

УДК 665.656.2;658.6

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

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ГЕКСАНА НА Pd/AlNaHMM-КОМПОЗИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ HCeY-ЦЕОЛИТОМ

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», г.Алматы

Рассмотрена реакция изомеризации н-гексана на Pd/AlNaHMM-композитном катализаторе, модифицированном HCeY- цеолитом. Определено влияние HCeY- цеолита в составе композита на основе пилларированной алюминием монтмориллонитовой Таганской глины на активность, селективность процесса и физико-химические характеристики катализатора.

Среди известных нефтехимических процессов привлекает внимание реакция изомеризация н-алканов возможностью превращения легкой бензиновой фракции в высокооктановые компоненты.

Анализ литературы [1,3-5] и собственных экспериментальных данных [2] показал, что палладий, вносимый в композитный катализатор, вместо ранее используемой платины, успешно выполняет гидрирующе-дегидрирующую функцию, особенно при нанесении на пилларированную глину [1,5], обладающую значительной кислотностью, с получением композитного материала с бифункциональными свойствами, необходимыми для проведения гидроизомеризации н-алканов.

Целью данной работы является сопоставление активностей бесцеолитных и промотированных цеолитом палладиевых катализаторов, нанесенных на пилларированный алюминием Таганский монтмориллонит в изомеризации н-гексана для выбора оптимальных составов катализаторов процесса.

Экспериментальная часть

Синтез столбчатого (AlNaHMM) на основе Таганского ММ в натриевой форме описан нами в [5]. Методика получения цеолитсодержащих катализаторов состояла в механическом смешении HCeY (15мас.%), нанесение Pd (0,35мас.%) из раствора PdCl₂ пропиткой с последующим термическим разложением до оксидов и восстановлением водородом при 200-450°C.

Текстурные характеристики образцов определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на приборе ACCUSORB. Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных столбчатых глин и катализаторов на их основе проводили на дифрактометре DRON-4*0.7; с CoK_α-излучением. Содержание кислотных центров (к.ц.) и их силу определяли методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака, дисперсность частиц металлов определяли электронно-микроскопически (ЭМВ-125) методом реплик с экстракцией с применением микродифракции.

Реакцию изомеризации осуществляли в установке проточного типа в интервале температур 250-400°C при атмосферном давлении водорода, мольном отношении H₂:C₆H₁₄=3,5 и объемной скорости подачи н-гексана, составляющей 0,82 ч⁻¹.

Результаты и их обсуждение

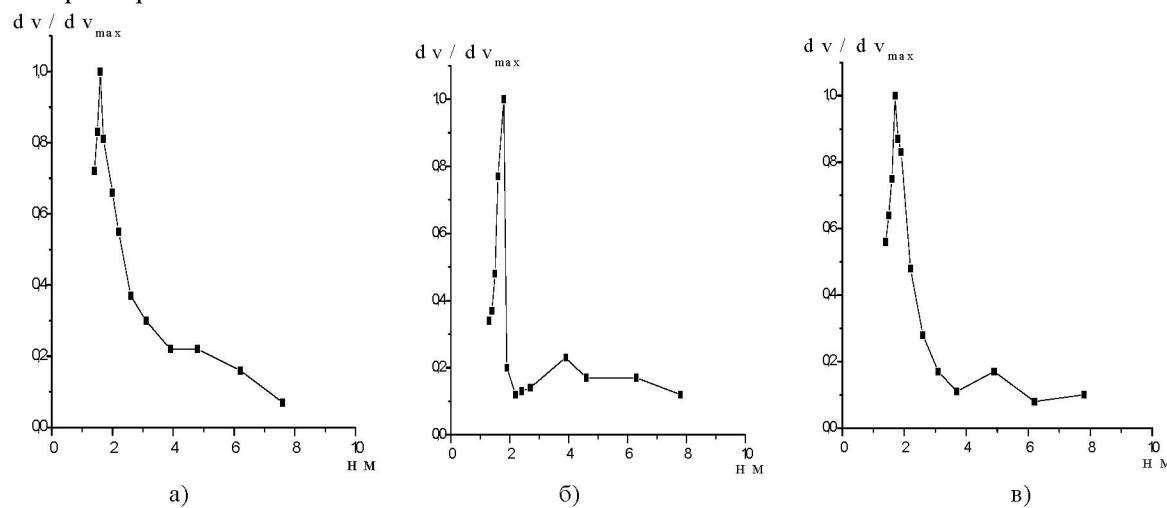
Остановимся на некоторых физико-химических характеристиках образцов.

