

Казахский национальный исследовательский технический университет имени
К.И. Сатпаева

УДК 66.095.217.3+622.361.16

На правах рукописи

ДЖУМАБАЕВА ЛАЙЛА САЛАМАТОВНА

**Нанодисперсные Pd-катализаторы на кислотнo- активированном и
пилларированном алюминий циркониевом монтмориллоните в реакции
изомеризации легких n-алканов нефти**

6D073900 – Нефтехимия

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:

Академик НАН РК,
доктор химических наук

Елигбаева Г.Ж.

доктор химических наук, профессор

Закарина Н.А.

доктор химических наук, профессор

Третьяков В.Ф.

Республика Казахстан

СОДЕРЖАНИЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ	5
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1 Изомеризация н-алканов для получения экологически чистых бензинов	12
1.1.1 Процесс изомеризации в Казахстане	12
1.1.2 Каталитическая изомеризация углеводородов	13
1.1.3 Механизм реакции изомеризации н-алканов	14
1.1.4 Катализаторы скелетной изомеризации алканов	17
1.1.5 Основные параметры процесса изомеризации углеводородов	21
1.2 Катализаторы с использованием в качестве носителя модифицированного монтмориллонита	23
1.2.1 Структура и свойства монтмориллонита. Физико-химические, каталитические свойства природных и пилларированных монтмориллонитов.	23
1.2.2 Область применения монтмориллонита. Модифицирование монтмориллонита	25
1.2.4 Пилларирование монтмориллонитовых глин	28
1.3 Нанодисперсные палладиевые катализаторы	33
Заключение к разделу литературный обзор	37
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	41
2.1 Методика проведения гидроизомеризации н-гексана.....	40
2.2 Синтез катализаторов	42
2.2.1 Методика активирования глины.....	42
2.2.2 Методика пилларирования глины	43
2.2.3 Методика приготовления золь палладия	43
2.3 Определение физико-химических свойств катализаторов.....	44
2.3.1 Элементный анализ.....	44
2.3.2 Термопрограммированная десорбции аммиака	44
2.3.3 Определение текстурных характеристик катализаторов методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота.	45
2.3.4 Рентгенофазовый анализ	46

2.3.5 Просвечивающая электронная микроскопия.	46
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	48
3.1 Pd-катализаторы, нанесённые на активированный Таганский монтмориллонит	48
3.1.1 Физико-химические характеристики Pd-катализаторов, нанесённых на активированный монтмориллонит в Ca-форме	48
3.1.2 Изомеризация н-гексана на катализаторах Pd/CaHMM с содержанием палладия 0,1-0,35%	54
3.1.3 Физико-химические характеристики Pd-катализаторов, нанесённых на активированный монтмориллонит в Na-форме	57
3.1.4 Изомеризация н-гексана на катализаторах Pd/NaHMM с содержанием палладия 0,1 и 0,35%	62
3.2 Pd-катализаторы, нанесённые на AlZr-пилларированный монтмориллонит в изомеризации н-гексана	65
3.2.1 Физико-химические характеристики Pd катализаторов, нанесённых на пилларированный AlZr-монтмориллонит в Ca-форме	65
3.2.2 Изомеризация н-гексана на катализаторах Pd/AlZrCaHMM с содержанием палладия 0,1-0,35%	70
3.2.3 Физико-химические характеристики Pd катализаторов, нанесённых на пилларированный AlZr-монтмориллонит в Na-форме	72
3.2.4 Изомеризация н-гексана на катализаторах Pd/AlZrNaHMM с содержанием палладия 0,1-0,35%	76
3.3 Pd-золь катализаторы, нанесённые на активированный Таганский монтмориллонит в реакции изомеризации н-гексана	79
3.3.1 Физико-химические характеристики нанодисперсных Pd-катализаторов, нанесённых на активированный монтмориллонит CaHMM	80
3.3.2 Изомеризация н-гексана на катализаторах PdZ/CaHMM с содержанием палладия 0,1-0,35%	84
3.3.3 Физико-химические характеристики нанодисперсных Pd-катализаторов, нанесённых на активированный монтмориллонит NaHMM	86
3.3.4 Изомеризация н-гексана на катализаторах PdZ/NaHMM с содержанием палладия 0,1-0,35%	91
3.4 Pd-золь-катализаторы, нанесённые на AlZr пилларированный MM в изомеризации н-гексана	93
3.4.1 Физико-химические характеристики Pd-золь катализаторов, нанесённых на пилларированный монтмориллонит AlZrCaHMM	93
3.4.2 Изомеризация н-гексана на катализаторах PdZ/AlZrCaHMM с содержанием палладия 0,1-0,35%	96

3.4.3 Физико-химические характеристики Pd-золь катализаторов, нанесённых на пилларированный монтмориллонит AlZrNaHMM	98
3.4.4 Изомеризация н-гексана на катализаторах PdZ/AlZrNaHMM с содержанием палладия 0,1-0,35%.....	102
3.4.5 Изомеризация легкой фракции прямогонного бензина на 0,35%PdZ/AlZrNaHMM катализаторе	106
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	109
ВЫВОДЫ	115
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	116
ПРИЛОЖЕНИЕ А	
Катализатор изомеризации н - гексана	127
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	128
Нанодисперсный катализатор изомеризации н- гексана	128

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Изомеризация	процесс превращения линейных углеводородов в соединения с разветвлённой цепью, которые имеют более высокое октановое число
Морденит	синтетический алюмосиликат с кристаллической решёткой
Связующее	составная часть катализатора, обеспечивающая его механическую прочность
Конверсия	суммарное содержание газа, бензиновой фракции, лёгкого газойля и кокса в продуктах изомеризации, % масс.
Пилларирование	процесс внедрения кластеров оксидов металлов в межслоевое пространство слоистых алюмосиликатов

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

2,2-ДМБ -	2,2-диметилбутан
2,3-ДМБ -	2,3-диметилбутан
2,2-ДМП -	2,2-диметилпентан
2,2,3-ТМБ -	2,2,3-триметилбутан
МП -	метилпентан
ДМБ -	диметилбутан
ГПК -	гетерополикислоты
СаММ -	монтмориллонит (Таганский) в кальциевой форме
NaММ -	монтмориллонит (Таганский) в натриевой форме
НМ -	морденит
КЦ -	кислотные центры
ЛКЦ -	Льюисовские кислотные центры
БКЦ -	Бренстедовские кислотные центры
МОЧ -	октановое число, измеренное моторным методом
ИОЧ -	октановое число, измеренное исследовательским методом
н.к. -	температура начала кипения фракции, °С
к.к. -	температура конца кипения фракции, °С
НПЗ -	нефтеперерабатывающий завод
ПНХЗ -	ТОО «Павлодарский нефтехимический завод» (г. Павлодар)
ПЭМ -	просвечивающая электронная микроскопия
ПЭМВР -	просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
ГЖХ -	газожидкостная хроматография
РФА -	рентгенофазовый анализ
ТПД -	термопрограммированная десорбция
T, °С -	температура в градусах Цельсия
Суд.БЭТ -	удельная поверхность катализатора, определённая методом БЭТ, см ² /г
UOP	Universal Oil Products

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мировом производстве нефтепродуктов одним из приоритетов является тенденция повышения требований к моторным топливам, недостаточно высокое качество которых является одной из причин загрязнения окружающей среды [1-4].

Эта задача может быть решена путём оптимизации химического состава катализатора и его текстурных параметров для процесса скелетной изомеризации лёгких парафиновых углеводородов с получением высокооктанового компонента экологически чистых бензинов [5,6].

Анализ литературных данных показал, что изомеризация лёгких бензиновых фракций стала одним из востребованных процессов в нефтепереработке. Спрос на высокооктановые бензины с улучшенными экологическими характеристиками, вызван высокими требованиями к составу и свойствам бензина, что связано с необходимостью обеспечения экологически безопасных выбросов работы транспортных двигателей. Ряд предъявляемых требований относится к снижению содержания ароматических углеводородов, в частности бензола, оксигенатов и серосодержащих соединений в составе товарных бензинов, при сохранении высоких октановых чисел. Одним из наиболее оптимальных способов решения проблемы получения высокооктановых бензинов со сниженным содержанием ароматических углеводородов и серы является процесс изомеризации.

Преимуществом процесса изомеризации бензиновых C_5 - C_6 -фракций, является высокий выход изомеров и рост октанового числа продукта до 85–95 единиц по исследовательскому методу [7]. Изомеризаты – это компоненты смешения бензинов, которые практически не содержат серы, олефинов и ароматики.

Главными факторами эффективности процесса изомеризации, являются высокая активность, селективность и стабильность катализаторов. В связи с этим особую актуальность приобретают исследования, связанные с усовершенствованием имеющихся и разработке новых, более эффективных катализаторов изомеризации. В процессе изомеризации в основном используются бифункциональные катализаторы, сочетающие в себе гидро(дегидро)генизационные и кислотные функции.

В настоящее время в качестве катализаторов изомеризации n -алканов в промышленности применяются: Pt-и Pd-катализаторы на хлорированном оксиде алюминия, цеолитсодержащие катализаторы, Pt на сульфатированном диоксиде циркония. Лидером в лицензировании технологии изомеризации является компания UOP, по её технологиям в мире эксплуатируется более 220 установок [8].

В данной работе предложены нанодисперсные палладиевые катализаторы, нанесённые на активированный и пилларированный монтмориллонит Таганского месторождения (Казахстан). В качестве сырья для каталитической изомеризации были взяты n -гексан и лёгкая прямогонная бензиновая фракция

нефти с $T_{к.к.} - 70^{\circ}\text{C}$.

Предметом исследования является синтез Pd-катализаторов изомеризации, с использованием активированного и пилларированного алюминий–цирконием природного монтмориллонита в качестве носителя. Палладий наносился из растворов PdCl_2 и высокодисперсных Pd-золей.

Актуальность: Изомеризация алканов нормального строения занимает значительное место в современной нефтепереработке. Разветвлённые алканы обладают высокими октановыми числами и являются широко используемыми компонентами экологически чистых моторных топлив. Основной метод получения изоалканов заключается в скелетной изомеризации n-алканов на бифункциональных катализаторах.

Одним из перспективных направлений синтеза металнанесённых катализаторов изомеризации является использование в качестве носителей слоистых алюмосиликатов и их модифицированных форм, связанных с синтезом так называемых пилларированных материалов, характеризующихся уникальной слоисто-столбчатой структурой. Основной стадией их синтеза является интеркаляция крупноразмерных полигидроксокомплексов металлов в межслоевое пространство глинистого минерала, что позволяет повысить термическую стабильность, увеличить удельную поверхность материалов и регулировать пористую структуру и их кислотные свойства.

Анализ литературных данных и ранее полученных результатов показал рост изомеризирующей активности платиновых катализаторов с уменьшением размера частиц металла. С этой точки зрения представляется перспективным использование золь металлов в качестве источника активного металла для синтеза нанодисперсных катализаторов изомеризации. При нанесении золь на пилларированные монтмориллониты с однородной пористой структурой формируется каталитическая система с равномерно распределёнными металлическими частицами, локализованными в порах модифицированных глин, что обеспечивает термическую стабильность и препятствует агломерации металлических частиц. В связи с изложенным, использование наночастиц палладия с размерами 3,5-5,5 нм, и пилларированных глин в качестве носителя представляется новым, актуальным и перспективным направлением приготовления эффективных металнанесённых катализаторов изомеризации n-алканов нефти.

Цель: разработка новых нанодисперсных палладиевых катализаторов на носителях из активированного и пилларированного алюминий–цирконием монтмориллонита для процесса изомеризации n-алканов, лёгких бензиновых фракций нефти в экологически чистые высокооктановые изомеры. Для достижения поставленных целей были определены следующие задачи:

1. Синтез золь палладия с определённым размером металлических частиц для их использования в приготовлении новых нанодисперсных палладиевых катализаторов изомеризации n-алканов.

2. Синтез активированных форм монтмориллонитов, используемых в качестве носителей и приготовление новых нанодисперсных палладиевых

катализаторов изомеризации н-алканов из растворов PdCl_2 и Pd-золей на CaHMM и NaHMM .

3. Синтез носителей из пилларированных алюминий-цирконием монтмориллонита в Ca- и Na-формах и приготовление новых нанодисперсных палладиевых катализаторов изомеризации н-алканов на этих носителях из растворов PdCl_2 и Pd-золей.

4. Определение физико-химических характеристик приготовленных катализаторов: дисперсность металлических частиц в золях и в нанесённых катализаторах на основе PdCl_2 и Pd-золей, рентгенофазовый анализ, текстурные свойства, элементный состав, распределение кислотных центров по силе.

5. Испытания синтезированных катализаторов в изомеризации н-гексана и подбор оптимальных составов катализатора и условий проведения процесса.

6. Испытания синтезированных катализаторов в изомеризации лёгкой фракции прямогонного бензина для повышения октанового числа с полным анализом углеводородного состава сырья и изомеризата.

Научная новизна:

- синтезированы Pd-катализаторы, нанесённые на активированные CaHMM и NaHMM из растворов PdCl_2 и Pd-золей, определены их элементный и фазовый составы, текстурные и кислотные характеристики, а также каталитическая активность в реакции изомеризации н-гексана;

- приготовлены новые нанодисперсные Pd-катализаторы, нанесённые на пилларированные AlZr-монтмориллониты в Na- и Ca-формах из растворов PdCl_2 и Pd-золей, определены их текстурные и кислотные характеристики, элементный и фазовый составы, а также каталитическая активность в реакции изомеризации н-гексана;

- показано, что изученные Pd-катализаторы характеризуются преобладанием кислотных центров средней силы и мезопористой структурой, что обеспечивает их высокую изомеризующую активность;

- установлено, что размер частиц Pd на активированном MM колеблется в пределах от 5-10 нм до 15-20 нм и более независимо от обменной формы MM. Введение морденита способствует разрушению агрегатов частиц металла и уменьшению их количества, а также более равномерному распределению частиц по поверхности носителя, однако размер самих частиц и их агрегатов меняется мало;

- методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показано, что размер частиц палладия в золях, равный 3,5-5,5 нм, сохраняется при нанесении их на носитель;

- найдена корреляция между изомеризующей активностью и количеством средних кислотных центров на Pd-катализаторах из растворов PdCl_2 и из Pd-золей, нанесённых на различные носители на основе активированного и AlZr-пилларированного MM в Ca- и Na- формах;

- разработаны оптимальные составы нанодисперсных Pd-катализаторов и условия проведения процесса изомеризации н-гексана, обеспечивающие максимальный выход диметилбутанов и суммарного количества моно- и

диметилзамещённых C_6 -изомеров, равные 26,0-26,3% и 46,0-47,0%, соответственно, с селективностью по C_{4+} изомерам (98,3-98,8%) и следовых количеств продуктов гидрокрекинга.

Практическая значимость. Разработаны оптимальные составы нанодисперсных Pd-катализаторов и условия проведения процесса изомеризации н-гексана, обеспечивающие максимальный выход диметилбутанов и суммарного количества моно- и диметилзамещённых C_6 -изомеров, равные 26,0-26,3% и 46,0-47,0%, соответственно, с селективностью по C_{4+} изомерам (98,3-98,8%). Эти катализаторы могут быть рекомендованы для практического использования в процессе изомеризации лёгкой нефти с целью замены цеолитсодержащих катализаторов. Составы оптимальных катализаторов изомеризации н-гексана защищены 2 патентами на полезную модель [9-10].

Личный вклад докторанта. Докторантом проведены экспериментальные исследования, проведен анализ литературы, интерпретация полученных данных. Физико-химические исследования (БЭТ, ПЭМ, РФА, ТПД аммиака) выполнены и обобщены совместно с к.х.н. Бродским А.Р., Комашко Л.В., Григорьевой В.П., Яскевичем В.И.

Научные положения, выносимые на защиту:

- определение закономерностей формирования структуры бесцеолитных и морденитсодержащих Pd-катализаторов, нанесённых на активированный и AlZr-пилларированный ММ в Na- и Ca-формах из растворов $PdCl_2$ и Pd-золей, методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии, РФА, БЭТ, ПЭМ, ПЭМВР и ТПД аммиака;
- результаты определения изомеризирующей активности Pd-катализаторов в реакции изомеризации н-гексана в зависимости от природы носителя, его текстурных свойств, предшественника активного металла и его количества, температуры и кислотных свойств катализатора;
- разработка оптимальных составов нанодисперсных Pd-катализаторов и условий проведения процесса изомеризации н-гексана, обеспечивающие выход диметилбутанов и суммарного количества моно- и диметилзамещённых C_6 -изомеров, равных 26,0-26,3% и 46,0-47,0%, соответственно, с селективностью по изомерам не менее 98%;
- выявление взаимосвязи изомеризирующей активности Pd-катализаторов различного состава, приготовленных из $PdCl_2$ и Pd-золей, с природой и силой кислотных центров;
- результаты изомеризации лёгкой фракции прямогонного бензина (н.к.-70 $^{\circ}C$) на нанодисперсных Pd-катализаторах в интервале температур 250-400 $^{\circ}C$, позволяющие повысить о.ч. бензина на 20,6 единиц.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на следующих конференциях: II Всероссийской научной конференции - с международным участием «Актуальные проблемы адсорбции и катализа». Иваново (2017), XII Международной конференции молодых учёных по нефтехимии Звенигород (2018), 25th International symposium on metastable, amorphous and nanostructured materials «ISMANAM-2018» Roma (2018), 6th

International Congress on Microscopy & Spectroscopy «INTERM 2019» Turkey (2019).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 12 работ, из них:

- 3 статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан;

- 2 статьи, опубликованы в научных изданиях, входящих в базу данных Scopus, с ненулевым импакт-фактором, а также в журнале индексируемый в базе данных Web of Science;

- 1 статья в зарубежном журнале;

- 4 тезиса, опубликованных в материалах Международных и зарубежных научных конференциях,

- 2 патента РК на полезную модель:

- 1) Патент на полезную модель. Катализатор изомеризации н-гексана № 2978. Оpubл. Бюлл. №27, от 23.07.2018г. Закарина Н.А., Джумабаева Л.С., Акурпекова А.К.

- 2) Патент на полезную модель. Нанодисперсный катализатор изомеризации н-гексана № 3497. Бюлл. № 48, от 21.12.2018г. Закарина Н.А., Джумабаева Л.С.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов и библиографического списка. Общий объем диссертации составляет 128 страниц, включая 58 рисунков и 38 таблиц. Библиографический список состоит из 161 наименований и 2 приложений.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Изомеризация н-алканов для получения экологически чистых бензинов

В мировом производстве автомобильных бензинов наблюдается постоянная тенденция к ужесточению не только их эксплуатационных, но и экологических характеристик. При этом международные и отечественные нормативы на автобензины существенно ограничивают содержание бензола, ароматических углеводородов, олефиновых углеводородов и серы. Так согласно технического регламента таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту», в бензинах класса К5 должно быть снижено содержание серы до 10 ppm, ароматических углеводородов – до 35 об. % (в том числе бензола до 1 об. %), олефинов – до 18 об. % [11].

Гидроизомеризация фракции нефти с Н.К.-75°C – наименее затратный и наиболее экономически выгодный процесс производства высокооктановых компонентов бензинов, содержащих минимальное количество бензола и суммы ароматических углеводородов, становится обязательным атрибутом каждого нефтеперерабатывающего завода [12].

Изомеризация лёгкой нефти (пентан - гексановой фракции) является одним из главных направлений в нефтеперерабатывающей отрасли, для получения высокооктанового компонента (изомеризата) экологически чистых товарных бензинов.

Изомеризат характеризуется низким содержанием ароматических углеводородов, бензола и олефинов и высоким содержанием алканов *изо* строения, которые определяют его высокие октановые числа по исследовательскому (ИОЧ) и моторному (МОЧ) методам.

С целью улучшения экологической ситуации на сегодняшний день ставится задача получения экологически чистых, высокооктановых автомобильных бензинов. Требования к товарным бензинам непрерывно ужесточаются. В странах таможенного союза (Беларуси, Казахстане и России) утверждён специальный технический регламент. Требования регламента соответствуют требованиям директив Европейского парламента и Совета 2003/17/ES и 98/70ES (стандарты Евро-5).

