

УДК 665.656.2:66.694

*Н.А. ЗАКАРИНА, М.М. МАЛИМБАЕВА, Г.В. АКУЛОВА***ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ГЕКСАНА НА Pt-КАТАЛИЗАТОРАХ,  
НАНЕСЕННЫХ НА СТОЛБЧАТЫЙ Al-Zr-МОНТМОРИЛЛОНИТ***(Представлена академиком Е. А. Бектуровым)*

Изучены структурные, кислотные и каталитические свойства Pt-катализаторов на нанесенных на столбчатый Al-Zr-монтмориллонит (ММ), с различным отношением Al:Zr, в реакции изомеризации н-гексана. Показано, что формирование столбчатой Al-Zr-структуры сопровождается ростом удельной поверхности и объема пор ММ, увеличением относительного содержания мезопор и усилением кислотных свойств. Выявлена зависимость между характером пор, силой кислотных центров и изомеризирующей способностью катализаторов.

**Введение.** В настоящее время большой интерес вызывают цирконийсодержащие катализаторы низко- и среднетемпературной изомеризации н-алканов с использованием природных глин, представляющие собой термостабильные материалы с устойчивой мезопористой структурой и регулируемые кислотными характеристиками [1].

Целью работы являлось исследование структурных, кислотных и каталитических свойств Pt катализаторов на основе столбчатого Al-Zr-монтмориллонита из обменной Са-формы ММ, реакции изомеризации н-гексана в зависимости от содержания Al и Zr.

**Экспериментальная часть**

Для приготовления катализаторов использовался природный ММ в Са-форме, активированный серной кислотой по методике [2]. Полученный СаНММ пилларировали алюминиевым комплексом с различной концентрацией Al: 2,5; 5,0 и 7,5 ммоль/г глины. Затем отмытую и прокаленную глину пилларировали циркониевым комплексом ( $ZrOCl_2$ ) с концентрацией  $Zr^{4+}$ : 2,5 ммоль/г глины. Pt (0,35 мас.%) вводилась методом пропитки в носитель (Al-ZrСаНММ).

Изменение структуры катализаторов контролировали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре Дрон – 4-07 с кобальтовым антикатодом  $K_\alpha$ -излучением и методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции  $N_2$  (Accusorb).

Кислотные свойства образцов исследовали методом термопрограммируемой десорбции  $NH_3$  (ТПД).

Изомеризацию н-гексана проводили в лабораторной проточной установке со стационарным

слоем катализатора в интервале температур от 150 до 400 °С и атмосферном давлении водорода, мольном соотношении  $H_2$ :  $n-C_6H_{14}$  = 3,5 и объемной скорости по н-гексану  $1,87ч^{-1}$ .

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

**Результаты и их обсуждение**

Данные рентгенофазового анализа показали, что структура исходного СаММ в процессе активации серной кислотой претерпевает значительные изменения, в результате чего происходит увеличение базального рефлекса  $[d_{001}]$  монтмориллонита с 13,5 Е до 14,2 Е. Основные рефлексы монтмориллонита (1,50, 1,70, 2,54 Е) при активации не изменяются. Исходный ММ содержит небольшие количества кварца. Модифицирование активированного СаНММ Al-Zr (1:1) с содержанием Al и Zr=2,5 ммоль/г глины ведет к увеличению базального рефлекса до 15,2 Е (рис. 1а), что может свидетельствовать о раздвижении слоев монтмориллонита. При соотношении Al-Zr 2:1 (содержание Al составляет 5,0 ммоль/г глины) базальный рефлекс равен 15,6 Е. Увеличение отношения Al-Zr до 3:1 (Al =7,5 ммоль/г глины) вызывает максимальный рост базального рефлекса до 18,2 Е (рис. 1б). Основные рефлексы монтмориллонита (1,50, 1,70, 2,54 Е) сохраняются. Рефлексы 3,34, 4,44 Е отражают наличие кварца в ММ.

Методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота было найдено, что последовательное введение Al, а затем Zr в активированную форму СаНММ приводит к росту удельной поверх-

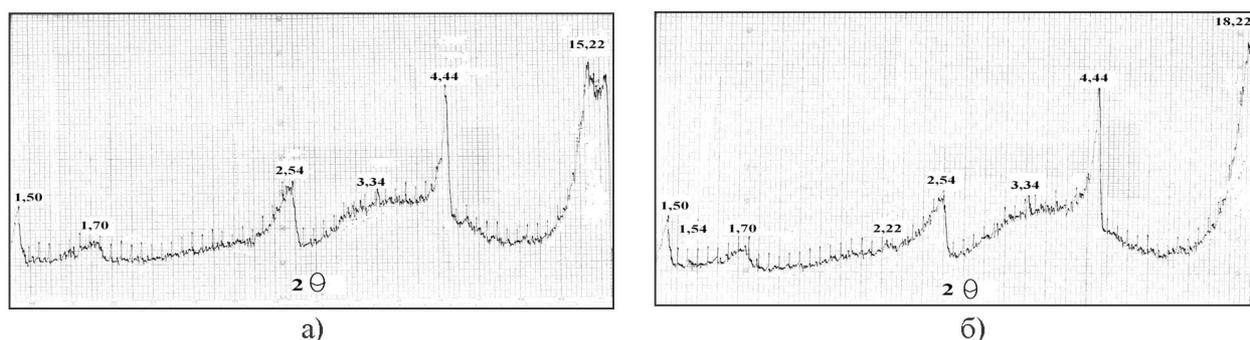


Рис. 1. Диффрактограммы столбчатого Al-Zr-MM: а) Al-Zr(1:1)CaHMM; б) Al-Zr(3:1)CaHMM [Zr=2,5 ммоль/г глины]

Таблица 1. Удельная поверхность и эффективный объем пор Al-Zr-MM

Образец	S, м <sup>2</sup> /г	V <sub>ADSm<sup>max</sup></sub> , мл/г	Относит. сод. пор, %	
			микропор	мезопор
CaHMM	179,8	0,142	86,9	13,1
Al:Zr(1:1)/CaHMM	291,7	0,393	24,6	75,4
Al:Zr(2:1)/CaHMM	273,6	0,357	28,9	71,1
Al:Zr(3:1)/CaHMM	295,8	0,363	21,7	78,3
Pt/Al:Zr(1:1)/CaHMM	135,4	0,252	29,7	70,3
ZrCaHMM	91,9	0,075	44,5	55,5

ности до 273,6-295,7 м<sup>2</sup>/г по сравнению с 179,8 м<sup>2</sup>/г активированного монтмориллонита (таблица 1).

Эффективный объем пор при этом увеличивается в 1,5 раза. Формирование столбчатой Al-Zr-MM структуры характеризуется перераспределением пор по размерам (рис.2). Введение Zr вызывает уменьшение количества микропор (15-45 Э) и рост числа мезопор (45-70 А) с 13,1 до

55,5% (рис.2 а,б). С введением в качестве столбиков биоксидных структур Al-Zr(1:1) наблюдается значительное возрастание доли мезопор по сравнению с ZrCaHMM и составляет 75,4% (рис.2 в).

При увеличении содержания Al до соотношений Al:Zr, равных 2:1 и 3:1, удельная поверхность и эффективный объем пор почти не изме-

Таблица 2. Влияние концентрации Al на распределение кислотных центров по силе для Pt/AlZrCaHMM катализаторов

№ кол-п.п.	Образец Сод-е Zr = 2,5 ммоль/г гли	T <sup>1</sup> <sub>дес.</sub> , °C	T <sup>2</sup> <sub>дес.</sub> , °C	T <sup>3</sup> <sub>дес.</sub> , °C	Кол-во к.ц. A <sub>1</sub>		Кол-во к.ц. A <sub>2</sub>		Кол-во к.ц. A <sub>3</sub>		Σ к.ц.
					мкмоль NH <sub>3</sub> /г. Кг	%	мкмоль NH <sub>3</sub> /г. Кг	%	мкмоль NH <sub>3</sub> /г. Кг	%	
1	CaHMM (без Zr)	138	189	329	24,7	14,5	28,2	16,6	118,8	68,9	171,7
2	Al:Zr(1:1)/ CaHMM	103	282	478	25,2	12,2	136	65,9	44,9	21,9	206,1
3	Al:Zr(2:1)/ CaHMM	116	227	429	33,9	12,4	186,6	68	53,9	19,6	274,4
4	Al:Zr(3:1)/ CaHMM	174	214	447	56,5	22,4	102,3	40,6	93,4	37	252,2
5	Pt/Al:Zr(1:1)/ CaHMM	120	217	305	77,2	37,4	23,2	11,2	106,1	51,4	206,5
6	Pt/Al:Zr(2:1)/ CaHMM	220	335	485	63,1	33,4	110,9	58,7	14,9	7,9	188,9
7	Pt/Al:Zr(3:1)/ CaHMM	153	239	367	46,9	26,3	79,2	44,4	52,1	29,3	178,2