Таблица 1. Изменение соотношений микропор и мезопор в Pd/AlNaHMM композитном катализаторе, модифицированном цеолитом HCeY в зависимости от концентрации пилларирующего агента

Образец	Al/NaHMM- ммоль/г	Содержание пор, %	
		< 20 Å	20-100 Å
Pd/AlHMM без цеолита	2,5	8,4	91,6
	5,0	7,6	92,4
	7,5	11,0	89,0
Pd/AlHMM + HCeY	2,5	29,0	71,0
	5,0	38,8	61,2
	7,5	34,7	65,3

Введение HCeY цеолита в состав композитного Pd/AlNaHMM-катализатора изменяет пористую структуру образца. На рисунке 1 приведены кривые распределения пор по их эффективным радиу-

сам для Pd/AlNaHMM+HCeY –образцов с различным количеством Al^{3+} в пилларирующем агенте по отношению к NaHMM, а в таблице 1- рассчитанные значения процентного содержания пор различных размеров.



Обозначения кривых: а – Pd – 2,5 ммоль/Al³⁺/г; б – Pd – 5,0 ммоль/Al³⁺/г; в – Pd – 7,5 ммоль/Al³⁺/г

Рис. 1. Кривые распределения пор по их радиусам образцов Pd/AlNaHMM – композитного катализатора, модифицированного цеолитом HCeY в зависимости от концентрации пилларирующего агента.

Из анализа кривых и рассчитанных значений содержания микро- и мезопор видно, что введение цеолита приводит к увеличению количества микропор в 3,2-5,1 раза. У бесцеолитного столбчатого алюминиевого монтмориллонита, напротив, идет расширение области мезопор, максимальное количество которых, равное 92,4%, наблюдалось на Pd/Al(5,0)NaHMM-катализаторе [2]. Значения удельных поверхностей цеолитсодержащих катализаторов максимальны для пилларированных образцов с концентрацией Al 7,5ммоль/г ($227,1\text{m}^2/\text{г}$) и лежат в тех же пределах, что и для бесцеолитных катализаторов ($238,9\text{m}^2/\text{г}$).

В таблице 2 приведены данные по изомеризации н-гексана на Pd/AlNaHMM-катализаторе, модифицированном HCeY-цеолитом. В этой же таблице приведены данные для оптимального бесцеолитного катализатора.

Таблица 2. Изомеризация н-гексана на 0,35% Pd/AlNaHMM – композитных, модифицированных цеолитом HCeY, и бесцеолитных – катализаторах

Образец	T, °C	α , %	SC ₆ , %	S _{C6+} %	Выход продуктов реакции, %									
					{C ₂ -C ₄ }	н-C ₅	i-Б	2МБ	2,2ДМБ	2МП	3МП	2,4ДМП	3,3ДМП	2МГ
1.(2,5)	250	24,0	91,7	100	-	-	-	-	7,2	10,5	4,3	2,0	-	-
	300	31,9	85,6	90,3	1,5	0,8	0,4	0,4	2,0	15,9	9,4	1,5	-	v-
	350	68,3	49,5	50,8	31,6	0,7	0,6	0,7	4,0	19,1	10,7	0,8	0,1	-
	400	81,4	39,6	40,9	43,8	1,0	1,8	1,5	3,7	18,0	10,5	0,6	0,5	-
2.(5,0)	250	12,9	5,4	100	-	-	-	-	-	0,3	0,4	1,2	10,9	0,1
	300	20,9	15,8	99,0	0,1	-	-	0,1	0,1	1,6	1,6	2,2	15,1	0,1
	350	30,9	81,9	91,3	2,2	-	0,4	0,1	0,6	15,6	9,1	0,1	2,7	0,1
	400	45,4	69,6	73,8	7,4	0,1	2,9	1,5	4,5	17,1	10,0	1,6	0,2	0,1
3.(7,5)	250	10,8	74,1	100	-	-	-	0,3	4,5	3,2	2,7	0,1	-	-
	300	19,8	68,2	85,9	2,0	0,4	0,2	0,2	1,0	7,4	5,1	2,9	0,6	-
	350	24,4	72,5	79,5	3,3	0,6	0,7	0,4	2,3	9,1	6,3	1,1	0,5	0,1
	400	32,4	64,8	68,2	8,1	0,8	0,9	0,5	4,2	10,1	6,7	0,6	0,4	0,1
4.(5,0) [2]	250	1,5	66,7	93,3	-	-	-	-	0,5	0,5	-	0,5	-	-
	300	6,1	98,4	98,4	-	-	-	-	4,5	1,5	-	0,1	-	-
	350	28,9	99,3	100	-	-	-	-	0,1	18,6	10,0	-	0,1	0,1
	400	51,8	99,6	100	-	-	-	-	9,0	26,6	16,0	-	0,1	0,1

Примечания: 1,2,3- модифицированные цеолитом Pd/AlNaHMM образцы с концентрациями (в скобках) 2,5; 5,0 и 7,5ммоль Al³⁺/гHMM; 4- бесцеолитный образец. SC₆ и S_{C6+} – селективности по изомерам.

