей активностью (рис. 2) и количество образующихся в результате гидрокрекинга C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-углеводородов наименьшее (рис. 3).

Наилучшие результаты по изомеризации *n*-гексана были получены на Pd-катализаторе из золя (2), модифицированном цеолитом ZSM-5. Обнаружено, что даже при 450 °C на этом катализаторе не образуются продукты гидрокрекинга, а селективность по C<sub>4+</sub>-изомерам достигает 92,6%. На основании полученных данных нами были изменены условия формирования высокодисперсных частиц Pd на носителе в процессе предварительной подготовки ка-

тилизаторов. На полученном катализаторе оптимального состава и оптимальной дисперсности частиц Pd (способ 3) конверсия *n*-гексана достигает 72,5% при селективности по всем изомерам 98,2% (табл. 3).

Найдено, что с увеличением модуля высококремнеземного цеолита ZSM-5 до 50 конверсия *n*-гексана растет до 78,4% при селективности по изо-C<sub>4+</sub> 95,2% (см. табл. 3, №405а).

Селективность по изомерам цеолитсодержащих Pd-катализаторов оптимальной дисперсности в процессе длительных испытаний постепенно повышается и достигает 98,5%, тогда как в ходе непрерывных испытаний конверсия *n*-гексана снижается (табл. 4).

Анализ изменения состава продуктов реакции в ходе испытаний показал, что конверсия уменьшается в основном за счет снижения количества продуктов гидрокрекинга, тогда как количество изогекса-

Таблица 3. Изомеризация *n*-гексана на Pd-катализаторах оптимального состава при варьировании модуля цеолита ZSM-5 (M=30 и M=50)

№ катализатора	Катализатор	Температура, °C	Конверсия, %	Селективность	
				изо-C <sub>4+</sub>	изо-C <sub>6</sub>
404	Pd(способ 3)/ZSM-5(30)+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MM	350	64,8	96,2	95,4
404a	Pd (способ 3а)/ ZSM-5(30)+ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MM	350	72,5	98,2	97,5
405	Pd(способ 3)/ZSM-5(50)+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MM	350	72,4	96,8	95,4
405a	Pd (способ 3а)/ ZSM-5(50)+ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MM	350	78,4	95,2	93,2

Таблица 4. Изменение состава продуктов изомеризации *n*-гексана в зависимости от времени испытаний

T, ч	a, %	S <sub>i-C<sub>6</sub></sub> , %	S <sub>i-C<sub>4+</sub></sub> , %	Состав продуктов, %						
				C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>	i-C <sub>4</sub>	i-C <sub>5</sub>	ДМБ	2МП	3МП	ДМП
0-5	78,4	93,4	95,2	3,5	0,39	0,6	1,21	47,78	24,19	0,37
5-10	77,6	96,1	96,8	2,3	0,23	0,3	1,09	48,23	24,99	0,09
10-15	76,5	98,1	98,5	0,85	0,11	0,2	0,72	48,18	26,17	0,03
15-20	72,6	98,1	98,8	0,69	0,12	0,04	0,71	45,31	25,51	0,04
20-25	73,2	97,7	98,1	1,11	0,16	0,1	0,89	45,62	25,33	0,06
25-30	67,9	98,5	98,7	0,71	0,1	0,02	0,77	42,53	23,50	0,05

нов практически не изменяется (см. табл. 4).

По-видимому, диспергирование частиц Pd способствует росту общей и металлической поверхности и повышает количество кислотных центров средней силы.

Таким образом, использование высокодисперсного Pd, формирующегося в процессе приготовления цеолитсодержащего катализатора, позволило создать катализаторы с высокой изомеризующей способностью, работающие в мягких условиях (атмосферное давление, 300–350 °C).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Левинбук М. И., Сюняев З. И. Влияние структуры нефтеперерабатывающей промышленности США, Западной Европы и России на компонентный состав бензинов, удовлетворяющих новым требованиям к качеству автомобильных топлив // Российский хим. журнал. 1997, № 1. С. 42-46.

2. Кустов Л. М. Научно-техническое сотрудничество: анализ возможностей в свете перспектив развития химического рынка // Там же. С. 5-19.

3. Закарина Н. А., Закумбаева Г. Д. Высокодисперсные металлические катализаторы. Алма-Ата: Наука, 1987. 168с.

4. Максимов Г. М., Зайковский В. И., Матвеев К. И., Лихолов В. А. Получение коллоидных растворов металлического Pd, стабилизованных полиоксометаллатами, и нанесенных катализаторов на их основе // Кинетика и катализ. 2000. Т.41, № 6. С. 925-932.

5. Закарина Н. А., Фазилддинова Н. Б., Аккулов А. Г. Цеолитсодержащие платиновые катализаторы изомеризации *n*-гексана с матрицей на основе активированной глины // Нефтехимия. 2002. Т.42, № 2. С. 118-122.

6. Степанов В. Г., Пословина Л. П., Малоземов Ю. В., Малышева Л. В., Ионе К. Г. Изомеризация *n*-гексана на Pd-содержащих цеолитах различных типов // Нефтехимия. 2002. Т. 40, № 6. С. 441-450.

7. Закарина Н. А., Аутанов А. М. Влияние природы цеолита на гидроизомеризацию *n*-гексана на Pd-содержащих катализаторах // Изв. МОН РК, НАН РК сер.хим.2004, №1. С. 18-24.

## Резюме

Pd-тасымалдағышына жағарыдисперсті күлдің қондыру жолымен алынған цеолит құрамды Pd-катализаторлық *n*-гександығы гидроизомеризациясы зерттелді. Жұмсақ жағдайда жұмыс істейтін жағары эффективті және тұракты Pd-катализаторлары өндөлді.

Институт органического катализа

и электрохимии им.Д.В Сокольского МОН РК,

г.Алматы

Поступила 26.12.2005.