N E W S
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
ISSN 2224-5286
Volume 4, Number 424 (2017), 56 – 64

UDC 665.656.2;622.361.16

N.A.Zakarina[1], A.K.Akurpekova[1], L.S. Djumabaeva[2], D.A.Zhumadullaev[1]

[1]JSC «D.V.Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty;
[2]Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev, Almaty)
e-mail: n.zakarina@ifce.kz

ISOMERIZATION OF n-HEXANE OVER Pd-CATALYSTS SUPPORTED ON Al-Zr- PILLARED MONTMORILLONITE

Abstract. Pd/AlZrCaHMM-catalysts have been tested in the course of an isomerization of n-hexane. It is shown that conversion of n-hexane over Pd-catalysts slightly decreases by 0,35% and 0,1% with reduction of content of palladium. Conversion of n-hexane and a yield of isomers increase with growth of the temperature on both catalysts and at the temperature of 350^{0}C reach constant values. Selectivity to C_{6+}-isomers on catalysts with various quantities of Pd decreases from 96,7-95,0% at 250^{0}C to 91,2-91,4% at 400^{0}C. The quantity of products of hydrocracking on both catalysts does not exceed 0,4% even at 400^{0}C. With introduction of a mordenit conversion of n-hexane increases in 2,3-1,5 times on the 0,1% Pd-catalyst at temperatures of 250 and 300^{0}C. Growth of conversion of n-hexane with temperature increases on the 0,35% Pd-catalyst, the promoted mordenite, much lower.

The low-percentage 0.1%Pd-catalyst exceeds 0,35% Pd-catalyst in quantity of dimethylbutan and the total quantities of C_{6+}- isomers (47,4% and 44.3%). Decrease in amount of palladium to 0,1% and modifying of Pd-catalysts by mordenite leads to strengthening the izomerization of properties with formation of significant amounts of mono - and the disubstituted isohexanes that is caused by growth of quantity of middle and strong acid centers found by ammonia thermal desorption method.

Key words: Isomerization, n-hexane, pillared montmorillonite, catalyst, palladium, aluminium, zirconium, acid center.

УДК 665.656.2;622.361.16

Н.А. Закарина[1], А.К. Акурпекова[1], Л.С. Джумабаева[2], Д.А. Жумадуллаев[1]

([1]АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы;
[2]Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, г. Алматы)

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ГЕКСАНА НА Pd-КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА ПИЛЛАРИРОВАННЫЙ Al-Zr- МОНТМОРИЛЛОНИТ

Аннотация. Pd/AlZrCaHMM-катализаторы были испытаны в процессе изомеризации н-гексана. Показано, что конверсия н-гексана на 0,35% и 0,1% палладиевых катализаторах незначительно снижается с уменьшением содержания палладия. Конверсия н-гексана и выход изомеров растут с повышением температуры на обоих катализаторах и при температуре 350^{0}С достигают постоянных значений. Селективность по C_{6+} изомерам на катализаторах с различным содержанием Pd снижается от 96,7-95,0% при 250^{0}С до 91,2-91,4% при 400^{0}С. Количество продуктов гидрокрекинга на обеих катализаторах не превышает 0,4% даже при 400^{0}С. С введением морденита конверсия н-гексана растет в 2,3- 1,5 раза на 0,1%Pd-катализаторе при температурах 250 и 300^{0}С. Рост конверсии н-гексана с повышением температуры на 0,35%Pd-катализаторе, промотированном морденитом, значительно ниже.

По количеству диметилбутанов и суммарному содержанию C_{6+}изомеров (47,4%) низкопроцентный катализатор превосходит 0,35% Pd-катализатор (44,3%). Снижение количества палладия до 0,1% и модифицирование Pd-катализаторов морденитом приводят к усилению изомеризующих свойств с образованием

значительных количеств моно- и дизамещенных изогексанов, что обусловлено ростом количества средних и сильных кислотных центров, найденных методом термодесорбции аммиака.

Ключевые слова: изомеризация, н-гексан, столбчатый монтмориллонит, катализатор, палладий, алюминий, цирконий, кислотный центр.

Введение. Основными процессами, используемыми в нефтеперерабатывающей промышленности для получения высокооктановых моторных топлив, удовлетворяющих современным экологическим и эксплуатационным требованиям, являются процессы скелетной изомеризации и гидроизомеризации различных фракций нефти с получением разветвленных парафинов, обеспечивающих значительный рост октановых чисел топливных фракций [1-4]. Спрос на высококачественные моторные топлива с низким содержанием ароматических углеводородов и высоким содержанием экологически чистых изомеров, ведет к необходимости совершенствования катализаторов изомеризации [5-6].