1.1.1 Процесс изомеризации в Казахстане

В Казахстане на всех трёх нефтеперерабатывающих заводах функционируют установки изомеризации. Компанией-лицензиаром данных одностадийных установок изомеризации является фирма Universal Oil Products (UOP) с технологиями Penex и Par-Isom. Процесс UOP Penex и процесс UOP Par-Isom представляют собой низкотемпературные процессы (до 250°C) с неподвижным слоем катализатора, которые повышают октановые числа потоков путём изомеризации нормальных C₅/C₆ в разветвлённые компоненты. Условия реакции способствуют изомеризации и минимизируют гидрокрекинг.

Катализатором процессов является активированный кислотный носитель, цеолит, с очень низким содержанием натрия и нанесенным на его поверхность тонкодисперсным благородным металлом. Как правило, к сырью изомеризации непрерывно добавляется промотор – хлорорганическое соединение. При однократном пропуске сырья (лёгкой фракции бензина) получают выходы изомеров, близкие к равновесным, и можно получить бензин с октановым числом 83 (и. м.). Процесс «Репех» в атмосфере водорода на неподвижном слое катализатора увеличивает ОЧ (и.м.) до 82-84 (без рецикла углеводородов) или до 87-93 (с рециклом непревращенных н-парафинов).

ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод» (АНПЗ) [13].

В 2003-2006 годах на АНПЗ корпорацией JGC Corporation (Япония) по технологии фирмы UOP (США) была произведена реконструкция завода в рамках которой была построена установка изомеризации бензина. Секция изомеризации фракции НК-85°C служит для повышения октанового числа методом её изомеризации на специальном катализаторе в присутствии водорода. Проектная мощность секции изомеризации по сырью составляет 173 300 т/год (22 т/ч).

В результате модернизации НПЗ в 2018 году на заводе был запущен комплекс глубокой переработки нефти, в состав которого вошла установка изомеризации лёгких бензиновых фракций, работающая по технологии Par-Isom фирмы UOP (США).

ТОО «Павлодарский нефтехимический завод» (ПНХЗ) [14].

В 2017 году на ПНХЗ в рамках модернизации завода была введена в эксплуатацию комбинированная установка, в состав которой входят секция A100 изомеризации, работающей по технологии Repex фирмы UOP (США) мощностью 570 тыс. т/год и секция B300S сплиттера нефти мощностью 1961 тыс. т./год. Установка входит в состав комплекса первичной переработки нефти. Секция A100 Изомеризация (лицензионный процесс компании UOP) предназначена для получения изомеризата – высокооктанового компонента бензинового пула с низким содержанием ароматических углеводородов, бензола и олефинов. Сырьём для получения данной продукции является лёгкая нефть от сплиттера нефти.

ТОО «ПетроКазахстанОйлПродактс» (ПКОП) [15].

В июле 2017 года на Шымкентском НПЗ в рамках завершения первого этапа модернизации была запущена установка изомеризации нефти мощностью 600 тыс. т./год. Компанией-лицензиаром технологии Repex является фирма UOP.

1.1.2 Каталитическая изомеризация углеводородов

Изомеризация входит в число 5 каталитических процессов (гидроочистка, риформинг, крекинг, гидрокрекинг, изомеризация), которые используют ~ 77% мирового рынка катализаторов нефтеперерабатывающей промышленности. Наиболее широко изомеризация применяется для повышения октановых чисел легких фракций примогонных бензинов, выкипающих в пределах до 70°C, содержащие пентаны и гексаны [16].

Изомеризация лёгких бензиновых фракций из нормальных парафинов с образованием много разветвлённых изомеров приобретает все большее значение в производстве моторных топлив, обеспечивающим значительный рост октанового числа во фракциях $C_5 - C_6$, и, в целом в бензиновых фондах нефтеперерабатывающих заводов. Мировая практика показала необходимость внедрения процессов изомеризации в традиционную технологическую схему нефтепереработки (первичная перегонка – каталитический риформинг) [17].

Согласно [5, с.31], с 2004 по 2007г. темпы роста мирового производства катализаторов для процесса изомеризации составят 7,6 % в год, опережая катализаторы риформинга – 1,4%, каталитического крекинга – 2,1%, гидроочистки – 4,4% и гидрокрекинга – 5%.

1.1.3 Механизм реакции изомеризации н-алканов

Реакцию изомеризации н-алканов можно описать двумя основными механизмами, механизм изомеризации зависит от используемого катализатора: кислотный катализ в случае катализатора кислоты (гомогенной или гетерогенной) и бифункциональный механизм для твёрдых кислотных систем с нанесёнными переходными металлами (преимущественно Pt, Pd). И в случаях кислотного и бифункционального механизма, скелетная изомеризация протекает с участием карбениевых ионов. Поэтому важной стадией в процессе изомеризации является образование карбениевых ионов, и их перегруппировка на поверхности катализатора [18-19].

Реакция изомеризации нормальных парафинов в целом протекает через три основные стадии: инициирование, развитие реакции (непосредственно изомеризация) и завершение реакции (деактивация катализатора).

В процессе изомеризации происходит перегруппировка молекулярной структуры нормальных парафинов в их изомеры с более высоким октановым числом.

В случае изомеризации н-алканов кислотами, реакция протекает в несколько стадий по следующей схеме:



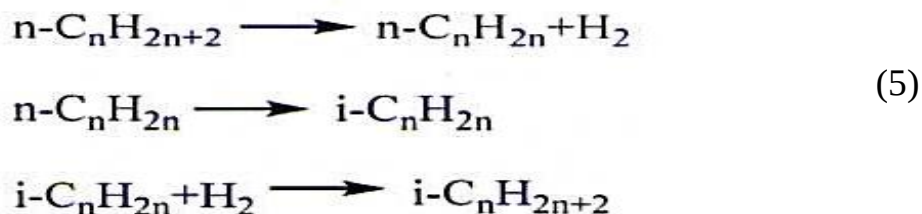
Карбениевый ион образовывается при присоединении протона к алкану реакция (1), затем карбениевый ион подвергается скелетной перегруппировке реакция (2). Карбениевый ион изомерного строения превращается в изоалкан в реакции гидридного переноса с алканом. Цепная реакция, состоящая из реакций (2) и (3) делает реакцию изомеризации каталитической [19]. При изомеризации под высоким давлением водорода, происходит взаимодействие карбениевого иона с молекулой H_2 реакция (4). Водород в данном случае рассматривается как агент передачи цепи.



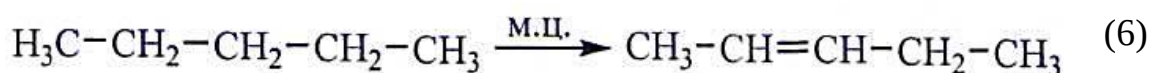
Образование карбениевых ионов происходит легко, если сырьё

содержит алкены в качестве примесей. Добавление небольшого количества алкенов в реакционную систему часто увеличивает скорость изомеризации [19].

Изомеризация парафинов на бифункциональных катализаторах протекает по механизму, который предусматривает участие в реакции как металлических, так и кислотных центров катализатора.



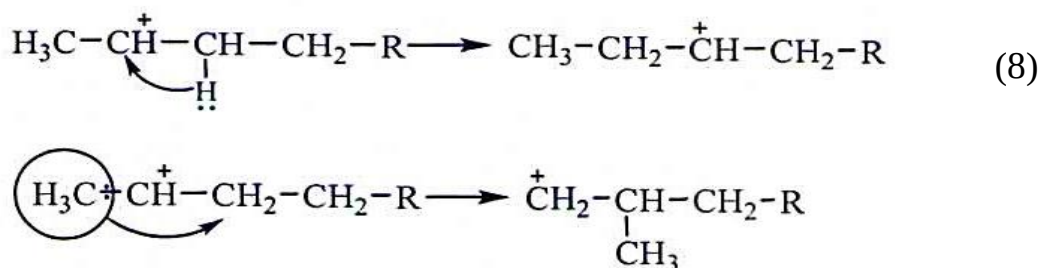
На начальной стадии происходит дегидрирование н-парафина на металлических центрах (м.ц.) катализатора:



Образовавшийся олефин на кислотном центре (к.ц.) превращается в карбоний ион, который легко изомеризуется:



Изомеризация карбониевых ионов может происходить либо путём передачи протона (гидридный сдвиг), либо метильной группы (скелетная изомеризация) вдоль углеводородной цепи:



Изомерные карбоний ионы, возвращая протон кислотному центру катализатора, превращаются в соответствующие олефины, которые затем гидрируются на металлических центрах катализатора изомеризации:



На металлических центрах адсорбируются большие количества водорода. Кроме того, металлы адсорбируют молекулы олефинов, взаимодействуя с электронами их двойных связей. Вероятно, связь Н-Н в молекуле водорода

значительно ослаблена в результате адсорбции молекулы H_2 на поверхности металлического катализатора по этой причине можно рассматривать каталитическую гидрогенизацию как реакцию радикального присоединения. Двойная связь в олефинах также до некоторой степени ослаблена, и её электроны становятся более доступными в том случае, когда олефин адсорбирован на поверхности металла [7, с.554].

Рассмотрим механизм образования продуктов изомеризации н-гексана, поскольку однозначной точки зрения механизма реакции не существует, рассмотрим несколько вариантов. На рисунке 1.1 предложена схема механизма изомеризации с образованием 2,2-ДМБ и 2,3-ДМБ.

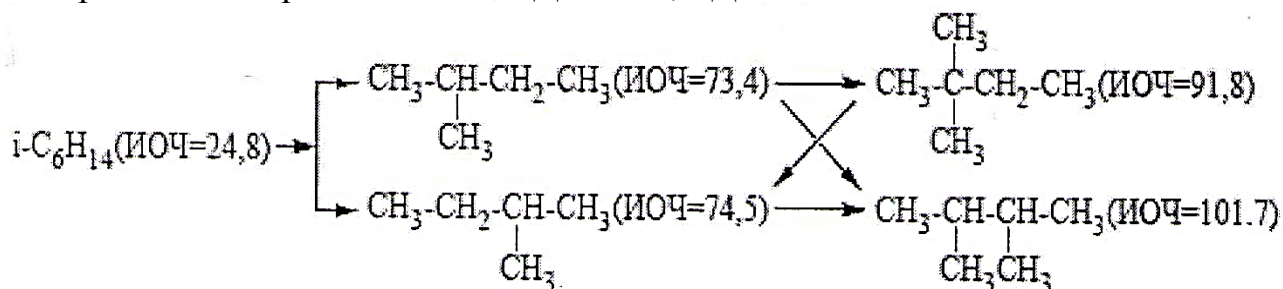


Рисунок 1.1 – Схема изомеризации н-гексана в диметилзамещенные изомеры

Авторами [20-21] предложен механизм реакции изомеризации, который включает образование переходного циклопропанового комплекса, который затем превращается в ион карбеня с образованием изопродукта (2-МП, 3-МП) (рисунок 1.2).

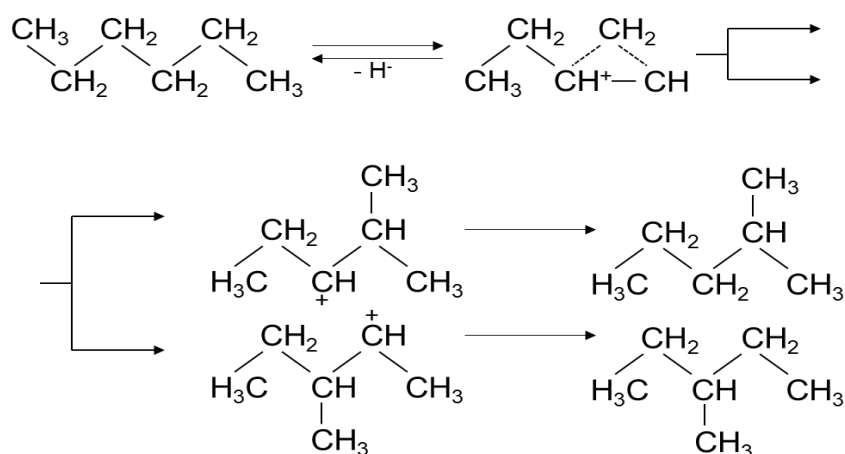


Рисунок 1.2 – Схема изомеризации н-гексана в монозамещённые изомеры

Помимо основных продуктов реакции, изомеризация сопровождается рядом побочных реакций, основными из которых являются крекинг, гидрокрекинг, гидрогенолиз и диспропорционирование. В результате гидрокрекинга н-гексана, можно предположить образование газообразных C_1 - C_4 -углеводородов: пропана, этан – бутана, метан-пентана.

При протекании реакции диспропорционирования образуются два парафиновых углеводорода с более низкой и более высокой молекулярной массой, чем у исходного углеводорода. Например, из гексана образуется пентан и гептан.

1.1.4 Катализаторы скелетной изомеризации алканов

Промышленные катализаторы процесса изомеризации могут быть условно разделены на три вида: [22-24]:

1. Низкотемпературная изомеризация (120-180 °С) на алюмоплатиновых хлорированных катализаторах;
2. Среднетемпературная изомеризация (250-300 °С) на цеолитных катализаторах;
3. Низкотемпературная изомеризация на сульфатированном оксиде циркония (180-220 °С).

Однако, по мнению авторов [6, с. 30], деление катализаторов по рабочему температурному диапазону является условным, и классифицировать катализаторы изомеризации необходимо по химическому составу. Нами рассмотрена классическая классификация и приведена таблица 1.1, предложенная авторами, где имеются данные глубины изомеризации гексанов на различных катализаторах при температурах процесса. Из таблицы 1.1 следует, что наиболее активным катализатором являются пента- и гексафториды, наряду с хлорированными катализаторами идут сульфатциркониевые системы с глубиной изомеризации 30-38% при температуре 110-180°С.

Таблица 1.1 – Различные типы катализаторов изомеризации C₅–C₆-парафиновых углеводородов

Наименование	Фторирован ные алюмо- оксидные	Цеолит ные	Вольфрамовые оксидно- циркониевые	Сульфатирован ные оксидно циркониевые	Хлориро ванные	Пента и гексафториды
Формула	Pt/Al ₂ O ₃ -F	Pt/HMog, Pt/Hβ	Pt/WO ₃ -ZrO ₂	Pt/SO ₄ -ZrO ₂	Pt/Al ₂ O ₃ - Cl	SbF ₅ ,TaF ₅ W F ₆ -HF
Рабочий температурный диапазон, °С	360-420	240-300	180-240	110-180	110-180 ₃	20-50
Глубина изомеризации гексанов, 2,2ДМБ/ ΣC ₆ H ₁₄ , %	2-6	15-18	20-22	30-38	30-38	45-50

Так, неоспоримым преимуществом катализатора на хлориде алюминия [16, с. 111], является обеспечение термодинамически благоприятных условий протекания реакции изомеризации, что позволяет осуществлять ее при 50-150 °С и позволяет получать продукты с высоким ОЧ (до 84-85 пунктов при однократной схеме процесса). Однако эксплуатация промышленных установок на хлорированных катализаторах осложняется коррозией, которая

ведёт к износу аппаратуры и требует усложнения процесса. Кроме того, необходимо учесть затраты на утилизацию кислотных стоков. Это затрудняет широкое применение катализаторов на основе хлорированного оксида алюминия.

Цеолитные катализаторы широко используются в промышленности в процессах изомеризации *n*-алканов [25]. Достоинством данных катализаторов является более высокая стойкость к примесям влаги, серы и азота в сырье, по сравнению с катализаторами $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$ и простота регенерации [24, с. 9, 26]. Переходя к недостаткам катализатора, необходимо отметить, что катализаторы на основе цеолитов являются менее активными, чем хлорированный оксид алюминия, и, соответственно, требуют более высоких рабочих температур (250–300 °С) [19, с. 5; 25, с. 199], что снижает возможности для достижения высоких ОЧ и уменьшает выход изомеризата. Этим катализаторам необходим большой избыток водорода по сравнению с углеводородным сырьём (наряду с изомеризацией водород тратится на гидроочистку и деароматизацию сырья), поэтому для подачи циркулирующего водородсодержащего газа (ВСГ) необходим компрессор и сепаратор для отделения ВСГ. Известно более 200 видов синтетических цеолитов различных структурных типов [27,28], из которых в промышленности производится не более 10 %, а используются только 5 типов цеолитов. Цеолиты, применяемые в реакциях изомеризации, это - морденит (MOR, компонент катализаторов изомеризации) и цеолит бета (используется в катализаторах алкилирования и гидроизомеризации).

В последние годы в промышленности строятся установки изомеризации с применением нового типа катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония [29,30] и динамично развиваются направления в разработке новых катализаторов. Катализаторы на основе SO_4/ZrO_2 сочетают в себе высокую активность, устойчивость к ядам, работают в благоприятном интервале температур, 140—220 °С. Сульфатированные катализаторы могут работать при содержании воды в сырье до 3–5 ppm, а серы 1–2 ppm. Модифицирование диоксида циркония сульфат-ионами приводит к получению катализаторов с очень высокой кислотностью, что даёт возможность использовать данные катализаторы для ряда химических реакций: изомеризация углеводородов, алкилирование, ацилирование, этерификация и циклизация [31]. Сульфатциркониевые катализаторы изомеризации не требуют подачи коррозионной экологически агрессивных реагентов, способны к регенерации, по активности сопоставимы с катализаторами на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$. Срок службы катализаторов до 10 лет при соблюдении условий эксплуатации [6, с.35]. В 1962 г. система SO_4/ZrO_2 , была впервые описана Holm и Bailey в патенте США, как о катализаторе изомеризации [32]. Хотелось бы остановиться более подробно на сульфатциркониевых катализаторах, которые вызывают все больший интерес в последнее время. Основными разработчиками катализаторов, содержащих сульфатированный оксид циркония, являются UOP (технология Par-Isom на катализаторах LPI-100 и PI-242) и ОАО «НПП Нефтехим» (технология Изомалк-2 на катализаторе СИ-2). Первое промышленное внедрение российского

сульфатированного оксидного катализатора СИ-2 осуществлено в ОАО «Уфанефтехим» в 2003 г. путем перепрофилирования установки риформинга Л-35-5 на процесс изомеризации C_5 — C_6 -фракции по схеме «за проход». А уже в 2005 г. сразу три установки (ЧАО «ЛИНИК», ЗАО «РНПК», ООО «КИНЕФ») были введены в эксплуатацию на катализаторе СИ-2.

Рассмотрена природа активных центров [33,34] сульфатированного диоксида циркония и можно выделить два типа кислотных центров: Льюисовские кислотные центры (ЛКЦ) и Бренстедовские кислотные центры (БКЦ). Льюисовские кислотные центры преобладают в отсутствии воды и после прокаливании при высокой температуре. В присутствии воды, ЛКЦ преобразуются в Бренстедовские кислотные центры с помощью переноса протона. ЛКЦ представлены координационно-ненасыщенными атомами металлов носителя и промотора, дефектами кристаллической решётки, некоторыми формами сульфатных групп. А протонированные сульфатные группы и гидроксильные группы поверхности представляют БКЦ. Кроме ЛКЦ и БКЦ, кислотные центры на поверхности катализатора различаются по силе и концентрации, а также количество ЛКЦ и БКЦ очень зависит от содержания сульфат-ионов в катализаторе [35]. На распределение, концентрацию и силу кислотных центров SO_4/ZrO_2 катализаторов оказывает влияние методы приготовления катализатора.

Методика получения каталитической системы SO_4^{2-}/ZrO_2 (SZ) основана на методике Арата [36], которая заключается в щелочном осаждении гидрата диоксида циркония из растворов хлоридных ($ZrOCl_2$, $ZrCl_4$) или нитратных ($ZrO(NO_3)_2$, $Zr(NO_3)_4$) солей циркония. Для формирования, каталитически активного сульфатированного ZrO_2 введение сульфатного модификатора имеет значение. В отсутствие сульфатной серы высокотемпературная обработка гидрата диоксида циркония приводит к получению грубодисперсного ZrO_2 (размер частиц около 200 Å, удельная поверхность 30-50 м²/г), в основном представленного моноклинной модификацией (М) и не обладающего каталитической активностью в процессах изомеризации алканов. Введение сульфатной серы приводит к образованию метастабильной Т-фазы ZrO_2 с размером частиц не более 100 Å. Именно Т-модификация обуславливает высокую кислотность и каталитическую активность SZ-катализаторов.