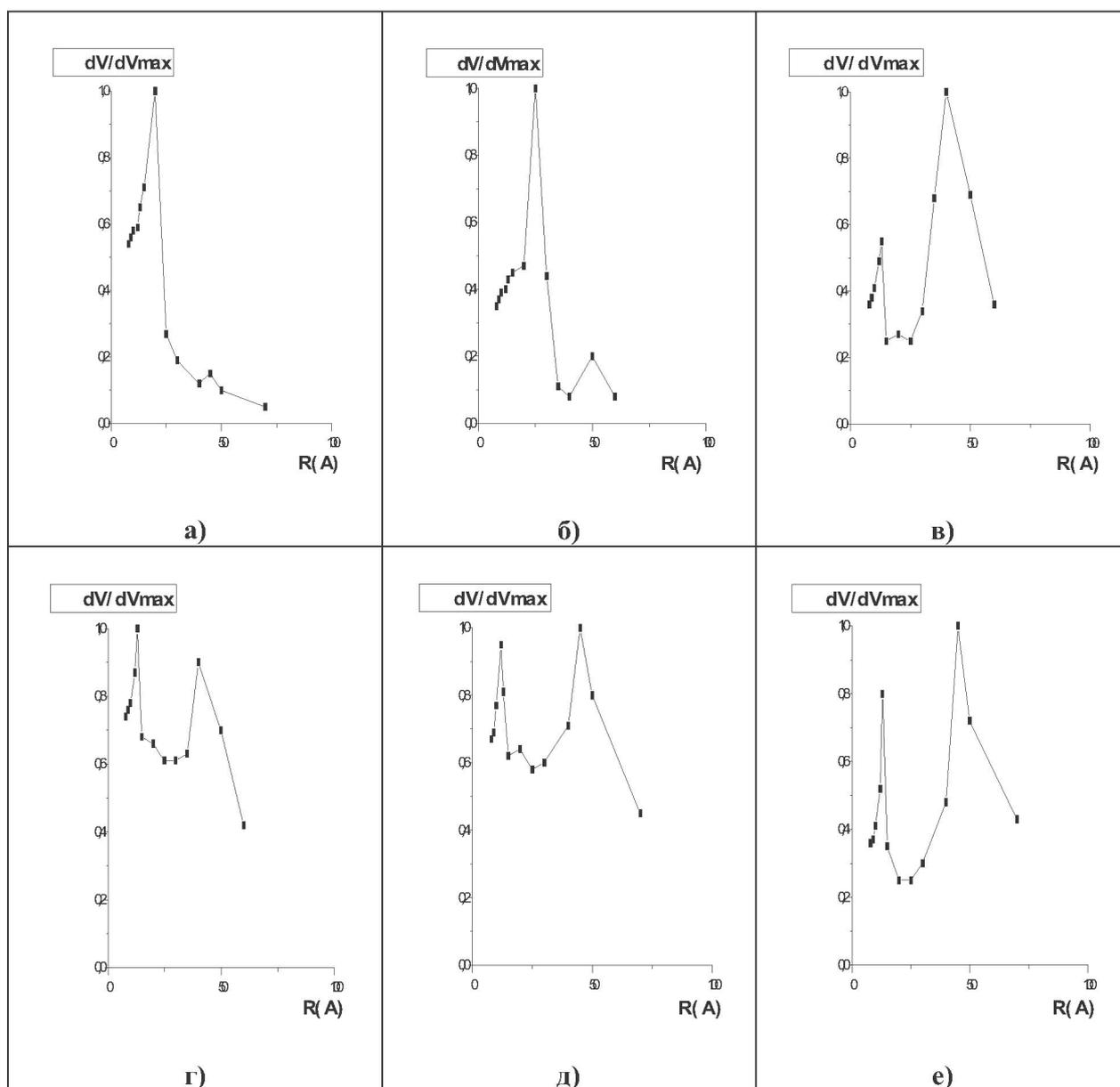


Рис. 2. Кривые распределения пор по размерам: а) CaHMM; б) ZrCaHMM; Zr=2,5; в) Al:Zr(1:1)CaHMM; Zr=2,5; г) Al:Zr(2:1)CaHMM; Zr=2,5; д) Al:Zr(3:1)CaHMM; Zr=2,5; е) Pt/Al:Zr(1:1)CaHMM; Zr=2,5 ммоль/г.