К наиболее распространенным промышленным катализаторам изомеризации относятся Pt-содержащие системы, нанесенные на деалюминированный морденит с канальной системой пор. Трехмерная система каркаса морденита, построенная из цепочек пятичленных колец образует одномерную систему 12-членных каналов шириной 7,0x6,5Å, связанных между собой в одном направлении восьмичленными каналами шириной 2,6x5,7Å. Это катализаторы HS-10 фирмы UOP, катализатор EP-632 Французского института нефти, катализатор процесса Hysopar фирмы Sud-Chemie. Для большинства реакций, в которых используют морденитсодержащие катализаторы, канальная система морденита может рассматриваться как одномерная, так как диффузия больших молекул через малые (8-членные) каналы затруднена [7-8].

В качестве носителей для Pt и Pd-катализаторов изомеризации были предложены пилларированные различными оксидами слоистые алюмосиликаты (монтмориллонит), и было показано, что основным преимуществом таких катализаторов представляется их высокая селективность по изомерам [9-12]. Было замечено, что на разработанных катализаторах при температурах 250-300^{0}C реакции гидрокрекинга практически не идут, и только при более высоких температурах в продуктах реакции появляются небольшие количества газообразных C_1-C_3 углеводородов, образующихся в результате гидрокрекинга.

На примере реакции изомеризации н-гексана установлена более низкая изомеризующая активность Pd-катализаторов по сравнению с Pt, выражающаяся в небольшом снижении выходов 2,2-диметилбутана. Несмотря на это, практическое применение палладиевых катализаторов представляется вполне перспективным при условии нахождения эффективных кислотных промоторов для повышения выхода продуктов изомеризации и длительности их службы.

Цель данной работы - изучение влияния морденита и содержания палладия на текстурные и каталитические свойства Pd-катализаторов, нанесенных на алюминий - циркониевый столбчатый монтмориллонит в процессе изомеризации н- гексана.

Экспериментальная часть

Синтез столбчатого алюминиевого монтмориллонита (AlNaHMM) на основе Таганского ММ описан нами ранее [13]. При синтезе пилларированных глин в качестве фиксирующего агента использован гидроксокомплекс алюминия предполагаемого состава $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, сокращенно ($Al_{13}^{7+}$) с четырехкоординированным атомом алюминия. Методика получения олигомерного (Al_{13}^{7+}) состоит в гидролизе водного раствора $AlCl_3$ водным раствором NaOH с соотношением OH^-/Al^{3+}=2,5 и конечным pH=4,1 в условиях интенсивного перемешивания.

Внедрение в межслоевые пространства монтмориллонита циркониевых комплексов $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$, осуществляли по методике [14-16]. В синтезированных нами образцах соотношение Zr^{4+}/глина составляло 2,5 ммоль/г глины, а соотношение Al:Zr составляло 1:1. Палладий в количестве 0,35 и 0,1 масс.% вносили в пилларированный Al:Zr-монтмориллонит методом пропитки раствором $PdCl_2$. Текстурные характеристики образцов определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на приборе ACCUSORB.

Активность образцов в изомеризации н-гексана исследовали в проточном реакторе при варьировании температуры процесса в интервале 250-400^{0}C. Процесс проводился в токе водорода при объемной скорости подачи сырья 0,82час$^{-1}$.

Результаты и их обсуждение

Физико-химические характеристики палладиевых катализаторов на Al-Zr-пилларированном монтмориллоните приведены в таблице1. Как видно из таблицы 1 уменьшение содержания Pd от 0,35 до 0,1% в Pd/AlZrCaHMM приводит к небольшому снижению удельной поверхности образца от 167,6 до 165,0 $м^2$/г. Общий объем пор растет от 0,175 $см^3$/г до 0,180 $см^3$/г. Расчет распределения пор по размерам показал, что при уменьшении содержания Pd от 0,35 до 0,1% количество микропор растет от 46,2 до 57,3% в то время как содержание мезопор снижается с 53,8 до 42,7%.

Из таблицы 1 видно, что введение морденита способствует росту удельной поверхности пилларированного монтмориллонита и палладиевых катализаторов на его основе. Удельная поверхность морденитсодержащих Pd-катализаторов растет на 61% и 29,8% при содержании палладия 0,35% и 0,1%, соответственно.

Таблица 1 - Удельная поверхность, эффективный объем пор и их распределение для Pd/AlZrCaHMM-катализаторов.