Авторы [37-38] считают, что увеличение активности катализаторов обусловлено переходом от массивных SZ-систем к нанесённым катализаторам SZ/носитель. Закрепление активного компонента на различных носителях приводит к изменению его свойств, как физико-химических, так и каталитических. Так, нанесение SZ на носители SiO_2 и Al_2O_3 способствует увеличению удельной площади поверхности SZ и числа активных центров [39]. Использование в качестве подложки SiO_2 и Al_2O_3 тоже приводит к стабилизации тетрагональной фазы ZrO_2 , которая активна в реакции изомеризации парафинов [40]. Взаимодействие между ZrO_2 и носителем ограничивает агломерацию частиц ZrO_2 и тем самым препятствует трансформации тетрагональной фазы в моноклинную. При нанесении на носитель изменяются и кислотно-основные

свойства оксида циркония [41].

Работа [37, с. 45] посвящена приготовлению и исследованию SZ-катализаторов, нанесённых на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Образцы катализаторов получали методом термолиза соли сульфата циркония, предшественника активного компонента, в порах носителя. Для приготовления катализатора носитель предварительно прокачивали при 750°C , затем наносили цирконий путём двукратной пропитки из водного раствора соли $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ с концентрацией циркония 160-220 мг/мл. После каждой пропитки образцы сушили при 120°C и прокачивали в муфеле при 750°C . Платину наносили из расчёта 0,3 мас. % пропиткой по влагоёмкости полученного носителя SZ/ Al_2O_3 раствором H_2PtCl_6 . После этого образцы сушили при 120°C и прокачивали в токе осушённого воздуха при 450°C .

Результаты процесса изомеризации показали, что Pt/SZ/ Al_2O_3 катализаторы активны в реакции изомеризации н-гексана в термодинамический благоприятном температурном диапазоне $140\text{—}220^\circ\text{C}$. Выход жидких C_{5+} -продуктов составляет 96—98 %. Выход высокооктановых изомеров (сумма 2,2-диметилбутана и 2,3-диметлбутана) составляет 34—37 % при глубине изомеризации 35—39 %.

Разработан метод синтеза, модифицированного палладием сульфатированного оксида циркония, который позволяет получать нано дисперсные катализаторы с более высокими поверхностью и пористостью, по сравнению с традиционными способами синтеза [42]. Предложенный способ синтеза является одностадийным, путём терморазложения растворов аммиачно - карбонатных комплексов циркония дозированием их в водную среду при температурах $70\text{--}100^\circ\text{C}$, последующей адсорбцией сульфатсодержащего реагента на суспензии полученного частично гидратированного оксида циркония. Средний показатель селективности такого катализатора по изопентану составил 72%, по сумме диметилбутанов -49%, ИОЧ изомеризата составил не менее 87 пунктов. Однако испытания в изомеризации промышленной пентан-гексановой фракции показали низкий выход изопродуктов. Так, суммарный выход изосоединений (изопентан, 2-МП, 3МП) составил 3,4%.

Недостатком сульфатциркониевых катализаторов, так же, как и цеолитных катализаторов, является необходимость в компрессоре для подачи циркулирующего ВСГ. Такие катализаторы способны необратимо дезактивироваться в случае повышения температуры в результате локальных перегревов, в связи с этим предъявляются высокие требования к температурному режиму проведения процесса. При восстановлении в среде водорода при температурах выше 300°C катализаторы на основе SO_4/ZrO_2 полностью необратимо дезактивируются, частичная дезактивация начинается при температурах выше 270°C [43]. Процесс дезактивации сульфатированных оксидов металлов связан с восстановлением сульфатных групп до диоксида серы, который возможен при неконтролируемом повышении температуры.

Основными факторами, влияющими на активность катализатора в реакции

изомеризации *n*-алканов, помимо свойств самих катализаторов являются температура проведения эксперимента, давление, скорость подачи сырья и отношение H_2 :сырье. На рисунке 1.3 дана схема превращения нафтеновых компонентов в соответствующие изопарафины. Октановое число изомеризата зависит от температуры процесса и состава сырья изомеризации. Там же даны октановые числа *n*-парафинов и изопарафинов.

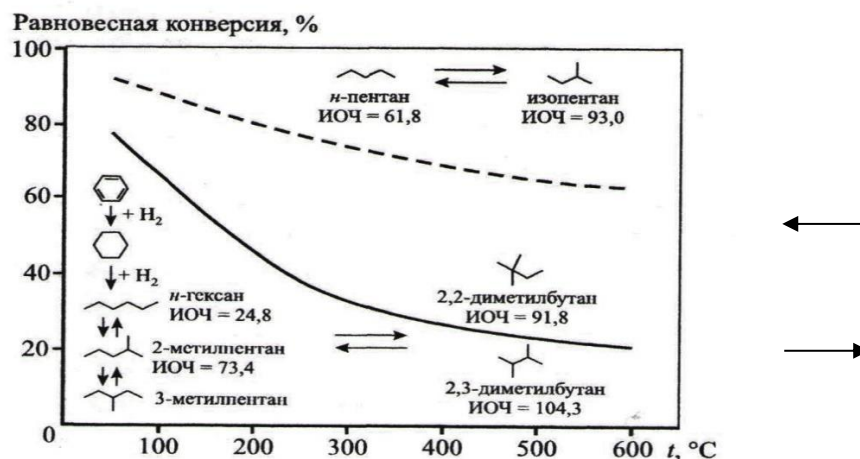


Рисунок 1.3 – Схема превращений и равновесные конверсии основных компонентов легких бензиновых фракций в процессе изомеризации

1.1.5 Основные параметры процесса изомеризации углеводородов

Температура. С повышением температуры скорость реакции изомеризации возрастает до ограничиваемого равновесием предела. Дальнейшее повышение температуры приводит лишь к усилению реакций гидрокрекинга с образованием легких газов $C_1 - C_3$. При этом возрастает расход водорода, а выход изомеров снижается [7, с. 555,44-45].

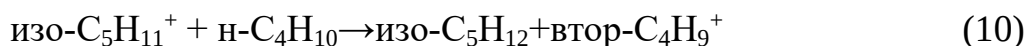
Давление при изомеризации на бифункциональных катализаторах. Хотя давление не оказывает влияния на равновесие реакции изомеризации *n*-парафинов, оно существенно влияет на кинетику целевых и побочных реакций процесса. Повышение давления при заданном молярном отношении водород: углеводород смещает равновесие реакции алкан, алкен + H_2 , влево, в результате скорость изомеризации алкана при постоянном времени реакции снижается. Увеличение парциального давления водорода снижает скорость дезактивации катализатора в результате торможения коксообразования. Однако повышение давления свыше 4 МПа нецелесообразно, так как при этом коксообразование практически не меняется.

Объемная скорость подачи сырья. При постоянной степени превращения объемная скорость и температура оказывают антибатное (противоположное друг другу) влияние на скорость изомеризации. Для увеличения объемной скорости вдвое требуется повышение температуры процесса примерно на $8-11^{\circ}C$ [45, с. 88, 46].

Время реакции. Изменение времени реакции влияет на степень изомеризации, практически не изменяя ее селективности (если выход изоалканов

не достигает термодинамически возможного). Это связано с малой скоростью побочных реакций [47].

Влияние состава сырья. В результате того, что равновесная глубина дегидрирования нормальных алканов с увеличением числа атомов углерода в молекуле возрастает, скорость изомеризации с увеличением длины его углеродной цепи растет. Так, например степень превращения в одинаковых условиях реакции достигалась до 50% для пентана при 384⁰С, для гексана при 346⁰С и для гептана при 323⁰С. С увеличением числа атомов углерода в карбкатионе эндотермичность его распада снижается, вероятность распада возрастает, поэтому выход побочных продуктов гидрокрекинга при заданных условиях изомеризации с удлинением углеродной цепи алкана увеличивается и для нормальных алканов C₇ и выше селективность изомеризации ниже, чем для C₄-C₆. Изомеризация данного алкана в смеси с алканом большей молекулярной массы идет с большей скоростью, чем в чистом виде, что указывает на протекание реакций типа:



Целесообразно проводить изомеризацию алканов отдельно с различным числом атомов углерода, так как можно применять оптимальные условия процесса для каждого углеводорода. Для алканов C₅-C₆ изомеризация осуществляется для суммарной фракции.

Нормальные алкены подвергаются изомеризации со значительно большей скоростью, чем соответствующие алканы в тех же условиях. Проведение изомеризации алкана со значительной примесью алкена осложняется, поскольку процесс гидрирования алкенов идет с выделением значительного количества теплоты и вследствие этого повышается температура в слое катализатора.

Как известно платина и палладий, входящие в состав катализаторов изомеризации, отравляются серой, соответственно должно строго контролироваться содержание серы (0,0002%) [47, с. 216].

Роль водорода в осуществлении реакции парафиновых углеводородов. Чтобы реакция изомеризации на металлсодержащем катализаторе протекала постоянно, ее необходимо осуществлять в среде водорода. Это связано с явлениями адсорбции и диссоциации водорода на металле и переноса частиц водорода с металла на носитель.

Для разных катализаторов используемых в процессах изомеризации наблюдается общность кинетических закономерностей и торможение реакции изомеризации парафиновых углеводородов избытком водорода.

При низком давлении водорода скорость реакции изомеризации определяется скоростью образования промежуточных ненасыщенных соединений, которые десорбируются в газовую фазу путем вытеснения их с поверхности катализатора водородом. Таким образом, возрастание скорости реакции изомеризации при увеличении парциального давления водорода от нуля до определенной величины связано с явлениями ограничения избыточных

концентраций промежуточных ненасыщенных соединений; тем самым водород препятствует образованию из них прочно адсорбированных соединений на поверхности катализатора. С увеличением парциального давления водорода выше определенного значения, необходимого для образования промежуточного соединения с водородом наблюдается конкуренция за участки поверхности, ответственные за протекание реакции, и дальнейшее увеличение давления водорода приводит к уменьшению скорости реакции.

Необходимо строго соблюдать оптимальное соотношение концентрации водорода и углеводорода на поверхности катализатора, при котором устанавливается равновесие между процессами регенерации поверхности катализатора водородом и адсорбционным вытеснением молекул углеводорода водородом с поверхности катализатора и ограничением протекания побочных реакций. Определение области оптимального соотношения очень важно для выбора технологических параметров процесса, определяющих активность, селективность и стабильность катализатора [16, с. 36].

В промышленности в процессах изомеризации

Оптимальный температурный режим на входе в реактор должен быть:

- 133 °С начало цикла;

- 160 °С конец цикла.

Давление

Рабочий диапазон давления в процессе изомеризации от 3,0 до 3,6 МПа. Снижение давления способствует увеличению ингибирующего влияния нафтеновых углеводородов на процесс изомеризации C_6H_{14} .

Объёмная скорость

Рабочий диапазон объёмных скоростей 2,0 ч⁻¹.

Соотношение «водород / углеводороды»

Отношение «водород / углеводороды» определяется количеством молей водорода на выходе реактора к числу молей жидкого сырья C_{5+} , проходящего через катализатор. Расчётная величина этого отношения для секции изомеризации равна 1:2, что обеспечивает подачу к активным центрам катализатора достаточного количества водорода, необходимого для протекания реакций изомеризации, предотвращая при этом образование на катализаторе отложений кокса.

1.2 Катализаторы с использованием в качестве носителя модифицированного монтмориллонита

В качестве альтернативы выше перечисленных катализаторов был предложен бифункциональный катализатор,-pillарированный алюминий – циркониевой системой монтмориллонит, на который был нанесён палладий из Pd-золей и соли ($PdCl_2$).

1.2.1 Структура и свойства монтмориллонита. Физико-химические, каталитические свойства природных и pillарированных монтмориллонитов

Монтмориллонит это глинистый минерал и является основным

компонентом бентонитовых глин – природных алюмосиликатов.

Основу структуры глинистых минералов составляет тетраэдрический слой, который состоит из атомов кремния, равноудалённых от четырёх атомов кислорода. Октаэдрический слой включает алюминий, железо или магний, в котором атомы этих элементов окружены шестью атомами кислорода и гидроксильными группами. Заряд в монтмориллоните сосредоточен в октаэдрических слоях и распределяется по всем атомам кислорода в структуре. Тетраэдрические и октаэдрические слои связаны между собой через общие атомы кислорода, взаимодействие между ними осуществляется вследствие слабых вандер-ваальсовых сил [48-49]. На рисунке 1.4 показано строение монтмориллонита.

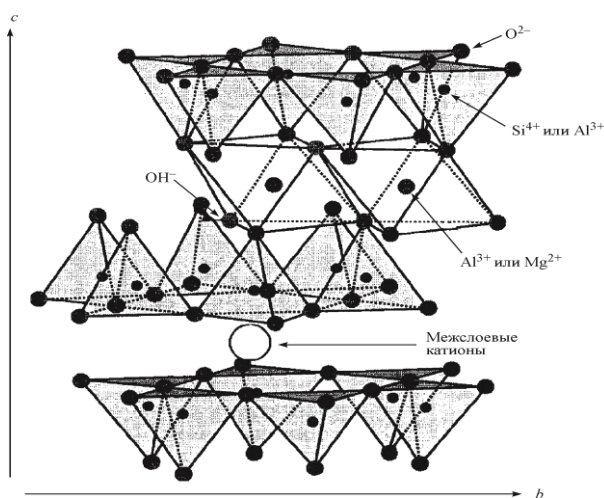
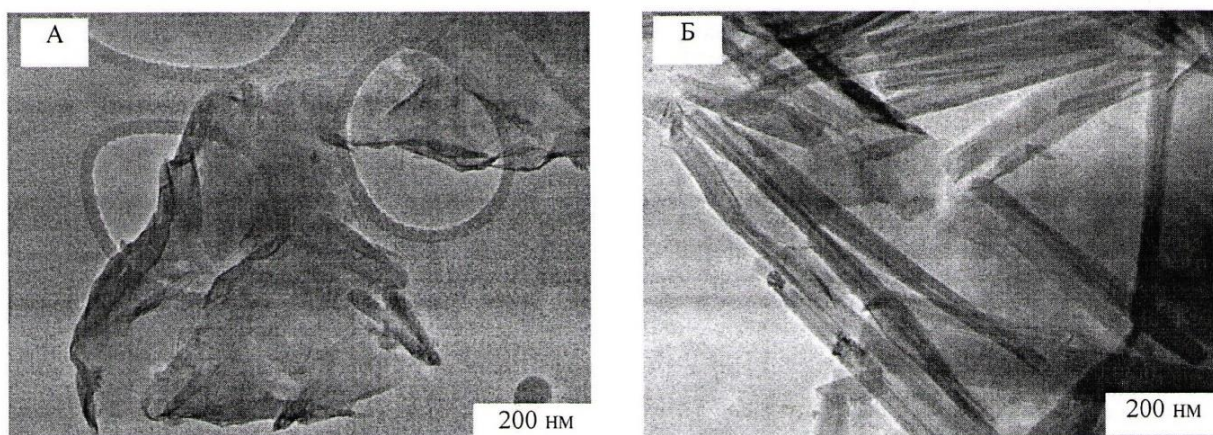


Рисунок 1.4 – Строение монтмориллонита

Теоретически монтмориллонит имеет следующий химический состав $(M_y^{+} \times nH_2O) (Al^{3+}_{2-y}Mg^{2+}_y) Si^{4+}_4O_{10}(OH)_2$, но, как правило, реальный химический состав ММ отличается от теоретического [50]. Большинство слоистых силикатов построены в основном из двух структурных фрагментов сетки кремнекислородных тетраэдров SiO_4 (Т-сетка) и сетка алюмокислородных октаэдров $Al(O, OH)_6$ (О-сетка). Катионы Si^{4+} в Т-сетке могут быть изоморфно замещены на ионы Al^{3+} , Fe^{3+} и др., а катион Al^{3+} в О-сетке — на ионы Mg^{2+} , Fe^{2+} , Li^{+} и др. Замещение катиона на ион меньшей валентности приводит к возникновению одного отрицательного заряда в слое, что создаёт условия для появления у глин кислотных свойств. В тех случаях, когда происходит скомпенсированное по зарядам замещение, например, замещение $2Al^{3+}$ на $3Mg^{2+}$, заряд слоя не изменяется [51]. При изоморфном замещении катионов Al^{3+} на Mg^{2+} в октаэдрическом слое возникает отрицательный заряд, который компенсируется катионами металлов присутствующих в межслоевом пространстве. В зависимости от месторождения, компенсирующими катионами могут быть Na^{+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} или Al^{3+} [52]. Для монтмориллонитовых глин характерна высокая катионообменная емкость – от 60 до 150 мэкв/100г [53].

Способность монтмориллонита набухать в воде и полярных жидкостях, даёт возможность жидкости проникать между пакетами и раздвигать их [54-56]. В воде частицы монтмориллонита в виде H^+ , Li^+ и Na^+ - форм диспергируют на единичные слои и образуют густой гель, при этом Ca^+ -форма не обладает такой способностью к набуханию, его межплоскостное расстояние в водной среде не превышает 18 Å [57].

Структурное различие Ca^+ -формы и Na^+ -формы глины были показаны в исследовании морфологии частиц Таганского монтмориллонита методом ПЭМ [58], где было показано, что кальциевая форма монтмориллонита (CaMM) представляет собой скопление агрегатов из равноразмерных тонкодисперсных чешуйчатых частиц. Монтмориллонит в Na^+ - форме (NaMM) имеют удлинённую брусковидную форму (рисунок 1.5). Такое различие морфологических форм CaMM и NaMM связано со строением октаэдрического слоя монтмориллонита и с содержанием в них катионов Fe^{3+} , Mg^{2+} , изоморфно замещающих ионы. Такие удлинённые формы образуются в результате замещения ионов Al^{3+} , находящихся в кристаллической решетке, ионами Fe^{3+} , Mg^{2+} , размеры которых с трудом приспособляются к октаэдрическим позициям алюмосиликатного каркаса. В результате чего возникают линейные напряжения в кристаллической решётке [59].



а – CaM, б – NaM

Рисунок 1.5 – Электронно-микроскопические снимки исходных монтмориллонитов Таганского месторождения [58, с.70]

Одной из особенностей монтмориллонита является то, что это – микропористый сорбент с изменяющимся в процессе адсорбции размером микропор. Кроме первичной микропористости, обусловленной кристаллическим строением, сорбент имеет вторичные, в основном переходные поры, образованные зазорами между контактирующими частицами.

1.2.2 Область применения монтмориллонита. Модифицирование монтмориллонита

Материалы на основе глинистых минералов находят широкую область применения в таких отраслях промышленности, как химическая, бумажная,

фармацевтическая, пищевая, в качестве сорбентов для очистки вод и не только, а также в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. Глины также используются, как катализаторы и носители катализаторов [60-63]. Развитие новых методов модифицирования структуры слоистых силикатов и изменение их физико-химических свойств постоянно расширяет области их использования.

Монтмориллонит – это слоистый минерал с расширяющейся решеткой, его кристаллические и структурные характеристики варьируют в исключительно большом диапазоне, особенности структуры и свойств дают широкие возможности его применения в различных областях [64-65]. Материалы на основе глинистых минералов, используемые в качестве эффективных сорбентов и катализаторов в различных процессах, отличаются дешевизной и доступностью по сравнению с синтетическими материалами. Одним из свойств монтмориллонитовых глин – это возможность их активирования и модифицирования (распатывания микроструктуры сорбента) с помощью различных методов, что направлено на увеличение пористости и удельной поверхности, повышение ионнообменных свойств и создание различных активных центров [66-68].

Разработка технологий получения модифицированных глин и исследование их адсорбционных и каталитических свойств является актуальной задачей.

Существуют физические и химические методы модифицирования слоистых алюмосиликатов. Механохимическая обработка или механическое активирование глины способствует развитию пористой структуры и росту механической прочности [69]. В работе [70] проведены исследования воздействия тепловых и электромагнитных полей на свойства глин, что сопровождается увеличением поглотительной способности. Активирование монтмориллонитовой глины импульсным магнитным полем и проведение тепловой обработки был предложен авторами [71]. Показано, что такая обработка увеличивает адсорбционную ёмкость ММ, но для снижения отрицательного влияния высокотоксичного свободного мономера формальдегида из клеевой композиции на основе карбамидоформальдегидной смолы используют тепловую обработку. Способ применим на предприятиях, использующих производственные материалы, содержащие токсичные соединения, и имеющие отходы, в которые входят эти соединения, в том числе и на мебельных предприятиях.