Для всех HCeY- содержащих катализаторов наблюдается понижение селективности по C₆ и C₆₊-изомерам, возрастание количества газообразных углеводородов из-за протекающей параллельно основной реакции изомеризации – реакции крекинга. У лучшего из бесцелитных образцов 0,35 Pd/Al(5,0)NaHMM [2] конверсия н-гексана 51,8%, селективности по C₆ и C₆₊-изомерам при 350°C 99,3-100%.

На Pd/Al(5,0)NaHMM+HCeY катализаторе конверсия н-гексана не превышает 45,4% при селективности по C₆₊-изомерам 73,8% по сравнению с конверсией, равной 51,8%, при 100% селективности по изомерам для бесцелитной системы. Образование большого числа газообразных продуктов (до 43,8%) свидетельствует о протекающей реакции гидрокрекинга на HCeY-содержащих контактах, отличающихся повышенным содержанием сильных кислотных центров. Максимальное содержание сильных кислотных центров наблюдается на Pd/Al(5,0)NaHMM+HCeY катализаторе, которое составляет 51,9% (таблица 3).

Представляет интерес сопоставление кислотных характеристик бесцелитных и HCeY цеолит-содержащих катализаторов (таблица 3).

Таблица 3. Кислотность 0,35 % Pd/AlNaHMM композитных катализаторов, бесцелитного и модифицированных цеолитом HCeY

Образец	Содержание к.ц.	Кислотные центры			
		Слабые <200°C	Средние 200-300°C	Сильные >300°C	Общая ки- слот.
(2,5)Al-NaHMM+HCeY	%	23,3	25,3	51,4	100
	мкмоль NH ₃ /г	114,3	124,3	252,5	491,1
(5,0)Al-NaHMM+HCeY	%	29,6	24,1	46,3	100
	мкмоль NH ₃ /г	241,2	195,7	376,8	813,7
(2,5) Pd/AlNaHMM+HCeY	%	27,8	27,5	44,7	100
	мкмоль NH ₃ /г	148,2	146,5	238,6	533,3
(5,0)Pd/AlNaHMM+HCeY	%	21,0	27,1	51,9	100
	мкмоль NH ₃ /г	87,4	112,4	215,6	415,4
(5,0) Pd/AlNaHMM	%	29,8	38,8	31,4	100
	мкмоль NH ₃ /г	125,0	162,6	131,7	419,3

Примечание: в скобках обозначена концентрация пилларирующего агента в ммоль/г ММ.

Сопоставление кислотных характеристик бесцелитного и HCeY цеолитсодержащего катализатора с тем же соотношением Al³⁺ к NaHMM показывает, что при практически равной суммарной кислотности содержание сильных кислотных центров в 1,7 раза больше у цеолитсодержащего катализатора. Это также служит причиной понижения селективности процесса.

Таким образом, с ростом содержания сильных к.ц. и относительных количеств микропор, в изученных Pd-катализаторах, модифицированных цеолитом в замещенной форме HCeY, направление гидроконверсии н-гексана изменяется: растет гидрокрекинг, а доля процесса изомеризации снижается.

По данным электронной просвечивающей микроскопии при внесении HCeY- цеолитов в композитный катализатор происходит укрупнение частиц палладия по сравнению с бесцелитными катализаторами одного и того же состава (рисунок 2).

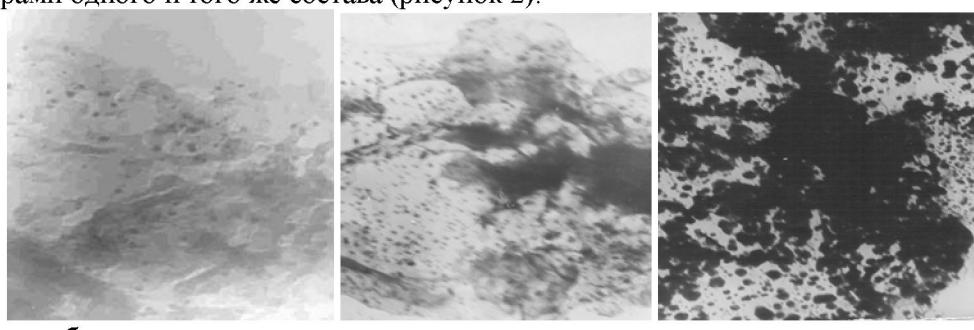


Рис 2. Электронномикроскопические снимки Pd/AlNaHMM (а) и Pd/AlNaHMM+ HCeY (б,в). Увеличение 120 000