Образец	S, m^2/g	Общий объем пор, $см^3$/г	R, Å	Относительное количество, %	
				Микропоры,(0-20Å)	Мезопоры, (20-80Å)
AlZrCaHMM+HM	249,9	0,167	12,0-70,0	70,7	29,3
0,35%Pd/AlZrCaHMM	167,6	0,175	12,5-70,0	46,2	53,8
0,1%Pd/AlZrCaHMM	165,0	0,180	12,5-70,0	57,3	42,7
0,35% Pd/AlZrCaHMM+HM	228,6	0,153	12,0-70,0	54,0	46,0
0,1% Pd/AlZrCaHMM+HM	194,8	0,180	12,0-70,0	50,5	49,5

Введение морденита в Pd-катализаторы на Al-Zr-CaHMM, характеризуется ростом удельной поверхности и перераспределением пор по размерам по сравнению с Pd-катализаторами, нанесенными на CaHMM, пилларированный диоксидными структурами Al-Zr(1:1) без цеолита. Количество мезопор в 0,35%Pd/AlZrCaHMM составляет 53,8%, а с введением морденита количество мезопор снижается до 46%. На 0,1% Pd-катализаторе наблюдается обратная картина: в морденитсодержащем катализаторе количество мезопор растет с 42,7 до 49,5%.

Меняющуюся пористую структуру в зависимости от количества нанесенного палладия и наличия морденита наглядно иллюстрируют рисунок 1 и 2. Из рисунка 1 виден рост числа микропор и уменьшение количества мезопор в бесцеолитном Pd-катализаторе с уменьшением содержания палладия. С введением морденита количественное соотношение микро- и мезопор определяется количеством палладия в катализаторе. Для 0,1%Pd- катализатора содержание микропор падает, а мезопор растет с введением морденита. В случае 0,35% Pd- катализатора наблюдается обратная картина: количество микропор растет, а мезопор- уменьшается.

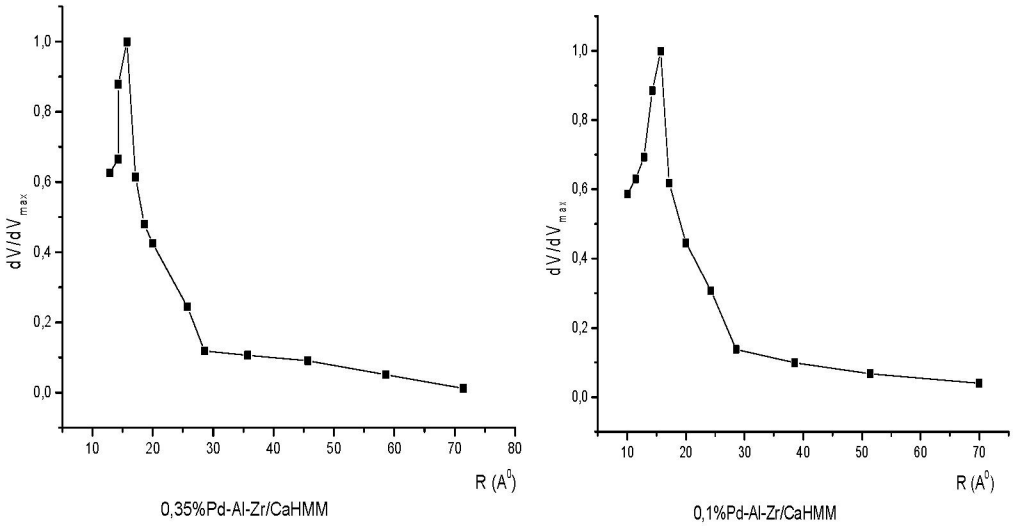
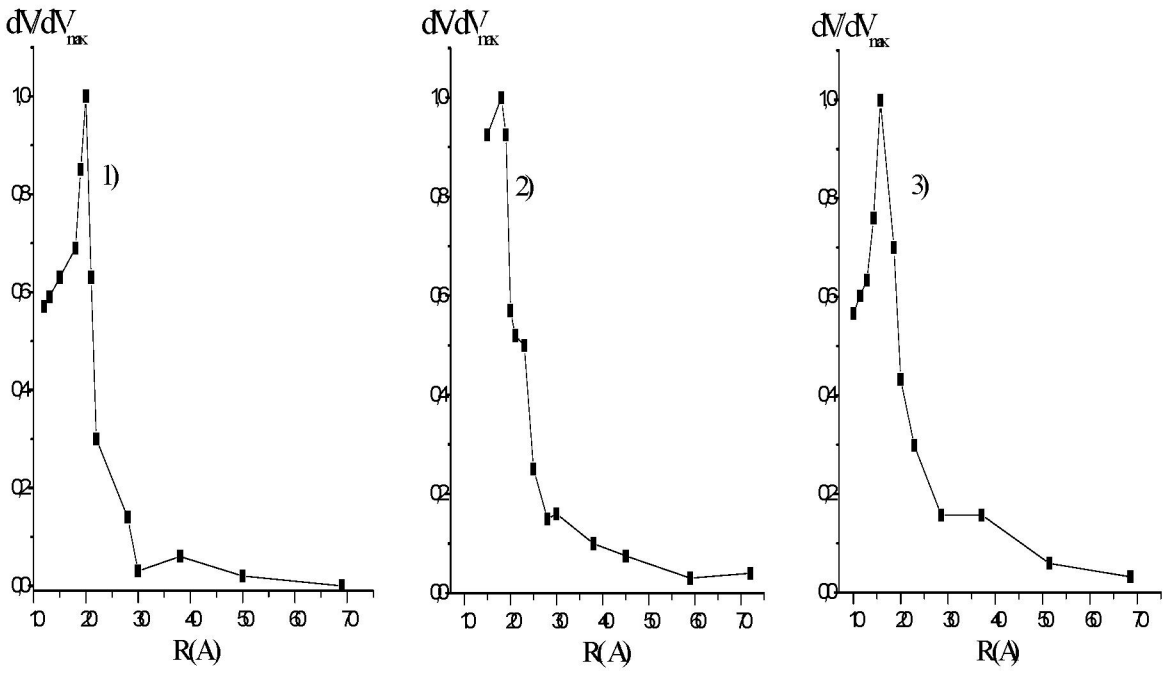