Исследовано влияние модифицирования уксусной кислотой и жидким натриевым стеклом на глины, применяемые для очистки растительного масла [72]. Модифицирование глин солевыми растворами, рассмотрено в комплексе с кислотно–солевым модифицированием [63, с. 18; 67, с. 107; 68, с. 304].

1.2.3 Активирование монтмориллонитовых глин

Разработаны различные способы модифицирования глин химическим путём. Наиболее распространённым способом модификации глин, позволяющим

изменять их кислотность, состав, структуру и, как следствие, каталитические свойства, является катионный обмен, проводимый в растворах минеральных кислот (с образованием Н-формы алюмосиликата) [58, с.71]. Необходимо отметить, что условия обработки оказывают значительное влияние на каталитическую активность глин.

В процессе обработки природных алюмосиликатов, с ростом концентрации серной кислоты наблюдается рост объёма микро и мезопор [73,74], при этом удельная поверхность получаемых материалов может достигать 200-300 м²/г. При активации серной кислотой изменяется химический состав глин, вследствие разложения глинистых частиц, роста содержания коллоидной кремнекислоты, осаждаемой на поверхности пор с увеличением удельной поверхности адсорбента. В ММ глинах возрастает объем переходных пор, доступных для адсорбции молекул и ионов из растворов. При активации уменьшается содержание Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, K₂O, Na₂O, в составе обменных катионов и возрастает содержание ионов в межслоевом пространстве. При химической обработке повышается кислотность глин, происходит образование дополнительных пор, увеличиваются общая пористость и удельная площадь поверхности [75].

Значительное повышение адсорбционной активности природных глин происходит при обработке серной кислотой в течение 6 часов.

Состав обменных катионов и катионная ёмкость межслоевого пространства монтмориллонита зависят от времени активации. С увеличением времени активации содержание ионов водорода на поверхности минерала понижается, а ионов алюминия увеличивается. При обработке сорбента 20%-ным горячим раствором H₂SO₄ в течении шести часов образуется практически его гомоионная Al-форма. Понижение количеств обменных H⁺-ионов в процесс активации можно объяснить следующим образом. При контакте горячего раствора серной кислоты с глинистым минералом происходит растворение граней минерала, в результате чего в маточном растворе со временем накапливаются ионы алюминия и поликремневая кислота. При отмывке образца в результате избирательной адсорбции трёхвалентных ионов алюминия в зависимости от концентрации последнего в равновесном растворе происходит частичное или полное замещение им ионов водорода [76].

Высокие значения удельной поверхности и объема пор, моноразмерность первичных частиц активированных монтмориллонитов позволяют использовать их для синтеза композиционных наноматериалов, которые занимают промежуточное положение между микро- (<0,7 нм) и мезо- (3,0-5,0 нм) пористыми традиционными синтетическими носителями (SiO₂, Al₂O₃, цеолитами и др.). Такие наноматериалы представляют большой интерес для использования в практике адсорбции, в качестве носителей катализаторов, а также как нанореакторы при синтезе активных компонентов внутри пор.

Системные исследования кислотной активации монтмориллонитов Таганского месторождения показали, что развитие удельной поверхности и пористой структуры не зависит от природы кислоты, а определяется

количеством экстрагированных ионов.

Формирование пор в процессах кислотной активации природных алюмосиликатов, как показано в ряде работ, происходит, с одной стороны, за счёт удаления свободных окислов Al_2O_3 , Fe_2O_3 , щелочных и щёлочноземельных металлов, а с другой – за счёт избирательного растворения алюминия из кристаллической решётки глинистого минерала. При этом формирование пор вследствие полиминерального состава природных образцов и неравномерного распределения удаляемых компонентов протекает в направлении образования пористых структур, сочетающих наряду с ультрапорами переходные и макропоры. В процессе пилларирования слоистых алюмосиликатов ставятся определённые задачи, связанные с улучшением текстурных характеристик и закрепление в структуре алюмосиликата каталитически активных металлов.

1.2.4 Пилларирование монтмориллонитовых глин

Пилларирование монтмориллонитовых глин – метод модификации, при котором осуществляется внедрение неорганических соединений в межслоевое пространство, что позволяет улучшить пористую структуру глин, а также изменить ее состав.

Метод состоит из трех основных стадий:

- 1) приготовления модифицирующего раствора путем гидролиза солей алюминия, либо переходных металлов с образованием полиядерных гидрооксокомплексов;
- 2) ионного обмена межслоевых щелочных и щёлочноземельных катионов глины на более крупные полиядерные гидрооксокатионы;
- 3) термической обработки материала.

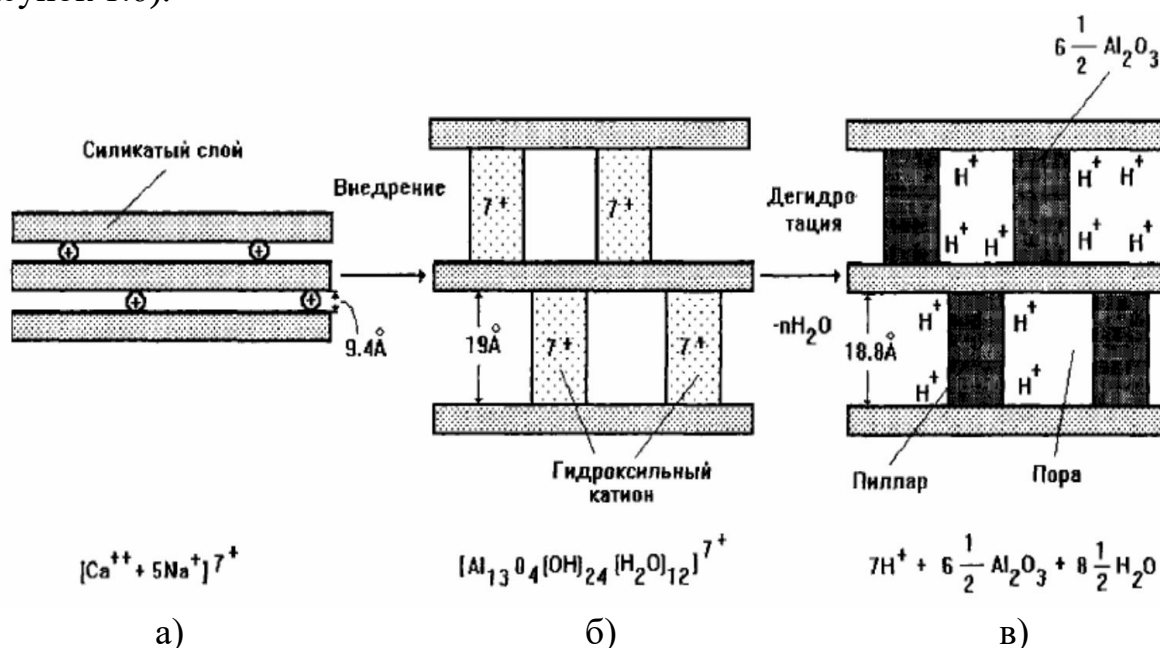
К образованию полиядерных гидроксосоединений способны ионы переходных металлов, заряд которых больше или равен двум, что может быть достигнуто подбором определённых для данного процесса условий: это скорость изменения pH при гидролизе, степень гидролиза и температур. В процессе термообработки комплексные катионы переходят в соответствующие оксиды металлов, которые в межслоевом пространстве действуют как опоры: они препятствуют сближению слоев, в результате межслоевое расстояние в пилларированном образце увеличено по сравнению с исходным материалом. При этом оксидные кластеры перегораживают межслоевое пространство с образованием щелевидных микропор, формируя устойчивую двухмерную микропористую структуру. При введении в межслоевое пространство ионов переходных металлов появляются возможности для применения столбчатых глин в качестве недорогих катализаторов окислительно-восстановительных процессов. Текстуальные характеристики пилларированных глин зависят от условий модификации, причем влияние факторов на пористую структуру конечного продукта проявляется на всех стадиях модифицирования [77,78]. В этой связи перспективным направлением представляется модификация природных глин, путем введения в их структуру специальных катионов. Как известно, минералы глин имеют двухмерную слоистую структуру. Как было

сказано ранее, при контакте с водой глины набухают и в набухом виде способны захватывать различные ионы, в том числе – полимолекулярные. В процессе модификации образуются прочные столбцы (пиллары), разделяющие плоскости силикатов. В результате возникают трехмерные галереи, способные предотвратить коллапс межслоистого пространства при дегидратации. Их преимущество состоит в том, что поры, формирующиеся между катионами, можно систематически модифицировать путем варьирования размера катиона, его формы и расположения в пространстве.

Пилларированные глины имеют три особенности: кислотность, высокую селективность и термическую стабильность, что определяет потенциал их полезности как катализаторов и адсорбентов.

Катализаторы с использованием природных алюмосиликатов, к которому относится и монтмориллонит (ММ), характеризуются недостаточно высокой (до 200⁰С) термической стабильностью. При воздействии высоких температур происходит смыкание силикатных слоев глинистого минерала, что приводит к сокращению поверхности и снижению каталитической активности. Известно, что процессы нефтепереработки, такие как крекинг, изомеризация, проводятся при повышенных температурах 150-500⁰С в зависимости от свойств катализатора. Фиксирование слоев глин кластерами оксидов металлов с получением столбчатых структур является решением данной проблемы. Получение пилларированных глин происходит, путем замещения катионов, обычно Na⁺, Ca²⁺, находящихся в межслоевом пространстве слоистого алюмосиликата, например, монтмориллонита, неорганическими олигомерными гидроксокатионами различной природы. Металлооксидные кластеры, получаемые при термическом разложении олигомерных гидроксокатионов, встраиваются между слоями глины, образуя так называемые столбцы (опоры). В результате образуется двумерная структура, где расстояние между алюмосиликатными слоями может достигать 20 Å (против 9-11Å - для непилларированной глины). Согласно проведенным расчетам [79], часть начального заряда (+7) Al- комплекса компенсируется при образовании столбиков и связей с силикатными слоями. Сами столбики могут рассматриваться как цилиндры диаметром 11,0 Å. На каждый столбик приходится приблизительно 6,5 элементарных ячеек бентонитовой глины, содержащей кислород в количестве O₂₀(OH)₄. Беря значение A=31,5 Å для площади 6,5 элементарных ячеек силикатного слоя, можно оценить расстояние между соседними столбиками. Если считать, что столбики образуют квадратную решетку, то расстояние между центрами ближайших столбов (A)^{1/2}=17,7 Å, а если они расположены на правильной треугольной или шестиугольной решетке, то расстояние между ними (2 A)^{1/2}=19,0 Å. Взяв среднее этих двух значений, можно получить величину свободного пространства между столбиками ~7,4 Å. Многочисленные экспериментальные измерения показывают, что в получающейся столбчатой глине расстояние между слоями составляет ~18,5 Å, удельная поверхность ~ 250 м²/г и объем пор ~0,2 см³/г. Схематически процесс пилларирования показан на рисунке 1.6. Удельная поверхность может достигать

400-500 м²/г по сравнению с S_{уд.} исходных глин, составляющих 58-109 м²/г (рисунок 1.6).



(а) слои исходного базальта; (б) разделение силикатных слоев неорганическими полимерами на основе гидроокиси алюминия; (в) термическое разложение гидроокиси алюминия с потерей воды и образованием стоек (пилларов) из окиси алюминия, поддерживающих слои силикатов

Рисунок 1.6 – Схема процесса укрепления силикатных слоев монтмориллонита стойками («пилларами») из полиоксида алюминия

Пилларирование слоистых алюмосиликатов повышает верхнюю границу термостойкости до 550⁰- 600⁰С и позволяет получать алюмосиликаты регулярной структуры, размеры полостей которых существенно больше, чем в крупнопористых цеолитах, в том числе фожазитах (9Å). Структурные особенности, наличие кислотных центров различной природы, вызвало интерес к использованию пилларированных глин для каталитических превращений крупных молекул, которым недоступна внутренняя поверхность цеолитов. В настоящее время наиболее часто используются К-монтмориллониты К5, К10, К20, К30 (S_{уд} = 200, 240, 240, 330 м²/г, соответственно) на основе природных глин месторождений Баварии, производимые фирмой «SudChemieAG»; монтмориллониты Filtrol 24 (S_{уд} = 337 м²/г) и Filtrol 124 (S_{уд} = 332 м²/г), производимые фирмой «Filtrol-Harshaw» (США), бентонит месторождения в Алжире (S_{уд} = 169 м²/г). В промышленном масштабе разрабатывается Таганское месторождение бентонитовых глин (Республика Казахстан) с содержанием монтмориллонита 90...95% (мас.).

Широкое применение получили материалы на основе пилларированного монтмориллонита, для синтеза которых были использованы полиоксокаатионы алюминия, циркония, титана, хрома, галлия, железа. В таблице 1.2 приведены некоторые примеры каталитических реакций, осуществлённых в присутствии

интеркалированных различными полиоксокатионами MM.

Таблица 1.2– Применение интеркалированных слоистых алюмосиликатов

№	Интеркали- рованные оксиды металлов	Реакции на основе пилларированный глины	Источники
1	Al	1) Крекинг толуола, циклогексана, бензола, триметилциклогексана; 2) Изомеризация бутена-1 3) Гидроизомеризация, гидрокрекинг декана 4) Гидроизомеризация н-гексана	80-83
2	Ti	1) Крекинг p-ксилола, диметилциклогексана 2) Изомеризация н-гексана	80,84
3	Zr	Изомеризация н-гексана	85
4	Ga	Гидроизомеризация, гидрокрекинг гептана	86
5	(Fe-Al)	1) Гидрокрекинг 2) Восстановление NO окисью углерода	87,88
6	(Cr-Al)	Диспропорционирование 1,2,4-триметилбензола	89
7	(Cu-Al)	Окисление фенола пероксидом водорода	90
8	Al, Fe/Al	1) Конверсия пропена в ацетон; 2) Дегидратация пропанола-2	91,92
9	Fe/Cr	Конверсия метанола с водяным паром в углеводороды	93
10	Ru-Al	Окисление хлорированных углеводородов Конверсия пропена	94,91
11	Zr-Al	Крекинг нефти	95,96
12	Cu-Al	Окисление фенола	97

Наиболее широко применяется и хорошо изучен олигокатион алюминия (в промышленности США носит название «хлоргидроль»). Основной частицей олигокатиона алюминия является так называемый катион Кеггина $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ [79, с.119, 98], состоящий из центрального тетракоординированного иона Al^{3+} , окруженного двенадцатью октаэдрами AlO_4 , соединенными общими ребрами.

Монтмориллонит, пилларированный алюминием, в качестве подложки стабилизирует металлические или оксидные участки, которые, в свою очередь, являются ответственными за активность катализатора [99]. Таким образом пилларирование монтмориллонита Al^{3+} дает в первую очередь раздвижение слоев, а так же способствует формированию достаточно большого количества Бренстедовских и Льюисовских кислотных центров [100].

Глина на основе пилларированного циркония - это еще один класс глинистого материала с образованием пилларов, который исследован как катализатор и носитель для различных органических превращений. Материалы на основе оксида циркония, нашли широкое применение, благодаря их высокой термической стабильности, механической прочности и уникальным свойствам поверхности. Кислотные катализаторы на основе тетрагонального ZrO_2 все шире внедряются в промышленность вместо менее эффективных цеолитов и

экологически опасных галогенидов алюминия и жидких суперкислот. Оксид циркония существует в виде нескольких кристаллических модификаций: моноклинной (m), термодинамически стабильной при температурах ниже 1172⁰C, тетрагональной (t), стабильной при температурах в области 1172-2347⁰C, кубической (c), стабильной выше 2347⁰C (рисунок 1.7). Синтезирована так же метастабильная ромбическая модификация ZrO₂ высокого давления. Метастабильный тетрагональный ZrO₂ вызывает особый интерес, который в последние годы используется как компонент кислотных катализаторов, способных эффективно катализировать многие реакции органических соединений.

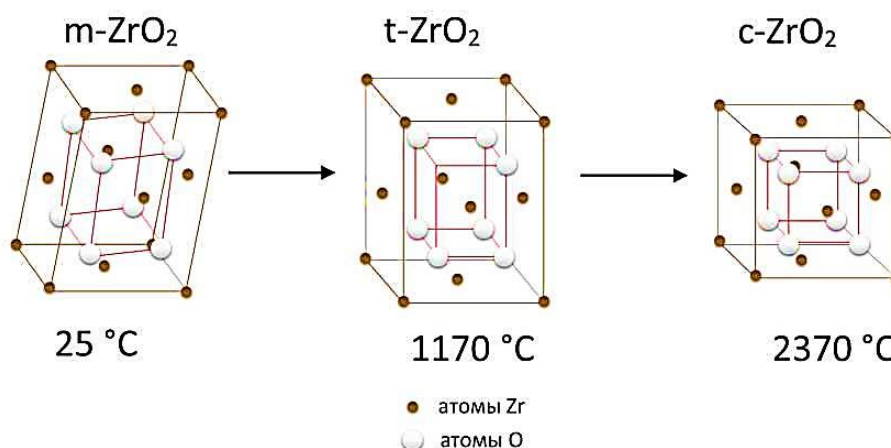


Рисунок 1.7. Структура диоксида циркония

Разработка нового семейства гетерогенных кислотных катализаторов позволяет проводить изомеризацию н-парафинов при низкой температуре с высоким выходом разветвленных изомеров [101]. Тетрагональную форму ZrO₂ получают путем разложения некоторых соединений циркония при высокой температуре (выше 1200) с последующим быстрым закаливанием. Получение при более низких температурах высокодисперсного тетрагонального ZrO₂ основано на применении стабилизирующих добавок анионов или двух и трёхвалентных катионов некоторых металлов. Важно отметить, что Zr-пилларируемые ММ богаты льюисовскими кислотными центрами [102]. Таким образом, существует потребность в модифицировании и исследовании формирования кристаллической структуры, текстурных и кислотных свойств систем на основе диоксида циркония в зависимости от условий синтеза для создания эффективных катализаторов изомеризации алканов. Эффективным способом модифицирования катализаторов являются добавки катионов Al³⁺, которые в координационно-ненасыщенном состоянии обладают сильной льюисовской кислотностью. Олигокатион циркония получают гидролизом цирконилхлорида ZrOCl₂•8H₂O в растворе карбоната натрия. Было замечено, что стабильную Zr-столбчатую глину можно синтезировать с помощью пилларирующего раствора с pH ~ 2,7. Когда пилларирование выполнено в сильно

кислых условиях, происходит расслоение глины, которое предотвращает фиксацию опор монтмориллонита. Методика фиксирования глин гидроксокатаионами алюминия и циркония, описанная в [66, с.2; 69, с. 205;70,101 с. 136], используется практически во всех работах без изменения. В работе [103] авторы сравнили каталитическую активность частиц палладия, нанесённых на сульфат циркониевую глину и глину, пилларированную алюминием для гидроизомеризации гексана. Обнаружено, что материал Pd/SZr-P показал максимальную каталитическую активность с селективностью по изомерному продукту, равную 98%. Каталитическая активность образцов была обоснована синергетическим эффектом между кислотными центрами носителя и активными металлическими центрами катализатора.

Полиоксокатаион алюминия достаточно устойчивый, но менее селективен, по сравнению с Zr который обладает хорошей селективностью, но непродолжительное время, тогда как пилларирование Al-Zr системой улучшает селективность на длительное время.

Пилларированный оксидом Al Таганский монтмориллонит, был использован в качестве носителя для Pt-, Pd- и Ni-катализаторов, которые были исследованы комплексом физико-химических методов и испытаны в реакции изомеризации н-гексана. Оптимальная степень превращения н - гексана составила 58,1% на Pt/AlMM и 51,8% на палладиевом катализаторе.

Авторами было замечено, что введение Al резко увеличивает количество слабых кислотных центров, а количество сильных и средних к.ц. снижается. Такое изменение может влиять на выход дизамещённых изомеров, которые имеют высокое октановое число, что наблюдалось в данной работе [104]. В работе [105] были испытаны Pt-,Pd-катализаторы нанесённые на пилларированный Zr монтмориллонит. Максимальный выход изогексана наблюдался на Pd/ZrAlMM -катализаторе и составил 42,2% при 400⁰C. Так же была изучена каталитическая активность наноразмерных цеолитсодержащих Pd-катализаторов, приготовленных различными методами и нанесённых на композиции из природного монтмориллонита и Al₂O₃ в реакции изомеризации н-гексана. Достаточно высокая конверсия наблюдается на морденит содержащем и цеолит содержащем палладиевом катализаторе из PdCl₂ 63,6% и 74,5% соответственно. Наилучшим катализатором является Pd-золь, нанесённый на модифицированный цеолитом ZSM-5 с селективностью 98,2% и конверсией 72,5% [106].