няются. Доля мезопор составляет 71,1 и 78,3% соответственно (рис.2 г, д). Нанесение Pt в Al:Zr(1:1)/CaHMM приводит к значительному снижению удельной поверхности с 291,67 до 135,37 м<sup>2</sup>/г, эффективный объем пор при этом также значительно снижается с 0,393 до 0,252 мл/г. На кривой распределения пор по размерам видно, что увеличивается количество микропор, а доля мезопор снижается до 70,3% по сравнению с 75,4% в Al:Zr(1:1)/CaHMM (рис. 2 в, е).

Кривые термодесорбции NH<sub>3</sub> Pt/AlZr/CaHMM-катализаторов характеризуются тремя пиками десорбции NH<sub>3</sub> (табл. 2). Максимумы пиков десорбции NH<sub>3</sub> активированного CaHMM расположены при температурах 138, 189 и 329 °С. Введение Al-Zr-композиции с содержанием 2,5 ммольAl/г глины приводит к сдвигу слабосвязанного пика десорбции NH<sub>3</sub> в более низкотемпературную область. Появляется пик десорбции при 282 °С, характеризующий кислотные центры сред-

Таблица 3. Влияние содержания Al на активность Pt/AlZrCaHMM-катализаторов в процессе изомеризации н-гексана

Отн-е Al:Zr, Zr=2,5 ммоль/г глины	T, °C	$\alpha$ , %	S <sub>C<sub>4+</sub></sub>	S <sub>C<sub>6</sub></sub>	Состав продуктов, мас. %							
					$\Sigma$ C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	i-BUT	$\Sigma$ PEN- i-PEN	2,2- DMB	2,3- DMB	MPEN		i-HEP
										2-	3-	
1:1	150	9,3	100	81,7	-	-	-	0,1	3,5	-	4,0	1,7
	200	11,8	100	77,1	-	-	-	-	3,6	5,5	-	2,7
	250	12,6	100	83,3	-	-	-	0,3	5,3	-	4,9	2,1
	300	14,0	100	83,6	-	-	-	3,5	-	4,2	4,0	2,3
	350	15,3	100	80,4	-	-	-	6,4	-	2,9	3,0	3,0
	400	17,0	97,1	85,3	0,4	0,2	0,4	0,5	8,0	-	6,0	1,5
2:1	150	1,5	100	66,7	-	-	-	-	0,3	-	0,7	0,5
	200	2,1	100	71,4	-	-	-	-	0,4	-	1,1	0,6
	250	4,9	100	67,3	-	-	-	-	0,7	-	2,6	1,6
	300	7,1	100	78,9	-	0,1	-	-	2,7	-	2,9	1,7
	350	18,9	93,6	85,2	1,0	-	0,3	0,3	9,5	-	6,3	1,5
	400	35,8	91,9	81,6	2,4	0,1	0,8	1,0	17,2	-	11	3,3
3:1	150	0,9	100	66,7	-	-	-	-	0,2	0,4	-	0,3
	200	11,4	100	97,4	-	-	-	-	1,0	10,1	-	0,3
	250	20,2	100	100	-	-	-	-	10,9	-	9,3	-
	300	19,2	100	100	-	-	-	-	10,3	-	8,9	-
	350	11,9	100	84,9	-	-	-	-	4,0	-	6,1	1,8
	400	8,9	100	33,7	-	-	-	0,5	1,7	-	0,8	2,0

ней силы, их доля составляет 65,9%. Третий пик десорбции NH<sub>3</sub> сдвигается в высокотемпературную область (478°C). Увеличение концентрации Al до 5,0 ммоль/г глины вызывает увеличение общего числа кислотных центров до 274,4 ммоль NH<sub>3</sub>/г кат, при этом соотношение слабых, средних и сильных кислотных центров почти не изменяется по сравнению с Al:Zr(1:1)/CaHMM-образцом. При введении Al-Zr в соотношении 3:1 происходит сдвиг пика десорбции, отвечающий за слабые кислотные центры в область более высоких температур. На этом образце наблюдается наибольшее количество сильных кислотных центров 37%.

Введение Pt приводит к уменьшению общего числа к.ц. и вызывает сдвиг пиков десорбции аммиака, отвечающих слабым кислотным центрам в более высокотемпературную область. На Pt/Al:Zr(2:1)/CaHMM-катализаторе пик, характеризующий слабые кислотные центры, исчезает, а также образуется температурный пик десорбции NH<sub>3</sub> с максимумом десорбции при 485 °C, характерный сверхсильным кислотным центрам.

Увеличение содержания Al в Al:Zr-композиции приводит к росту числа кислотных центров средней силы: 11,2% для 2,5 ммоль Al/г глины,

33,4% для 5,0 ммоль Al/г глины. Наибольшее количество кислотных центров средней силы – 44,4% наблюдается на Pt/Al:Zr(3:1)/CaHMM-катализаторе.