Рисунок 1 – Кривые распределения пор по их эффективным радиусам
в Pd- AlZrCaHMM – композитных катализаторах в зависимости от содержания металла



Обозначения кривых: AlZrCaHMM+HM (1); 0,35% Pd/AlZrCaHMM+HM (2); 0,1% Pd/AlZrCaHMM+HM (3)
Рисунок 2 – Кривые распределения пор по их эффективным радиусам на Pd- AlZrCaHMM+HM – композитном катализаторе в зависимости от содержания металла

Такое изменение текстурных характеристик катализаторов влияет и на их изомеризующую активность в процессе гидроконверсии н-гексана. Ранее нами на примере Pt/TiNaHMM- катализатора было найдено, что введение морденита в состав катализатора способствует усилению его гидроизомеризующей активности [17].

На рисунке 3 и табл. 2 показаны изменения конверсии н-гексана, выхода изогексанов, селективности по изомерам на 0,35% и 0,1% Pd-контактах в зависимости от температуры.

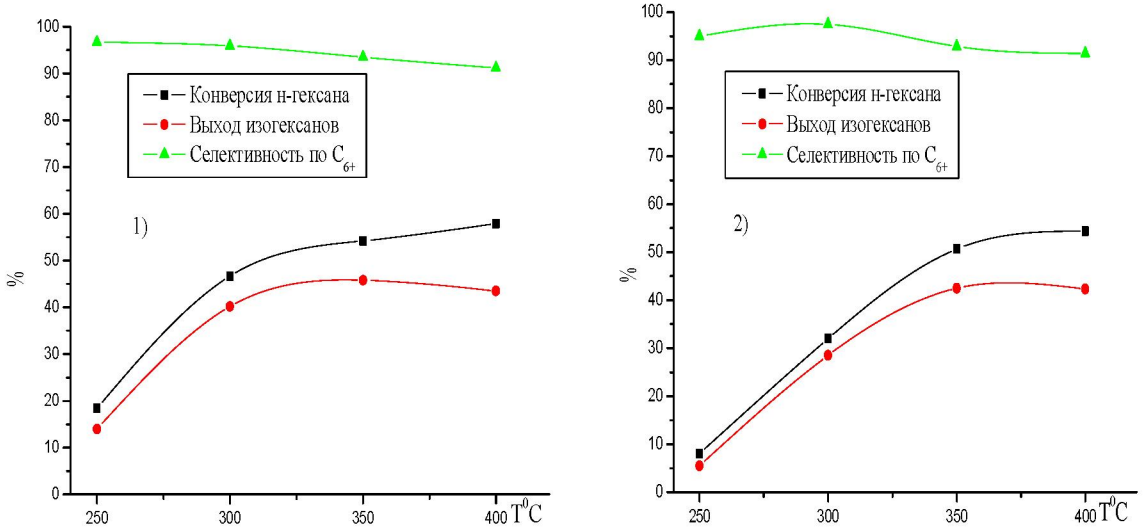


Рисунок 3 - Выход изогексанов, селективности и конверсии процесса изомеризации н-гексана на 0,35%Pd/AlZrCaHMM (1);0,1%Pd/AlZrCaHMM (2)- катализаторов в зависимости от температуры процесса