1.3 Нанодисперсные палладиевые катализаторы

Более 20 лет термин «наночастица» или «нано размерная частица» используется в научной сфере, однако до сих пор нет единого мнения, какого размера частицы следует считать наноразмерными. В литературе встречаются самые различные определения наноразмерности – от единиц нанометров до нескольких сот нанометров. Определение наночастиц (НЧ) связывают не только с их размером, а с проявлением у них новых свойств, отличных от свойств объёмной фазы. Переход вещества от макроразмеров к размерам, на один-два

порядка больше молекулярных, резко меняет его свойства – с увеличением удельной поверхностной энергии изменяется его поверхностное натяжение, температура плавления и температуры структурных переходов; может измениться сама структура, его электронные характеристики, то есть весь спектр физико-химических свойств становится иным, чем для веществ в макросостоянии [107-110].

Нанохимия представляет самостоятельную область науки, объектами исследований которой, являются – аэрозоли, коллоидные растворы и ультрадисперсные вещества, глины и морские взвеси.

Ещё в конце 30-х годов 20 века Н.И. Кобозевым, были проведены работы, направленные на то, чтобы установить зависимость скорости химических реакций от размера частиц, затем в 50-х годах Г.К. Боресков продолжил исследования. Было обнаружено, что скорость многих каталитических реакций зависит от степени дисперсности активного компонента катализатора. Такие реакции получили название структурночувствительных. На наноуровне кардинально меняются свойства веществ и материалов. Важным является вопрос, при каких размерах наночастиц начинают проявляться каталитические особенности наносостояния. В наноструктурированном состоянии золото отлично катализирует ряд процессов – например, золото с размером частиц менее 10 нм обладает высокой каталитической активностью в реакциях окисления СО и метанола, а компактное золото является плохим катализатором, [111-113].

Катализатор, приготовленный в виде частиц с размерами от 1 до 100 нм, имеет многократно возрастающую эффективность. Это обусловлено увеличением активной поверхности катализатора, состоящего из наночастиц. В наночастице значительная доля атомов, образующих её поверхность находится в так называемом низкокоординированном состоянии, в котором они проявляют максимальную каталитическую активность [114].

Электроны в частицах с размером менее 10 нм ведут себя подобно электронам в изолированном атоме, т.е. как квантовые объекты, а эффекты, проявляющиеся в таких частицах, называются квантово-размерными. Кроме того, уменьшение размера частиц сопровождается уменьшением ширины энергетических зон, что приводит к росту энергии оптических переходов [115]. Было замечено, что помимо уменьшения размера наночастиц активного компонента, активность возрастает с увеличением доли наиболее каталитически активных атомов на рёбрах, узлах, ступеньках кристаллических плоскостей по отношению к доле атомов на плоских гранях, т.к. они имеют избыточную поверхностную энергию, возрастает их химический потенциал [116].

Металлические наночастицы ввиду уникальных физико-химических свойств, являются перспективными современными материалами. Наиболее широкое практическое применение указанные материалы получили в гетерогенном катализе. Среди многообразия нанесённых гетерогенных катализаторов по числу проводимых процессов, важности и совокупной стоимости конечных продуктов можно выделить объекты, содержащие

наночастицы благородных металлов, например, палладия [117]. К наночастицам платины проявляется интерес исследователей, благодаря сочетанию уникальных свойств, которые нашли своё применение в следующих каталитических процессах: очистке выхлопных газов, топливных элементах, хранении энергии и сенсорах [118,119]. Наночастицы, как было сказано ранее, обладают уникальными физико-химическими характеристиками по сравнению с объёмным металлом: более высокими каталитическими свойствами, электропроводностью, оптическими и магнитными свойствами, температурой плавления и т.д. Данное отличие можно объяснить тем, что соотношение между количеством поверхностных атомов к атомам в объёме металла намного больше, чем у объёмного металла. Несмотря на то, что существует множество различных методов синтеза, в методах получения наночастиц остаются определённые проблемы: получение наночастиц в узком диапазоне размеров и их стабилизация, т.к. за счёт высокой концентрации активных центров на поверхности происходит межчастичное взаимодействие, что приводит к агрегации НЧ с ухудшением функциональных свойств. Методы получения НЧ можно разделить на два типа: физические и химические. Физические методы основаны на дроблении объёмного металла, обычно в токе инертного газа, что требует использования дорогостоящего оборудования с одной стороны, а с другой – нет однозначного решения проблемы стабилизации НЧ. Химические методы основаны на восстановлении ионов металлов до атомов с последующей контролируемой агрегацией до нужного размера, происходящего с образованием новой фазы. Наиболее используемыми методами синтеза НЧ являются золь-гель метод, электрохимическое осаждение, синтез из растворов обратных эмульсий, сольвотермический и гидрохимический синтез, сонохимический, полиольный метод и другие методы [120-122].

Наиболее распространены и известны химические методы получения. В качестве восстановителей солей металлов используют гидриды металлов, борогидриды, некоторые amino- и гидразинобораны, гипофосфиты, формальдегиды, соли щавелевой, лимонной и винной кислот, гидрохинон.

Известно использование электрохимической поляризации для восстановления [123,124]. К недостаткам данного метода можно отнести обязательное наличие растворителя. В растворе помимо ионов металла находится восстановитель, природа которого влияет на чистоту получаемых НЧ. Для получения наночастиц используют следующие химические методы синтеза: химическое восстановление, фото - и радиационно-химическое восстановление, получение наночастиц в эмульсиях, криохимический синтез, электрохимические методы, методы, основанные на термоллизе солей металлов. Данные методы позволяют получать НЧ с узким распределением по размерам, а также с относительно высокой чистотой при невысокой себестоимости. Кроме того, восстановление возможно проводить без использования инертной атмосферы.

Синтез наночастиц металлов в обратных эмульсиях впервые был применён в 1982 году. Он заключался в восстановлении ионов металлов в нанореакторах, образованных за счёт образования обратных мицелл в системе апротонный

растворитель/ПАВ/полярная жидкость (чаще всего вода) [125]. Получены коллоидные наночастицы платины и палладия методом синтеза в обратных микроэмульсиях для селективного окисления стирола [126].

Наночастицы палладия были синтезированы при восстановлении K_2PdCl_4 борогидридом натрия в системе изооктан/АОТ/вода со степенями солюбилизации 5, 10 и 13. Образцы были исследованы методами УФ спектроскопии, ПЭМ, энергодисперсионного анализа, и рентгеновской дифракции. По данным ПЭМ средний размер наночастиц составил от 3,87 до 5,06 нм. В работе [123, с. 188] методом синтеза в обратных эмульсиях были получены частицы платины и палладия на подложках пористого кремния n- и p-типа проводимости. Методом электронной микроскопии обнаружено, что средний размер для наночастиц палладия составил от 4 до 6 нм, а для платины – от 2 до 3 нм. Исследования каталитической активности образцов показали, что наибольшим значением плотности тока характеризуются образцы с минимальной степенью солюбилизации. В настоящее время в промышленности в качестве катализаторов селективного гидрирования используются различные нанесённые катализаторы, позволяющие увеличить поверхность активного компонента, предотвратить спекание и сэкономить дорогостоящий металл. В качестве активных компонентов нанесённых катализаторов гидрирования кратных углерод-углерод связей в промышленности используются металлы платиновой группы: Pt, Rh, Ru, Pd [127], нанесённые на углерод, оксид алюминия, оксид кремния и другие носители. Кроме металлов платиновой группы используются также медь, кобальт, никель, нанесённые на различные носители. Однако среди всех металлов платиновой группы именно палладий является наиболее часто используемым в катализаторах селективного гидрирования, поскольку демонстрирует 100% селективность при гидрировании ацетиленов и диенов в алкены [128]. Исследователи предполагают, что это связано с различной энергией адсорбции и десорбции алкинов и алкенов на палладии и платине [129]. Как видно из выше сказанного, известно, достаточно много работ получения золь металлов, но наиболее распространён химический метод, заключающийся в обработке раствора соли металла восстановителем [130-135]. Однако у этих методов имеются недостатки: 1) без стабилизаторов золи металлов не стабильны; 2) в присутствии стабилизаторов устойчивы, сильно разбавленные металлсодержащие растворы ($<10^{-3}$ моль/л); 3) при использовании стабилизаторов, золи мало пригодны поскольку не происходит сорбция частиц металла, а также снижается активность в связи с блокировкой их поверхностей молекулами стабилизатора.

Авторы работ [136] изучили состояние ионов Pd^{2+} в водных растворах в присутствии полиоксометаллатов (ПОМ), со следующими полиоксоанионами W^{6+} , Mo^{6+} , V^{5+} , Nb^{5+} (ионы Me). В результате полученных данных, был сделан вывод, что механизм взаимодействия Pd^{2+} с различными ПОМ одинаков и не сопровождается образованием новых прочных химических связей с изменением структуры аниона ПОМ. В качестве исходных соединений брали K_2PdCl_4 Na_2MoO_4 и готовили при совместном растворении в воде. Состояние ионов Pd^{2+}

в присутствии ПОМ изучали методом электронной спектроскопии. Спектры поглощения исходных соединений содержали полосы (ν , см^{-1}): PdCl_4 - 48000 ($\epsilon = 17500$), 42000 ($\epsilon = 11500$), 22500 ($\epsilon = 176$), Mo_7O_{24} , - 45500 ($\epsilon = 7100$). Состав раствора Мо: $\text{Pd} = 2$, при $\text{pH} = 2$ спектр поглощения представлял сумму спектров исходных соединений. При увеличении pH до 3,3 исчезали полосы при 22500 и 42000 см^{-1} , при $\text{pH} = 4,7$ спектры не менялись, при увеличении pH после тепловой обработки выпадал бурый осадок. Исходя из этих данных можно сказать, что при $\text{pH} > 2$ после нагревания комплекс PdCl_4 трансформируется в другое соединение. Известно, что ион PdCl_4 гидролизует в растворах при $\text{pH} > 2-3$ с образованием осадка гидроксида палладия. В связи с этим, необходимо присутствие лигандов или стабилизатора коллоидного раствора, чтобы удержать Pd^{2+} в растворе. В данной работе присутствует ПОМ, который не взаимодействует с Pd^{2+} , а удерживается в форме коллоидных частиц полигидроксокомплексов (ПГК). Так же необходимо отметить, что ПГК хорошо стабилизируется в растворах ПОМ лишь при использовании PdCl_2 и K_2PdCl_4 , что говорит об участии ионов Cl^- в построении двойного электрического слоя коллоидных частиц [137]. Таким образом, в растворах ПОМ и Pd^{2+} при $\text{pH} > 2-3$ образуются коллоидные растворы ПГК, устойчивые к коагуляции в широком диапазоне концентраций палладия (0,05-0,0001 моль/л). При комнатной температуре такие растворы устойчивы в течение нескольких месяцев.

Для получения золей благородных металлов авторы [138] применили в качестве стабилизатора ПОМ. Подобраны условия получения моно- и биметаллических водных коллоидных растворов, изучена устойчивость золей к коагуляции при комнатной температуре. Золи металлов получали следующим образом, раствор ПОМ и свежеприготовленный раствор соединения металла смешивали, доводили pH до требуемого значения, раствор нагревали до кипения, потемнение раствора свидетельствовало об образовании коллоидного раствора полигидроксокомплекса металла. Раствор охлаждали, развели до нужной концентрации золя металла. Затем раствор обрабатывали восстановителем (H_2).

Авторы отмечают, что в отличие от Pd , золи других металлов получить сложнее. Кроме того, в присутствии ПОМ золи палладия являются самыми устойчивыми, для которых имеются широкие возможности регулирования размеров частиц, тогда как для других металлов такие возможности ограничены. При этом размеры частиц в золях и образцах Pd золь/носитель в целом совпадают. Необходимо подчеркнуть, что золи, полученные данным методом, являются концентрированными, что очень важно при нанесении на носитель.

Выводы по первому разделу

Получение высокооктановых и экологически чистых компонентов бензина является актуальной задачей для современной нефтепереработки. Согласно литературным данным, идёт динамичное развитие в этом направлении. В последние годы в России и Казахстане большое внимание уделялось промышленному развитию технологии изомеризации лёгких бензиновых фракций. Как известно процесс изомеризации один из самых выгодных способов получения компонентов высокооктановых бензинов с улучшенными экологическими свойствами.

Несмотря на обширные исследования в области нефтепереработки процесса изомеризации, разработка новых катализаторов остаётся актуальной задачей. Синтез модифицированных катализаторов изомеризации, обладающих улучшенными свойствами и эксплуатационными характеристиками является решением данных задач.

Анализ литературных данных показал, что в последние годы в промышленности для изомеризации пентангексановой фракции, внедряются и активно используются катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония.

Предложенные нами катализаторы обладают рядом преимуществ, одним из которых является использование при приготовлении катализаторов, природных глин Казахстана, что делает данные катализаторы более дешёвыми и экономически выгодными. Известно, что алюмосиликаты имеют слоистую структуру, это даёт возможность влиять на структуру монтмориллонита и синтезировать пилларированные глины и использовать их в качестве подложки. Наличие кислотных центров также делает перспективным при использовании в синтезе катализаторов изомеризации. Количество и сила кислотных центров являются одним из важных характеристик, которые влияют на активность катализатора. Для повышения изомеризирующей активности и термической стабильности катализатора необходимо преимущественное наличие средних кислотных центров и с этой точки зрения наибольший интерес представляет Pd-катализатор на AlZr-пилларированном монтмориллоните, как показали более ранние исследования [139]. Нанесение нанодисперсных частиц Pd на активированные и пилларированные подложки также приводит к увеличению активности и стабильности катализаторов.

Благодаря уникальным физико-химическим свойствам, металлические наночастицы являются перспективными материалами в гетерогенном катализе. Несмотря на многообразие нанесённых катализаторов можно выделить наночастицы благородных металлов, например, палладия, которые широко используются в различных промышленных окислительно-восстановительных процессах и каталитических процессах нефтепереработки [140]. Этим обстоятельством был вызван интерес к изучению нанодисперсных палладиевых катализаторов, нанесённых на активированный и пилларированный монтмориллонит, в реакции изомеризации n-парафинов. Особый интерес

представляло провести сопоставление физико-химических и каталитических свойств Pd-катализаторов в реакции изомеризации н-гексана, полученных пропиткой растворами нанодисперсных золь и PdCl_2 в зависимости от температуры процесса, состава ММ, количества нанесённого металла и модифицирующих добавок.

Таким образом, по результатам анализа исследований, опубликованных в литературе, можно сделать вывод о том, что разработка эффективных катализаторов изомеризации лёгких н-алканов нефти, обеспечивающих высокий выход изомеров, является актуальной задачей для производства экологически чистого высокооктанового бензина.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Pd- катализаторы, нанесённые на активированный и пилларированный Таганский монтмориллонит в Na- и Ca-формах, испытывали в реакции изомеризации н-гексана, который является компонентом промышленной пентан-гексановой фракции бензина. За активность принимали степень превращения н-гексана (мас. %).

Изомеризации подвергали н-гексан без предварительной очистки, марки ХЧ с чистотой 99,9%. В качестве сырья лёгкой фракции, была испытана фракция прямогонного бензина (н.к.-70⁰С) ТОО «Павлодарский нефтехимический завод».

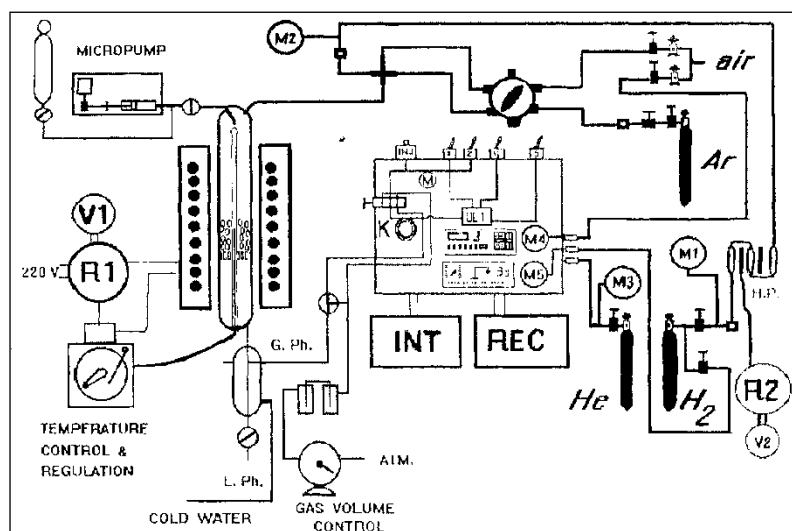
Для приготовления золь Pd был использован PdCl₂ марки ХЧ.

Исследования проводились на установке проточного типа в среде водорода, при варьировании температуры процесса в интервале 250-400⁰С.

Эксперименты были проведены в лабораторных условиях, где объём катализатора составил 5 мл, а также на наиболее эффективном катализаторе (0,35%PdZNaHMMAlZr) были проведены укрупнённые испытания с объёмом катализатора 50 мл.

2.1 Методика проведения гидроизомеризации н-гексана

Установка по изомеризации н-гексана состоит из двух блоков. В первый блок входит система подачи газов, из которой водород поступает сначала в блок очистки, который представляет собой три соединённые колонки, наполненные различными сорбентами. С помощью блока очистки водород очищается и обсушивается от влаги (рисунок 2.1).



INT – интегратор; REC – самописец; Н. Р. – блок очистки водорода; G. Ph – газовая фаза; L. Ph – жидкая фаза; К – капиллярная колонка; М 1-5 – манометры

Рисунок 2.1 – Схема установки для измерения каталитической активности в реакции изомеризации н-гексана

Температура задаётся ЛАТРо́м и фиксируется вольтметром. Чистый водород посредством игольчатого крана подаётся в реактор. Реактор представляет собой кварцевую трубку 650 мм длиной и 30 мм в поперечном сечении. Внутри вварена кварцевая колосниковая решётка, на которую загружается катализатор, смешанный с битым кварцем для предотвращения спекания гранул катализатора. В центр решётки вставлена кварцевая трубка, по которой н-гексан поступает в реакционную зону. Реактор окружает асбестовая печь. Между стенками печи и реактора вставляется термопара таким образом, чтобы реакционная зона в ходе опыта максимально прогревалась. Температура задаётся ЛАТРо́м реактора и фиксируется терморегулятором.

Сырьё заливается в бюретку, затем из системы подачи гексана удаляется воздух, открывается двухходовой кран в нижней части бюретки, ограничитель поршня шприца выводится на исходную позицию и н-гексан самотёком поступает в шприц. Перед началом опыта двухходовой кран бюретки закрывается. Включается дозатор сырья и ограничитель, надавливая на поршень, выдавливает сырьё в реактор по тефлоновым шлангам. Гексан попадает в кварцевую трубку реактора и по ней стекает в реакционную зону, где протекает процесс гидроконверсии н-гексана. Далее продукты реакции поступают во второй блок установки, который состоит из хроматографа, интегратора и самописца. Газообразные продукты реакции поступают в хроматограф посредством газового дозатора. Жидкие продукты конденсируются в холодильнике, отбираются и вкалываются в колонку шприцем. Для работы использовали фракцию катализатора с размером частиц 0,30-0,50 см в объёме 5 мл. Катализатор загружали в реактор, смешивая с битым кварцем (с размером частиц 0,30 – 0,80 см).

Прокалённый катализатор загружали в реактор и пропускали водород в течение 3,5 часов при 200-450⁰С. Образовавшиеся в ходе прокалики оксиды металлов восстанавливаются в токе водорода при указанных температурах. После завершения восстановления проводили изомеризацию.

Процесс проводили в интервале температур 250-400⁰С при атмосферном давлении водорода, мольном отношении $H_2:C_6H_{14}=3,5$ и объёмной скорости подачи н-гексана, составляющей 1,0 ч⁻¹.