В процессе изомеризации н-гексана на Pt/AlZrCaHMM-катализаторах их активность и селективность изменяется в соответствии со структурными и кислотными характеристиками (табл. 3).

С увеличением температуры процесса степень превращения н-гексана растет и при 400 °C составляет 17%, селективность по C<sub>4+</sub>-изомерам составляет 97,1 а по C<sub>6</sub>-изомерам – 85,3%. В продуктах преобладают 2,2- и 2,3-диметилбутаны, 2- и 3-метилпентаны и изогептаны. Продукты гидрокрекинга образуются только при 400 °C.

На Pt/Al:Zr(2:1)/CaHMM-катализаторе помимо ди- и монозамещенных изогексанов и изогептанов, при температурах 350-400°C появляются продукты гидрокрекинга (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-углеводороды), также найдены небольшие количества изобутана и изопентанов. Это коррелирует с данными по кислотности катализатора (табл. 2). На Pt/Al:Zr(2:1)/CaHMM-катализаторе имеется наибольшее количество (66,6%) сильных и сверхсильных кислотных центров с пиком десорбции аммиака при 485°C.

Дальнейшее увеличение содержания Al ведет к образованию большего количества кислотных центров средней силы, которые, в свою очередь, способствуют процессу превращения n-гексана в диразветвленные изомеры, повышая изомеризующую способность катализаторов.

С увеличением температуры изомеризации до 250-300°C, степень превращения n-гексана возрастает до 19,2-20,2% со 100% селективностью по C<sub>6</sub>-изомерам. В продуктах обнаружены только C<sub>6</sub>-изомеры – 2,3-диметилбутан и 3-метилпентан. Максимальный выход 2,3-диметилбутана на этом катализаторе составил 10,9% при 250°C.

Было установлено, что чем больше относительное содержание мезопор в носителе – тем выше выход дизамещенных изомеров гексана. Согласно мнению авторов [3,4], диразветвленные углеводороды образуются при изомеризации моноразветвленных на внешней поверхности узко- и среднепористых катализаторов (экстернальных кислотных центрах). Наибольший выход 2,3-диметилбутана получен на катализаторе на основе AlZr(3:1)CaHMM, отличающегося наибольшей удельной поверхностью (295,76 м<sup>2</sup>/г) и самым высоким содержанием мезопор 78,3%. По-видимому, это связано с тем, что в достаточно крупных (45-70А) порах экстернальные центры доступнее для молекул n-гексана, и объемная молекула 2,3-диметилбутана образуется легче.

На Pt/AlZrCaHMM-катализаторах характерно образование C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-углеводородов только при высоких 350-400°C температурах.

Таким образом, пилларирование CaHMMAl-Zr-комплексом в зависимости от концентрации Al, влияет на изменение структурных и кислотных характеристик монтмориллонита, что непосредственно влияет на каталитическую активность катализаторов. Повышение концентрации Al увеличивает долю мезопор носителя, способствующих образованию дизамещенных углеводородов. Обнаружено влияние изменения спектра кислотности на изомеризующую способность

катализаторов: с увеличением количества сильных кислотных центров выход изогексанов снижается, а с увеличением количества средних кислотных центров – возрастает.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *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.
2. *Батталова Ш.Б.* Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонита // *Алма-Ата: Наука КазССР*, 1986с. 167 с.
3. *Патрыляк 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.
4. *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

Н-гексанның изомеризация реакциясында бағаналы Al-Zr монтмориллонит (ММ) қондырылған Al:Zr әр түрлі қатынастағы Pt-катализаторының құрылыстық, қышқылдық және каталитикалық қасиеттері зерттелген. Al-Zr-құрылыстық бағаналы монтмориллониттің құрылымы қышқылдық қасиеттің, мезопораның құрамының артуымен және ММ-ң беттік қабатымен саңылау көлемінің өсуімен өтеді. Катализатордың изомеризациялық қабілеттілігінің және саңылаумен қышқылдық орталықтың күші аралығында тәуелділік байқалған.

#### Summary

Were studied acid and catalytic proprieties of Pt-catalysts on the base of nature montmorillonite in Ca-form, pillared with Al-Zr-complex with different ratio of Al to Zr, in reaction of n-hexane isomerization. Was shown, that increasing of Al content leads to change of montmorillonite structure characteristics, quantity and pour of acid sites. Was founded dependence between pores character, acid sates pour and isomer ability of catalysts.

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

*Поступила 02.02.2009 г.*