Как видно из рисунка 2, на Pd/AlNaHMM+HCeY-катализаторе обнаруживаются более крупные частицы металла по сравнению с бесцеолитными катализаторами. В случае бесцеолитного Pd-катализатора на столбчатом алюминиевом монтмориллоните (рисунок 2 а) Pd частицы имеют размеры 50-80 Å. При введении цеолита HCeY в Pd/AlNaHMM-катализатор электронномикроскопически были обнаружены частицы Pd размером от 50 до 200 Å (рисунок 2 б), а также обширные скопления частиц Pd более крупных размеров от 50 до 500 Å (рисунок 2 в). Плотные частицы Pd встречаются отдельно и в смеси с оксидом Ce преимущественно на поверхности носителя. Данные электронномикроскопических измерений показывают, что на цеолитсодержащем катализаторе по сравнению с бесцеолитными катализаторами размер частиц палладия значительно растет.

Из опытных данных следует, что, если на бесцеолитных палладиевых катализаторах газообразные продукты гидрокрекинга отсутствуют, то на PtAlNaHMM+HCeY-катализаторе образуется до 43,8% C₁-C₄-углеводородов (таблица 2).

Формирование крупных частиц палладия с размерами от 50 до 500 Å и повышенное содержание сильных к.ц. (51,9%) в Pd/Al(5)NaHMM+HCeY катализаторе (таблица 3) способствует гидрокрекингу н-гексана с образованием газообразных углеводородов (таблица 2).

Проведенное исследование показывает, что усложнение композитного Pd-содержащего катализатора изомеризации введением HCeY-цеолита не приводит к увеличению эффективности процесса. Особенно резко это проявляется в снижении селективности изомеризации по C₆-изомерам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Issadi R., Garin F., Chitour Ch.E. Catalytic behavior of combined palladium-acid catalysts: use of Al and Zr pillared montmorillonite as supports. //Appl. Catal. 2001. General 207. Part1. P. 323-332.
2. Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Акурекова А.К., Комашко Л.В. Изомеризация н-гексана Pt-, Pd- и Ni-катализаторах, нанесенных на столбчатый монтмориллонит //Нефтехимия. 2008. Т.48. №3. С.187-193.
3. Степанов В.Г. Пословина Л.П., Малоземов Ю.В. и др. Гидроизомеризация н-гексана на Pd-содержащих цеолитах различных типов //Нефтехимия. 2002. Т.42. №3. С.441-450.
4. Бурсиан Н.Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов. Л.: Химия. 1985. 192с.
5. Zhu Y. Промышленное применение катализаторов изомеризации палладиевого типа //Petrol. Process and Petrochem. 2004. V.35. №12. с.29-32. РЖХим. 2007. № 15-19. 133.

REFERENCES

1. Issadi R., Garin F., Chitour Ch.E. //Appl. Catal. 2001. General 207. Part 1.P.323-332.
2. Zakarina N.A., Volkova L.D., Akurpekova A.K. i dr./Nephtechimia. 2008. T.48. №3.187-193. (in Russ.).
3. Stepanov W.G., Poslovina L.P., Malosemov Yu.I. i dr./Nephtechimia. 2002. T.42. №3.441-450. (in Russ.).
4. Bursian N.R. Technologia isomerizazii parafinovich uglevodorodov. L.: "Chimia".1985 – 192s. (in Russ.).
5. Zhu Y. //Petrol. Process and Petrochem. 2004. V.35. №12. 29-32. RZHHim. -2007. № 15-19.133.

Волкова Л.Д., Закарина Н.А., А.К.Ақурпекова

HCeY- ЦЕОЛИТИМЕН ТҮРЛЕНДІРЛГЕН Pd/AlNaHMM-КАТАЛИЗАТОРЫНДАҒЫ Н-ГЕКСАН ИЗОМЕРИЗАЦИЯСЫ

HCeY- цеолитімен түрлендірлген Pd/AlNaHMM- катализаторындағы н-гексан изомеризация реакциясы қарастырылған. Алюминиймен пиллапирленген Таған монтмориллониті саз балшығы негізіндегі катализатор құрамына HCeY- цеолиттің физика-химиялық қасиетіне, үрдістің белсенділігіне, селективтілігіне әсері анықталған.

Volkova L.D., Zakarina N.A., Akurpekova A.K.

ISOMERIZATION of n-HEXANE on Pd/AlNaHMM-COMPOSITE CATALYST MODIFIED by HCeY-ZEOLITE

The reaction of n-hexane isomerization on Pd/AlNaHMM composite catalyst modified by HCeY-zeolite was studied. An influence of HCeY-zeolite in content of composite based on pillared by aluminium of montmorillonite Tagan Clay on it's activity, selectivity of process and physico-chemical properties.