Суммирование данных хроматографического анализа жидких и газообразных продуктов реакции изомеризации проводилось при помощи специальной компьютерной программы обчёта, учитывающей технологические параметры опыта. Идентификацию углеводородов проводили по индексам Ковача.

Степень конверсии н-гексана рассчитывали по формуле: $\alpha=100-\text{содержание н-гексана в изомеризате, \%}$.

Селективность изомеризации определяли из выражения принимая, что целевыми продуктами процесса являются изомерные C₄-C₇-алканы.

$$S_{i-C_4, i-C_5, i-C_6, i-C_7} = \frac{(i-C_4, i-C_5, i-C_6, i-C_7)}{\alpha} \cdot 100\%, \quad (11)$$

В качестве исследуемого н-алкана использовали н-гексан марки «х.ч.». Октановые числа (о.ч.) н-гексана, а также возможных продуктов его изомеризации и углеводородов, составляющих бензиновую фракцию прямогонных бензинов, приведены в таблице 2.1 В скобках приведены использованные в работе их сокращённые названия.

Таблица 2.1– Физико-химические характеристики н-гексана и возможных продуктов его превращений

Углеводород	Октановое число углеводорода	n_d^{20}	d_4^{20}	T_k
н-пропан	100	-	-	-
н-бутан	91	-	-	-
н-пентан (н-С ₅)	61,7	1,3575	0,6262	36
н-гексан (н-С ₆)	40 (24,8)	1,3749	0,6594	68,7
н-гептан (н-С ₇)	0	1,3838	0,6840	98,5
изобутан (i-Б)	100	-	-	-
2-метилбутан (2-МБ)	90	-	-	-
2,2-диметилбутан (2,2-ДМБ)	92,8	-	-	-
2,3-диметилбутан (2,3-ДМБ)	103,5	-	-	-
2-метилпентан (2-МП)	73,4	-	-	-
3-метилпентан (3-МП)	75	-	-	-
2,2-диметилпентан (2,2-ДМП)	80	-	-	-
2,4-диметилпентан (2,4-ДМП)	80	-	-	-
3,3-диметилпентан (3,3-ДМП)	98	-	-	-
2-метилгексан (2-МГ)	45	-	-	-
3-метилгексан (3-МГ)	65	-	-	-

На основании значений октановых чисел исходного и образующихся в ходе гидроизомеризации н-гексана углеводородов было рассчитано о.ч. и прирост о.ч. изомеризата.

Погрешность рассчитывалась по проведенным в работе значениям конверсии н-гексана (%), по результатам 5-и параллельных определений. Пример расчёта случайных погрешностей дан для изомеризации на 0,35% PdZ/NaHMMAlZr. Для измеренных значений α : 59,5; 59,3; 58,9; 59,1; 59,0 среднее значение $\bar{x}=59,16$. Отклонение среднего значения $(\bar{x} - x_i) = 0$; СКО $\delta = 0,22$; $\sum \Delta x^2 = 0,2$. С учетом случайных погрешностей $\alpha = 59,16 \pm 0,2$.

2.2 Синтез катализаторов

2.2.1 Методика активирования глины.

Для приготовления катализаторов изомеризации был использован монтмориллонит Таганского месторождения Na⁺ и Ca²⁺ формы.

Монтмориллонитовую глину Таганского месторождения тщательно измельчали, затем подвергали кислотной активации путём кипячения, в 20%

растворе H_2SO_4 в течение 6 часов, с последующим отмыванием от ионов SO_4^{2-} . Полученную Н-форму Таганского монтмориллонита формовали, сушили при комнатной температуре, затем при 150°C и далее подвергали прокаливанию ступенчато при 350 и 500°C [141-144]. Н-форма ММ служила носителем для Pd-катализаторов и как исходный материал для пилларирования.

2.2.2 Методика пилларирования глины

Для синтеза катализаторов, пилларированные глины готовили на основе активированных NaНММ и СаНММ Таганских монтмориллонитов состава $2,5$ ммоль Al^{3+} /г NaНММ, СаНММ.

В качестве фиксирующего агента был использован олигокатион алюминия в составе гидроксокомплекса (в промышленности США носит название «хлоргидроль») предполагаемого состава $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, сокращённо (Al_{13}^{7+}) с четырехкоординированным атомом алюминия. 70-80% гидроксокатионов алюминия имеют структуру Кеггина. Методика получения олигомерного (Al_{13}^{7+}) состоит в гидролизе водного раствора AlCl_3 ($0,2$ М) в водном растворе NaOH ($0,5$ М) с соотношением $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}=2,5$ и конечным $\text{pH}=4,7$, при интенсивном перемешивании и температуре равной $40-50^\circ\text{C}$. Раствор пилларированного ММ состаривали в течение 24 часов, а затем медленно прикапывали в 30% суспензию глины. В образцах соотношение Al^{3+} /глина составляло $2,5$ ммоль/г глины. Биметаллический Al-Zr-ММ с соотношением $\text{Al}:\text{Zr}=1:1$, получали последовательным внесением в пилларированный алюминием монтмориллонит циркониевых комплексов. Внедрение в межслоевые пространства монтмориллонита циркониевых комплексов $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$, осуществляли по методике [145-147]. В синтезированных нами образцах соотношение Zr^{4+} /глина составляло $2,5$ ммоль/г глины.

Пилларированный материал переносили на воронку и отмывали от Cl^- ионов, сушили при комнатной температуре, затем при 150°C и далее подвергали прокаливанию при 500°C . Пилларированный материал, формовали в гранулы, высушивали в течение суток при комнатной температуре, далее ступенчато при 150°C (2 часа), при 350°C и 500°C (2 часа).

Pd- катализаторы, нанесённые на пилларированный ММ, готовили методом пропитки водными растворами PdCl_2 или Pd-золя с последующим высушиванием при 150°C (2 часа), с разложением солей до оксидов при температурах 200 , 400 и 500°C . Затем оксиды Pd в катализаторе восстанавливали водородом до металлического состояния.

2.2.3 Методика приготовления золь палладия

Pd-золи, стабилизированные полиоксометаллатами, готовили по методике, описанной в работе [148]. Для этого водный раствор PdCl_2 смешивали с водным раствором Na_2MoO_4 , затем смесь нагревали на водяной бане в течение 30 минут для образования раствора полигидроксокомплексов Pd(II), который затем охлаждали и пропускали водород до полного почернения раствора, что

свидетельствует об образовании Pd-золя. Затем пилларированный ММ пропитывали раствором Pd-золя с последующим восстановлением катализатора водородом при температуре 250 - 400°C.

2.3 Определение физико-химических свойств катализаторов

Все физико-химические исследования катализаторов, проведены сотрудниками лаборатории физических методов АО "Институт топлива, катализа и электрохимии" им. Д.В. Сокольского.

2.3.1 Элементный анализ

Катализаторы были исследованы с помощью энергодисперсионной-рентгенофлуоресцентной спектроскопии на энергодисперсионной системе микроанализа INCA – Energy 450 установленной на сканирующий электронный микроскоп JSM6610LV, JOEL.

В основе работы электронного микроскопа лежит сканирование поверхности образца сфокусированным электронным лучом. При взаимодействии электронов зонда с объектом возникает несколько видов излучений: вторичные и отражённые электроны. Эти излучения детектируются специальными датчиками. Индуцированное сфокусированным электронным лучом рентгеновское излучение и катодоллюминесценция используется для получения дополнительной информации о химическом составе материала исследуемого образца (рентгеноспектральный микроанализ), так как спектры этих излучений содержат информацию о структуре энергетических уровней атомов, с которыми взаимодействовал зондирующий электронный луч РЭМ.

Для элементного анализа образец измельчается, прессуется и после этого напыляется тонкой плёнкой углерода 10-15 нм толщины. Напыление осуществляется в специализированном приборе, в котором создаётся высокий вакуум, образец помещается под дугу между углеродными электродами, которые и распыляют углерод. Пары углерода оседают на образец, и образуют на нем плёнку толщиной 10-15 нм. Углерод служит как проводник при проведении анализа, в отсутствие углерода, под электронным пучком в не проводящих образцах будут накапливаться электроны и создаваемое ими поле, будет искажать получаемое изображение и вносить ошибки в элементный анализ.

После того как напылили образец, помещаем его в микроскоп (СЭМ) получаем изображение, на изображении выбираем площадку 200*200 микрон и на этой площадке проводим элементный анализ. Так как площадка сравнительно маленькая, мы проводим анализ на нескольких площадках, и усредняем результат.

2.3.2 Термопрограммированная десорбции аммиака

Характеристика кислотности образцов проводилась методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH₃) с использованием анализатора хемосорбции УСГА-101 («УНИСИТ»). Образец в количестве 0,12-0,15 г помещался в кварцевый реактор и подвергался следующей предобработке:

подъем температуры в потоке гелия (20 мл/мин) со скоростью 20 °С/мин до температуры 500 °С, прокаливание при этой температуре в течение 1 часа, затем охлаждение до 60 °С. Далее проводилось насыщение образца аммиаком из потока аммиачно-азотной смеси в течение 15 мин, после чего образец продувался в токе гелия (30 мл/мин) при температуре 100 °С в течение 1 часа для удаления физически адсорбированного аммиака. Затем температура опускалась до 60 °С, и начинался линейный нагрев образца со скоростью 8 °С/мин до 750 °С в потоке гелия (30 мл/мин). Выделяющийся аммиак регистрировался детектором по теплопроводности. Расчёт количества десорбированного аммиака производился при помощи программы Results treatment с учётом предварительной калибровки прибора УСГА-101.

Образец катализатора загружали в кварцевый реактор и удаляли влагу в токе воздуха при температуре 200 °С. Затем из системы удаляли кислород, пропуская аргон, и проводили последовательное восстановление катализатора при температурах 200 и 400 °С. Обработанный катализатор насыщали аммиаком в течение 20 минут при температуре 110 °С. Излишки аммиака удаляли из системы продувкой аргоном. После этого температуру ячейки реактора снижали до комнатной температуры и включали линейный нагрев. Скорость термопрограммированного нагрева составляла 7,5 °С/мин. В условиях повышения температуры в токе газа-носителя - гелия при скорости подачи 80 мл/мин проводили термодесорбцию аммиака до полного его удаления. Установление нулевой линии свидетельствовало об окончании процесса десорбции. Объем десорбированного аммиака (см³) рассчитывали из площади пика с учётом калибровочного коэффициента. Объем десорбированного аммиака (см³) переводили в мкмоль с помощью поправочного коэффициента. Общую кислотность рассчитывали суммированием полученных величин кислотности отдельных пиков.

Количество кислотных центров по силе рассчитывалось в зависимости от интервала температур термодесорбции аммиака: до 200 °С относили к слабым кислотным центрам, 200-300 °С - к средним кислотным центрам и выше 300 °С - к сильным кислотным центрам.

2.3.3 Определение текстурных характеристик катализаторов методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота

Текстурные характеристики катализаторов были исследованы по изотермам адсорбции и десорбции азота на приборе "Accusorb".

Образцы предварительно вакуумировали при 300 °С до остаточного давления 0,1 Па в течение 4-6 часов. Расчёт удельной поверхности проводили по методу Брунауэра-Эммета-Тейлора (метод БЭТ) в интервале равновесных относительных давлений паров азота $P/P_0 = 0,05-0,33$. При расчёте удельной поверхности значение молекулярной площадки азота в заполненном монослое принимали равным 0,162 нм². Величина суммарного адсорбционного объёма пор ($V_{\text{пор}}$) была определена по адсорбции азота при равновесном относительном давлении $P/P_0=0,996$, принимая плотность адсорбата равной плотности

нормальной жидкости (молярный объем жидкого N₂ равен 0,02887 моль/см³). Средний диаметр пор оценивали по формуле:

$$D_{\text{пор}} = 4V_{\text{пор}}/S_{\text{уд.}} \quad (12)$$

Распределение пор по размерам в исследуемых образцах рассчитывали методом Доллимора-Хила по десорбционным ветвям изотерм.

2.3.4 Рентгенофазовый анализ

Анализ фазового состава катализаторов проводили рентгенофазовым методом на дифрактометре DRON-4*0.7 по методу Брегга-Брентано. В качестве источника использовали CoK_α и CuK_α излучения. Дифрактометрические рефлексы образцов катализаторов сравнивали с порошковыми стандартами картотеки ICPDS.

Оценку размера первичных частиц оксида алюминия осуществляли по дифракционным максимумам (400) и (440). Оценку размера первичных частиц диоксида циркония осуществляли по дифракционным максимумам (111) и (110). Полученные дифрактограммы были расшифрованы с применением базы данных по порошковой дифракции ICDD PDF-2 (2006 г). Уточнение параметров решётки, расчёт размеров ОКР проведены по уравнению Селякова-Шеррера, количественный анализ кристаллических фаз выполнен по методу Ритвельда в программе TOPAS 4.2 (Bruker). Структурные данные ZrO₂ (тетрагонального и моноклинного) из структурной базы данных 56 ICSD и из базы к программе TOPAS 4.2. были использованы в качестве стартовых моделей.

2.3.5 Просвечивающая электронная микроскопия

Исследование образцов просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения (ПЭМВР) проведено на приборе JEM 2100 (JEOL) с рабочей энергией электронов 200 кэВ. Для проведения ПЭМ подготовка образцов проводилась диспергированием в растворе этанола, после чего полученная суспензия помещалась на полимерную микродырчатую подложку, закреплённую на медной решётке.

Дисперсность частиц Pd в катализаторах определяли электронно-микроскопическим методом (ЕМВ-125К) с применением микродифракции. Исследование образцов заключалось в подготовке и снятии образца на микроскопе. Подготовка образца на первом этапе состояла в нанесении образца на покровные стекла и напылении на них угольных плёнок, далее погружение стекла с образцом в HF кислоту, чтобы потравить стекло. Затем следует отмывание реплики от HF и её перенос на сетку- подложку. Следующий этап- исследование образца под микроскопом.

2.4 Анализ полученных фракций методом ГХ-анализа

Анализ полученных фракции в результате реакции изомеризации н-гексана и бензиновой фракции, анализировали на газовом хроматографе «Хромос -1000» с пламенно-ионизационным детектором.

Средство измерений: ГХ-ПИД, Хромос -1000.

Хроматографическая колонка: CP-Squalane (50 м × 0,25 мм × 0,20 мкм).

Газ-носитель: гелий (99,995%, Техгаз, Россия).

Условия измерений:

Температура детектора - 250 °С;

Температура колонки - 250°С;

Температура испарителя -250°С.

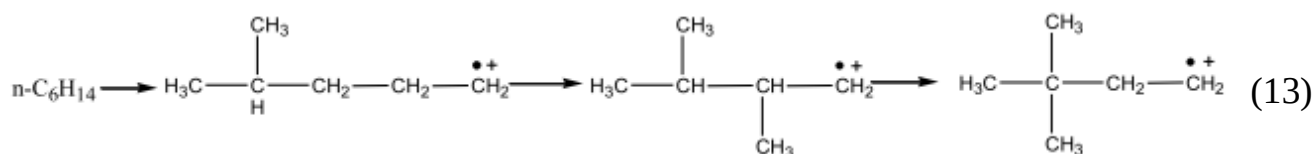
Скорость: водорода – 40 мл/мин; гелия - 10 мл/мин.

Время анализа – 320 мин.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Активность каталитических систем в реакциях изомеризации n-алканов определяется их составом, размером пор, удельной поверхностью, а также количеством и силой активных (металлических и кислотных) центров катализатора. Основные результаты исследовательской работы отражены в следующих работах [148-155].

Изомеризация n-гексана на бифункциональных катализаторах протекает на металлических и кислотных центрах катализатора. На первой стадии протекает процесс дегидрирования n-гексана на металлическом Pd-центре с образованием олефинов, которые в свою очередь при протонировании на кислотных центрах образуют карбений ионы с последующей их изомеризацией. В качестве кислотных центров выступает активированный и пилларирированный носитель. Изомерные карбений ионы десорбируются с кислотного центра, путём депротонирования, образуя алкены, которые затем гидрируются на металлических активных центрах катализаторов изомеризации (реакция 13). При этом продуктами изомеризации преимущественно являются 2-метилпентан, 2,2-диметилбутан.



3.1 Pd-катализаторы, нанесённые на активированный Таганский монтмориллонит

Первая серия экспериментов была проведена на синтезированных Pd катализаторах, нанесенных на активированный монтмориллонит в Ca и Na формах.

3.1.1 Физико-химические характеристики Pd-катализаторов, нанесённых на активированный монтмориллонит в Ca-форме

Синтезированные катализаторы были исследованы физико-химическими методами с целью определения элементного состава, удельной поверхности, распределения пор по размерам, а также были определены их кислотные свойства и дисперсность частиц палладия.

Определение элементного состава

В таблице 3.1 приведены данные по элементному составу исходной кальциевой и активированной H-формы Таганского монтмориллонита, Pd-катализаторов с различным содержанием Pd (0,1%, 0,35%) и тех же Pd-катализаторов, модифицированных морденитом. В таблицу 3.1 включены средние значения содержания элементов, полученные из 3-х измерений в весовых %.

Из анализа данных таблицы 3.1 следует, что кислотная активация CaMM приводит к удалению натрия из MM и к снижению содержания щелочных

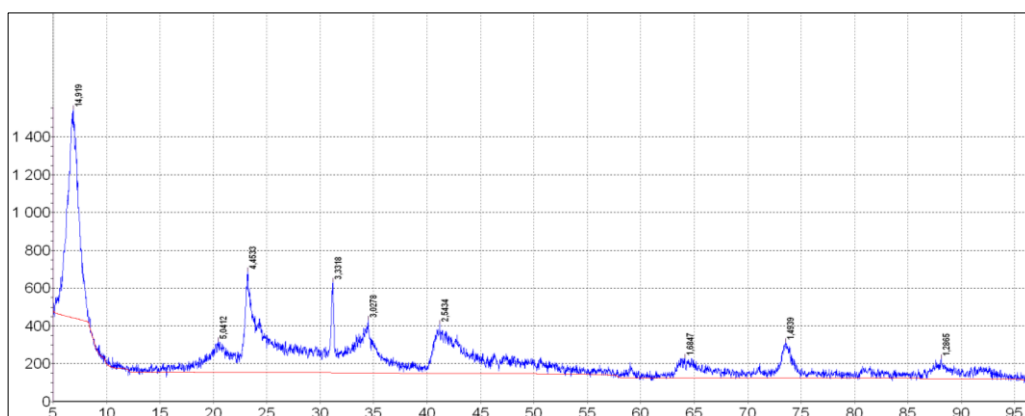
компонентов. В образце 0,35% Pd/CaНММ+НМ найдены незначительные количества натрия, в остальных образцах катализаторов Na не найден. После кислотной активации и введения Pd значительно снижается количество кальция и магния. По данным элементного анализа содержание палладия в 1,6-2,7 раза завышено по сравнению с фактически введённым в процессе приготовления катализаторов.

Таблица 3.1 - Элементный состав исходного и активированного монтмориллонита и Pd/CaНММ с различным содержанием Pd и модифицированных морденитом (НМ)

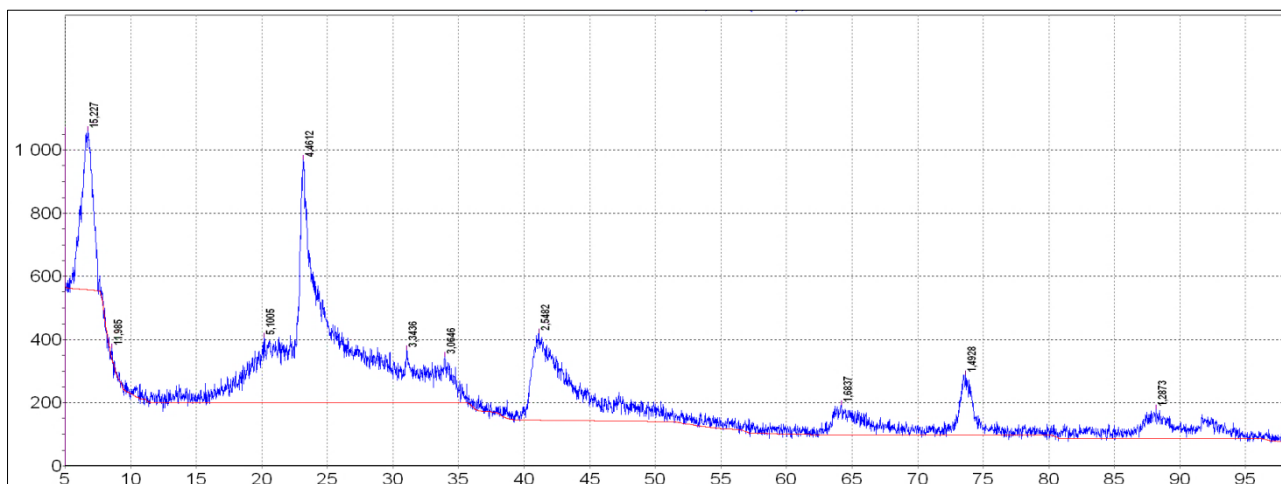
Образец	Содержание основных компонентов, %										
	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Ti	Fe	Pd
CaММ	14,35	46,40	0,25	2,20	10,53	23,46	-	1,30	0,13	1,37	-
CaНММ	14,27	45,50	-	2,08	10,78	24,55	-	0,69	0,18	1,94	-
0,1%Pd/ CaНММ	4,29	50,97	-	1,41	14,35	26,94	0,05	0,29	0,19	1,23	0,27
0,35%Pd/CaН ММ	5,13	49,48	-	1,47	14,20	27,39	0,06	0,28	0,20	1,23	0,57
0,1%Pd/ CaНММ+НМ	4,70	49,23	-	1,06	13,56	29,77	0,06	0,24	0,15	0,98	0,24
0,35%Pd/CaН ММ+НМ	5,87	51,21	0,07	1,06	12,20	27,90	0,04	0,18	0,13	0,76	0,57

Рентгенофазовый анализ

Согласно данным РФА исходная Таганская глина содержит 90-95% монтмориллонита, что согласуется с литературными данными [156]. Дифрактограммы исходной и кислотно активированной форм ММ приведены на рисунке 3.1. Как видно в исходной и активированной глине, практически все рефлексы повторяются. Рефлексы 1,28;1,49;1,68;2,54;4,46 относятся к ММ, рефлекс 3,34 – кальцит и кварц, как и в исходном, так и в активированном ММ.



а - до кислотной активации; Рисунок 3.1 - Дифрактограммы Таганского монтмориллонита в Са-форме. Ось абсцисс - угол 2θ, град; ось ординат - относительная интенсивность, лист 1



б- после кислотной активации;

Рисунок 3.1 – лист 2

Исследование текстурных характеристик катализаторов

Текстурные характеристики исходного и активированного монтмориллонита, а также катализаторов на их основе по данным изотерм адсорбции азота представлены в таблице 3.2 и на рисунке 3.2.

Как видно из таблицы 3.2, при активировании глины удельная поверхность образца растёт от 89,2 м²/г до 99,2 м²/г. Нанесение палладия приводит к дальнейшему росту удельной поверхности до 107,8 и 127,6 м²/г для катализаторов, содержащих 0,35 и 0,1% Pd с соответствующим ростом общего объёма пор от 0,095 см³/г до 0,117 см³/г.

Таблица 3.2 – Удельная поверхность, эффективный объём пор и их распределение по размерам для Pd/CaНММ-катализаторов

Образец	S, м ² /г	Общий объём пор, см ³ /г	R, Å	Относительное количество, %	
				Микропор, (0-20Å)	Мезопоры, (20-80Å)
CaММ	89,2	0,075	12,0-70,0	46,1	53,9
CaНММ	99,2	0,086	12,5-70,0	40,7	59,3
0,1%Pd/CaНММ	127,6	0,117	10,0-68,0	57,1	42,8
0,35%Pd/CaНММ	107,8	0,095	10,0-70,0	47,3	52,7
0,1% Pd/CaНММ+НМ	159,2	0,125	10,0-74,0	51,9	48,1
0,35% Pd/CaНММ+НМ	129,4	0,101	10,0-68,0	52,0	48,0

Добавление морденита в палладиевые катализаторы, нанесённые на CaНММ, приводит к значительному повышению удельной поверхности для 0,35%Pd с 107,8 до 129,4 м²/г (таблица 3.2), при этом эффективный объём пор увеличивается с 0,095 до 0,101 мл/г. В случае 0,1%Pd модифицирование морденитом приводит к ещё более значительному росту удельной поверхности:

с 127,6 до 159,2 м²/г, а эффективного объёма пор с 0,117 до 0,125 см³/г. Рост удельной поверхности и объёма пор сопровождается небольшим изменением распределения пор по размерам, причём количество микропор растёт с введением палладия и морденита в состав катализатора. Замечено, что в исходном и активированном ММ количество микропор немного ниже, чем мезопор (53,9-59,3%), в то время как в Pd-катализаторах количество микропор выше, чем мезопор. Меняющуюся пористую структуру наглядно иллюстрируют рисунки 3.2-3.4.

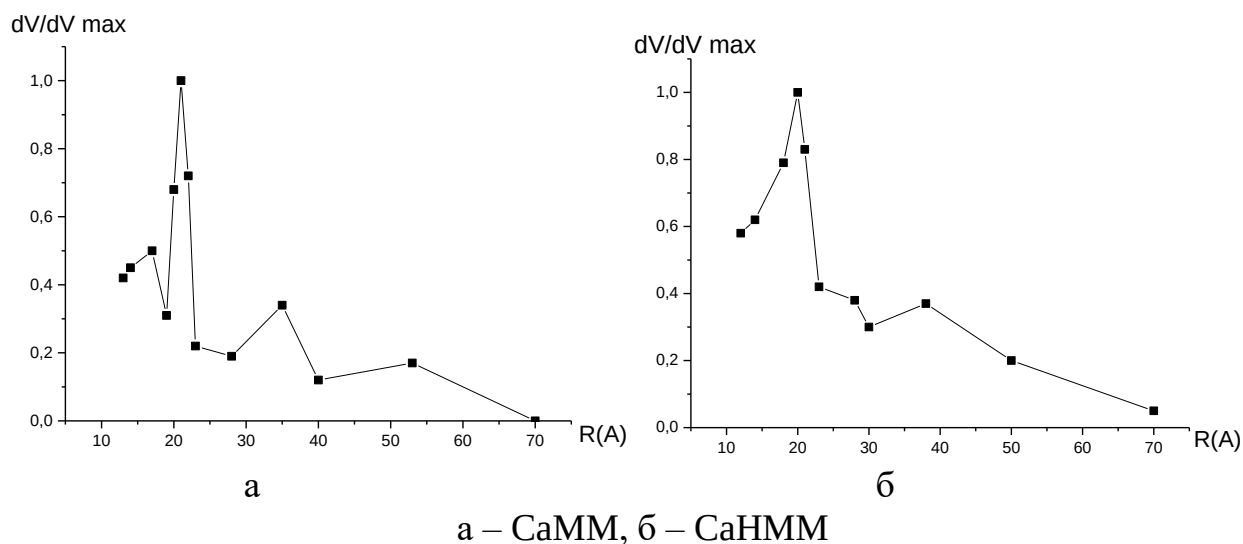


Рисунок 3.2 – Кривые распределения пор по их эффективным радиусам

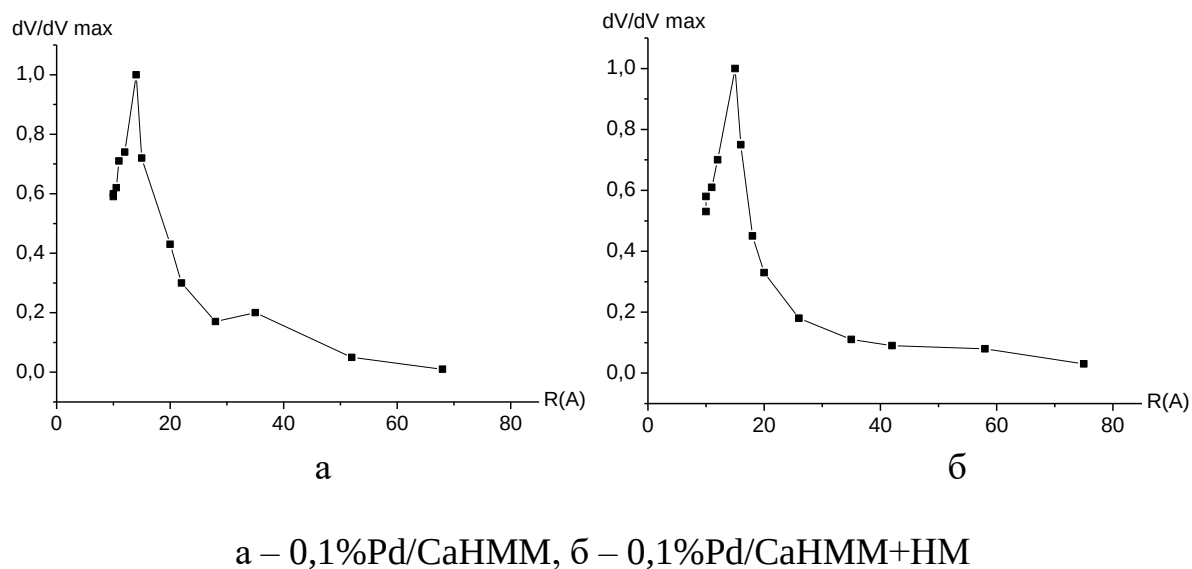
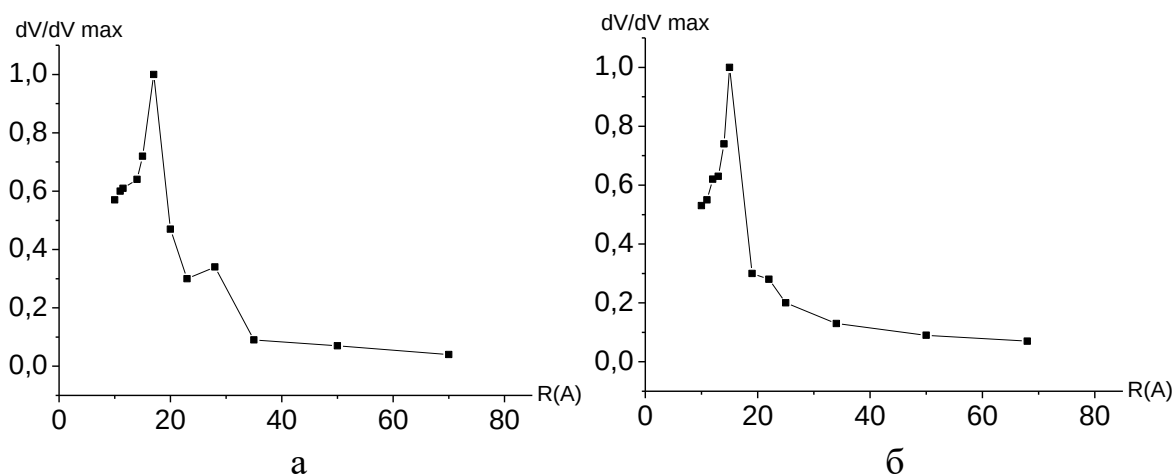


Рисунок 3.3 – Кривые распределения пор по их эффективным радиусам на композитных катализаторах



а – 0,35%Pd/CaHMM; б – 0,35%Pd/CaHMM+NM

Рисунок 3.4 – Кривые распределения пор по их эффективным радиусам на композитных катализаторах

Таким образом, введение в катализатор морденита приводит к изменению текстурных характеристик Pd-катализаторов. Существенный рост изомеризующей активности и выхода, C₆- и C₇- изомеров при изомеризации н-гексана обусловлен вероятно, увеличением удельной поверхности и числа мезопор при модифицировании морденитом. Так, на 0,1%Pd/CaHMM+NM число мезопор растёт с 42,8% до 48,0%. На этом катализаторе наблюдается максимальная конверсия н-гексана, равная 54,3% при 400⁰C.

Наблюдается корреляция изомеризующей активности и количества, образующихся на Pd-катализаторах диметилбутанов, с количеством мезопор.

Кислотные свойства катализатора

Количество и сила кислотных центров катализатора оказывает определяющее влияние на каталитическую активность. 0,35%Pd/CaHMM-катализатор, полученный пропиткой носителя раствором PdCl₂, характеризуется общей кислотностью, равной 133,97 мкмоль NH₃/г, которая снижается на 5% при снижении количества палладия в катализаторе до 0,1% (таблица 3.3).

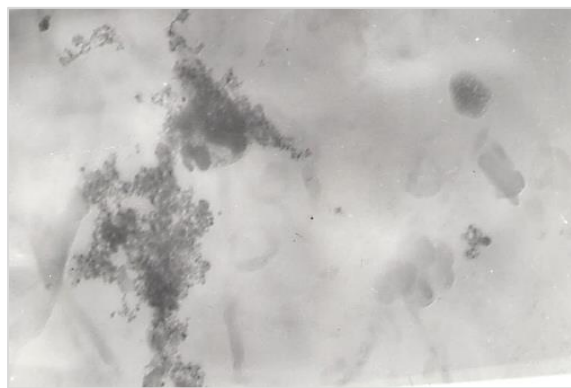
Таблица 3.3 – Кислотные свойства бесцеолитных и морденитсодержащих 0,1 и 0,35% Pd/CaHMM- катализаторов

Образец	Содержание к.ц	Кислотные центры			
		Слабые <200 ⁰ C	Средние 200-300 ⁰ C	Сильные > 300 ⁰ C	Общая кислотность
0,1% Pd/ CaHMM	%	52,2	43,3	4,7	100,00
	МкмольNH ₃ /г	66,3	55,0	5,97	127,01
0,35% Pd/CaHMM	%	50,95	43,7	5,3	100,00
	МкмольNH ₃ /г	68,2	58,5	7,1	133,97
0,1% Pd/ CaHMM +NM	%	48,2	43,8	7,8	100,00
	МкмольNH ₃ /г	77,8	70,78	12,73	161,44
0,35% Pd/CaHMM +NM	%	43,2	45,3	11,4	100,00
	МкмольNH ₃ /г	78,9	82,8	20,8	183,51

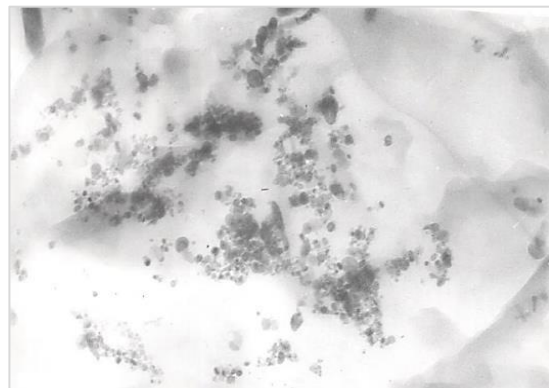
Добавление морденита приводит к росту суммарной кислотности на 27,1 и 36,9% для 0,1 и 0,35% Pd-катализаторов, соответственно. При этом в морденит содержащих катализаторах увеличивается доля сильных к.ц. за счёт уменьшения количества слабых к.ц. на катализаторах с содержанием палладия 0,1% и 0,35%.

Исследование катализаторов Pd/CaHMM методом электронной микроскопии

Дисперсность частиц палладия в синтезированных катализаторах Pd/CaHMM, полученных из PdCl_2 , была определена на электронном просвечивающем микроскопе.



а

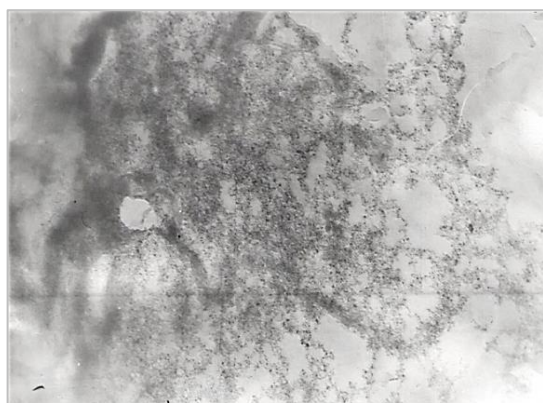


б

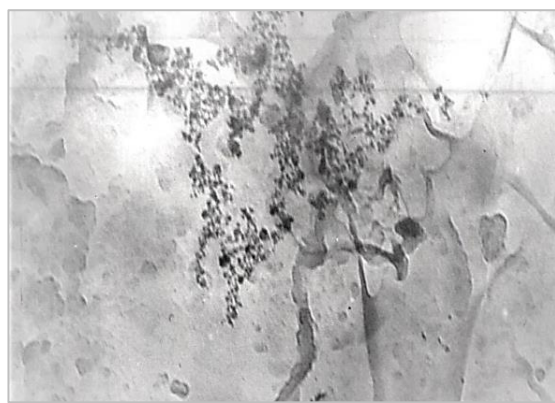
Рисунок 3.5 – Снимки ПЭМ 0,35%Pd/CaHMM- катализатора (увеличение 50000)

Образец на рисунке 3.5 (а) представлен небольшими скоплениями плотных и полупрозрачных частиц, показано плотное скопление мелких частиц размером 5-8 нм. Палладий неравномерно распределён по поверхности CaHMM. Микродифракционная картина представлена небольшим набором колец и может быть отнесена к Pd_3Si (JCPDS,36-932).

На рисунке 3.5 (б) показано скопление как мелких плотных частиц размером от 5 до 10 нм, так и полупрозрачных частиц округлой формы размером от 15-20 нм и более. Из рисунка 3.5 (а) и (б) видно, что размер частиц Pd на этом носителе колеблется в пределах от 5-10 до 15-20 нм и более. Микродифракционная картина представлена рефlekсами, располагающимися по кольцам и отдельными рефlekсами и может быть отнесена к смеси фаз; Pd_3Si (JCPDS,36-932) и PdO (JCPDS, 6-515).



а



б

Рисунок 3.6 - Снимки ПЭМ катализатора 0,35%Pd/CaHMM+ HM (увеличение 50000)

На образце присутствуют частицы разных размеров, на рисунке 3.6 (а) показано обширное скопление мелких частиц размером 4-5 нм. Микродифракция представлена двумя кольцами, которые можно отнести к Pd_3Si (JCPDS,36-932). На рисунке 3.6 (б) показано небольшое скопление частиц, размеры которых варьируют от 5-8 нм до 10-20 нм. Микродифракционная картина представлена рефlekсами, которые можно отнести к Pd_4Si (JCPDS,24-819), возможно в смеси с PdO (JCPDS,6-515). Таким образом, введение морденита способствует разрушению агрегатов частиц металла и более равномерному распределению частиц по поверхности носителя, однако размер самих частиц и их агрегатов меняется мало.

3.1.2 Изомеризация н-гексана на катализаторах Pd/CaHMM с содержанием палладия 0,1-0,35%

Испытания 0,35% и 0,1% палладиевых катализаторов показали, что с уменьшением содержания палладия снижается активность, а селективность по изомерам практически не меняется. Как видно из таблицы 3.4, конверсия н-гексана растёт с повышением температуры и достигает 45,1% на 0,35% Pd-катализаторе, а на 0,1% Pd-катализаторе составляет 32,4% при 400°C. Селективность по C_{4+} изомерам на катализаторе с 0,1% Pd при 400°C очень высокая 99,6-99,7%. При всех температурах в продуктах реакции обнаружен 2,2-ДМБ, выход которого растёт с повышением температуры, а максимальный выход дизамещённого изомера наблюдается при 350°C на 0,35% Pd-контакте и составляет 21,3 %.

При уменьшении содержания палладия до 0,1% выход C_6 -дизамещённых изомеров снижается и составляет 16,5% при 400°C. Выход продуктов гидрокрекинга не превышает 0,18%. На 0,35% Pd-катализаторе при 350°C суммарное количество моно- и дизамещённых C_6 -изомеров составляет 37,8%, при уменьшении содержания палладия до 0,1% выход изогексанов существенно снижается и составляет 27,8% при 400°C.

Таблица 3.4 - Изомеризация н-гексана на Pd/CaHMM– композитном катализаторе

Катализатор	T, °C	α , %	S_{C_6} , %	S_{C_4+} , %	Выход продуктов реакции, %					
					{C ₁ -C ₄ }	i-Б	2МБ	2,2ДМБ	2МП	ΣC_7
0,1%Pd/CaHMM	250	6,5	74,3	100	-	-	0,2	2,9	1,9	1,5
	300	18,7	84,8	100	-	0,1	0,2	9,4	6,4	2,6
	350	23,5	87,3	99,6	0,1	0,2	0,5	12,6	8,0	2,2
	400	32,4	86,0	99,7	0,1	0,2	0,9	16,5	11,3	3,4
0,35%Pd/CaHMM	250	8,6	69,6	100	-	0,15	0,25	3,60	2,42	2,24
	300	22,4	83,6	100	-	-	0,56	11,2	7,4	3,11
	350	43,3	90,1	99,7	0,15	0,16	0,97	21,3	16,5	3,0
	400	45,1	81,7	99,6	0,18	0,32	0,69	17,8	15,5	7,0
0,1%Pd/CaHMM+НМ	250	9,2	86,0	100	-	-	0,2	4,8	3,2	1,08
	300	33,3	92,3	99,9	0,04	0,15	0,6	18,0	12,2	1,8
	350	51,1	93,8	99,8	0,1	0,3	0,5	26,3	19,7	2,27
	400	54,3	88,9	99,7	0,16	0,4	2,4	26,0	19,8	5,12
0,35%Pd/CaHMM+НМ	250	7,9	81,6	100	-	-	0,2	3,9	2,5	1,3
	300	27,0	94,2	100	-	0,2	0,4	15,6	9,8	0,9
	350	41,0	93,3	99,7	0,1	0,3	1,0	22,8	15,4	1,3
	400	54,1	85,7	99,8	0,1	0,2	2,4	25,8	20,6	5,0

Примечание: C₆: 2 МП – 2-Метилпентан; 2,2 ДМБ – 2,2-Диметилбутан.
C₇: 2,2 ДМП – 2,2-Диметилпентан; 2,4 ДМП – 2,4-Диметилпентан; 2,2,3ТМБ – 2,2,3-Триметилбутан; 3,3ДМП – 3,3-Диметилпентан; 2МГ – 2-Метилгексан; 3МГ – 3-Метилгексан; 3ЭП – 3-Этилпентан.

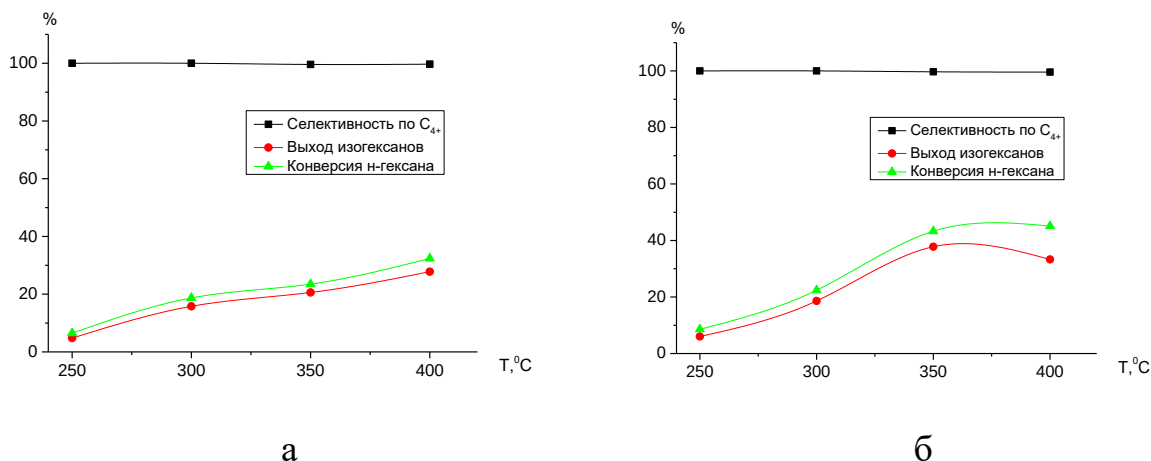
Введение морденита в состав Pd/CaHMM значительно повышает его изомеризующую активность и селективность по изомерам. На 0,35%Pd/CaHMM+НМ катализаторе максимальный выход изогексанов, наблюдается при 400°C, который достигает 46,4%, при этом выход 2,2-диметилбутана составляет 25,8%. Конверсия н-гексана растёт до 54,1% с селективностью по C₄₊ 99,8%.

Для сравнения максимальный выход изогексанов на бесцеолитных 0,35% и 0,1% Pd-катализаторах значительно ниже и составляет 37,8 и 27,8% соответственно. На 0,1%Pd+НМ-катализаторе максимальный выход диметилбутана из н-гексана равен 26,0% при 400°C по сравнению с 25,8% на 0,35%Pd катализаторе. По суммарному содержанию C₆-изомеров (45,8%) 0,1% Pd-катализатор лишь незначительно уступает 0,35% Pd (46,4%).

Найдено, что в исследованном интервале температур селективность по C₄₊ изомерам для всех катализаторов сохраняется достаточно высокой 99,7–100%. При этом выход продуктов гидрокрекинга не превышает 0,1 % на 0,35%Pd/CaHMM+НМ при 400°C. В продуктах реакции наряду с C₄-C₆-изомерами обнаружены C₇-изомеры различного строения, количество которых растёт с ростом температуры, увеличением количества палладия и при введении морденита в состав катализатора (таблица 3.4).

Наглядно данные по выходу изогексанов, селективности и конверсии

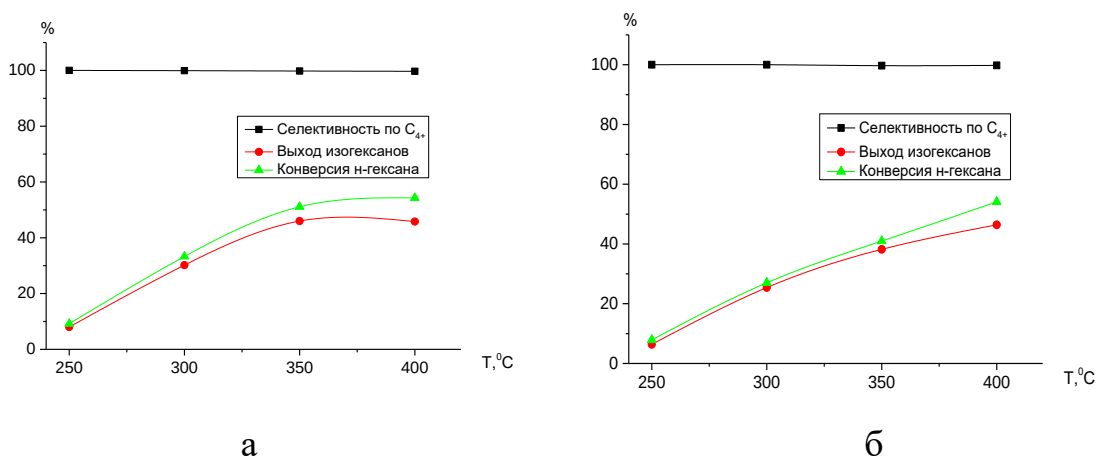
процесса изомеризации н-гексана на 0,35% и 0,1% Pd-контактах при различных температурах иллюстрирует рисунок 3.7.



а – 0,1%Pd/CaHMM, б – 0,35%Pd/CaHMM

Рисунок 3.7 – Выход изогексанов, селективность и конверсия н-гексана на катализаторах в зависимости от температуры процесса

Данные по выходу изогексанов, селективности и конверсии процесса изомеризации н-гексана на 0,35% и 0,1% Pd-контактах с добавлением морденита при различных температурах иллюстрирует рисунок 3.8.



а – 0,1% Pd/CaHMM+HM, б – 0,35%Pd/CaHMM+HM

Рисунок 3.8 – Выход изогексанов, селективность и конверсия н-гексана на катализаторах в зависимости от температуры процесса

Как видно из рисунков 3.7 и 3.8 с повышением температуры увеличивается выход изогексанов и конверсия на всех типах катализаторов, а селективность сохраняется достаточно высокой на всех катализаторах в интервале температур 250-400 $^{\circ}\text{C}$. В данном разделе представлены результаты, относящиеся к Pd-

катализаторам, нанесённым на кислотно-активированный монтмориллонит в Са-форме. Далее излагаются результаты, полученные на катализаторах с использованием ММ в Na-форме.

3.1.3 Физико-химические характеристики Pd-катализаторов, нанесённых на активированный монтмориллонит в Na-форме

Физико-химическими методами были определены элементный и фазовый составы Pd-катализаторов, дисперсность частиц Pd, а также пористая структура, кислотные и текстурные характеристики катализаторов на Таганском монтмориллоните в Na-форме.

Определение химического состава

Из данных по элементному составу активированной H-формы ММ и катализаторов с различным содержанием Pd видно, что помимо основных компонентов Si и Al, Таганский ММ в Na-форме содержит Fe, щелочные и щелочно-земельные металлы (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Элементный состав бесцеолитных и морденитсодержащих Pd/NaНММ с различным содержанием Pd

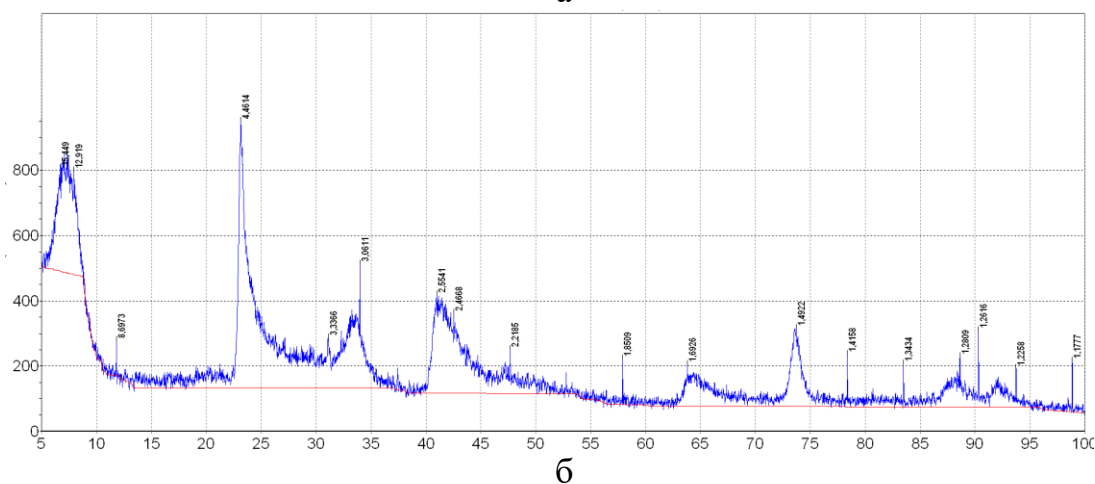
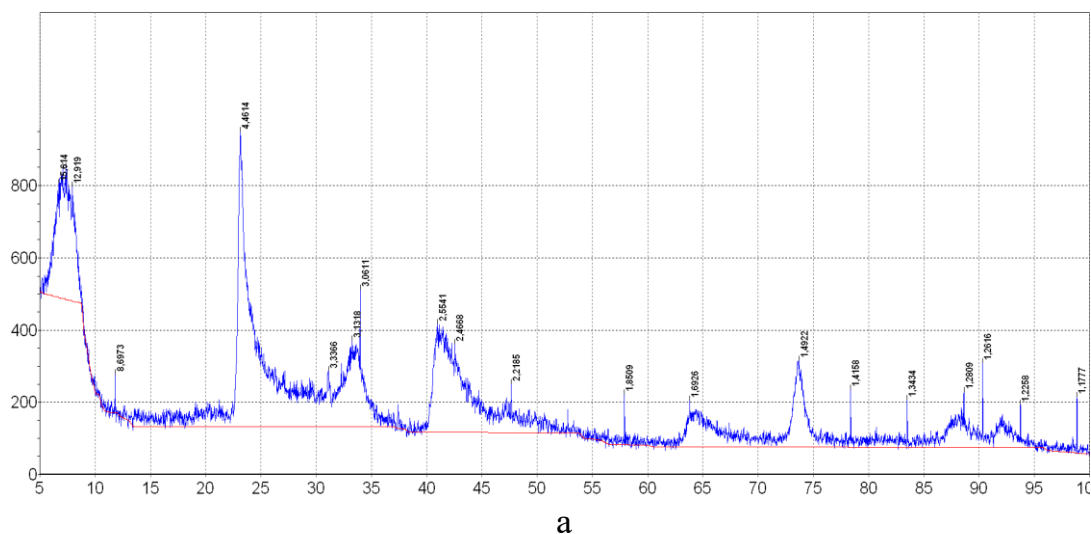
Образец	Содержание основных компонентов, %									
	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	Ca	Fe	Pd
NaMM	9,20	47,81	1,35	2,14	11,89	26,15	0,40	0,60	0,46	-
NaНММ	14,11	51,03	0,03	1,43	9,63	23,50	-	-	0,27	-
NaНММ+НМ	13,88	50,77	0,07	0,97	10,97	23,00		0,09	0,24	
0,1%Pd/NaНММ	8,86	47,73	0,05	1,40	13,36	27,93	-	0,08	0,44	0,16
0,35% Pd/NaНММ	8,69	48,84	0,05	1,36	12,96	27,05	-	0,07	0,35	0,63
0,1%Pd/NaНММ +НМ	8,59	47,76	0,09	0,95	11,71	30,24	-	0,09	0,36	0,21
0,35% Pd/NaНММ +НМ	8,77	48,41	0,07	1,04	11,57	28,97	-	0,06	0,36	0,74

Как видно из таблицы 3.5, исходный NaMM содержит Na, Ca, Mg и Fe, количество которых значительно снижается после активации, кальций и хлор исчезают вовсе. При введении Pd и морденита наблюдался небольшой рост содержания Na, Ca и Fe в катализаторах. Присутствие углерода в образце связано с тем что в процессе исследования на подложку напыляется углерод. Содержание Fe в активированной глине NaНММ составляет 0,46%, что значительно ниже чем в активированной глине Са-формы, где содержание железа составляет 1,94%. При этом введение в состав NaНММ металла и НМ практически не влияет на содержание Fe в катализаторе, в то время как модификация СаНММ палладием и морденитом приводит к снижению содержания Fe более чем в 2,5 раза (до 0,76%) (таблица 3.1). Однако в Pd-катализаторах на основе NaНММ количество железа в ~2 раза ниже, чем в катализаторах с СаНММ.

Рентгенофазовый анализ

На рисунке 3.9 приведены дифрактограммы исходного (а) и активированного (б) ММ в Na-форме. На дифрактограммах исходного NaMM и активированной его формы NaНММ фиксируются рефлексы - 1,69; 2,46; 2,54;

4,46, которые относятся к ММ. Рефлексy 3,14; 3,34 - это кальцит и кварц соответственно. Как видно из дифрактограмм, все рефлексy полностью повторяются для NaMM и NaHMM.



а – до кислотной активации, б – после кислотной активации

Рисунок 3.9 - Дифрактограммы Таганского монтмориллонита Na-формы. Ось абсцисс - угол 2θ , град, ось ординат - относительная интенсивность

При сопоставлении дифрактограмм исходных монтмориллонитов в Са-, Na-формах и их активированных форм замечено, что рефлексy на обеих дифрактограммах совпадают, что свидетельствует о наличии ММ, кварца и кальцита в их составе.

Исследование текстурных характеристик катализаторов

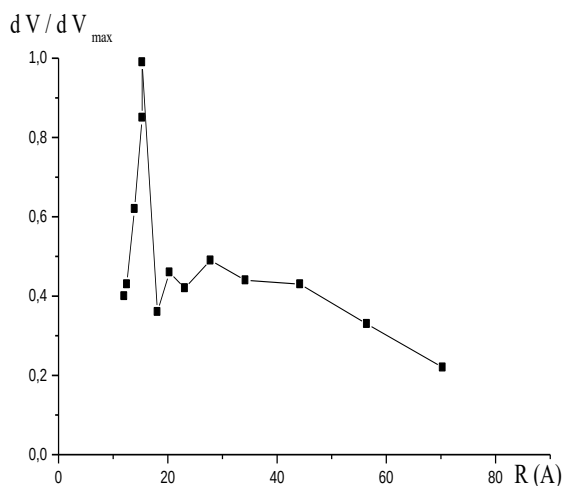
На основании данных низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) определены текстурные характеристики катализаторов, которые представлены в таблице 3.6. При обработке кислотой исходного NaMM удельная поверхность образца растёт от 48,2 до 245,1 м²/г, общий объём пор изменяется мало, а при переходе к активированной форме ММ количество микропор уменьшается при одновременном росте количества мезопор. При внесении палладия на

активированный ММ наблюдается уменьшение удельной поверхности и общего объема пор по сравнению с данными, найденными для самого носителя (NaHMM), причём этот эффект усиливается с ростом концентрации Pd в катализаторе. Установлено, что формированию микропор способствует введение морденита и палладия в состав катализатора.

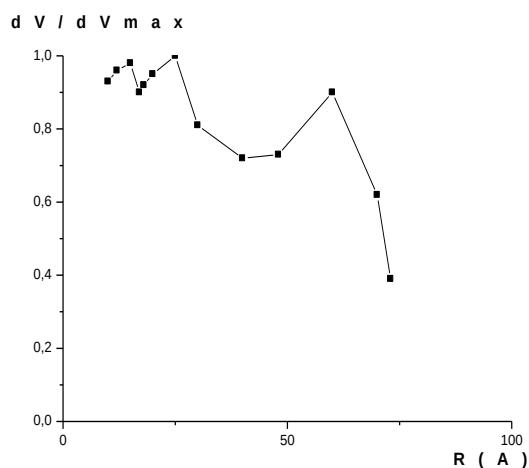
Таблица 3.6 – Текстульные свойства Pd-катализаторов, нанесённых на активированный монтмориллонит (NaHMM) и модифицированных морденитом

Образец	S, m ² /g	Общий объем пор, см ³ /г	R, Å	Относительное количество, %	
				Микропоры, (0-20Å)	Мезопоры, (20-80Å)
NaMM	48,2	0,478	12,0-60,0	17,0	83,0
NaHMM	245,1	0,468	15,0-80,0	12,9	87,1
0,35%Pd/NaHMM	105,2	0,112	11,0-70,0	42,2	57,1
0,1%Pd/NaHMM	125,6	0,132	10,0-70,0	40,0	60,1
0,35% Pd/NaHMM+HM	131,9	0,124	12,0-70,0	34,6	65,3
0,1% Pd/NaHMM+HM	156,8	0,145	11,0-70,0	36,0	64,0

Введение морденита в Pd/NaHMM-катализаторы приводит к значительному повышению удельной поверхности и общего объема пор. В Pd/NaHMM+HM-катализаторах наблюдается увеличение относительного количества мезопор с 57,1% в бесцеолитном катализаторе до 65,3% в морденит содержащем. Наряду с этим, количество микропор снижается независимо от количества палладия по сравнению с бесцеолитными катализаторами. Распределение пор по размерам для бесцеолитных и морденит содержащих катализаторов графически представлено на рисунках 3.10-3.12.



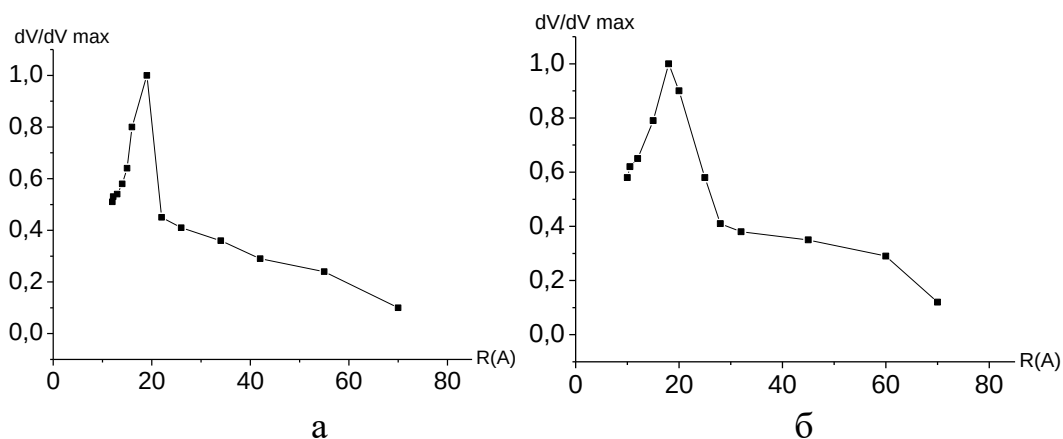
а



б

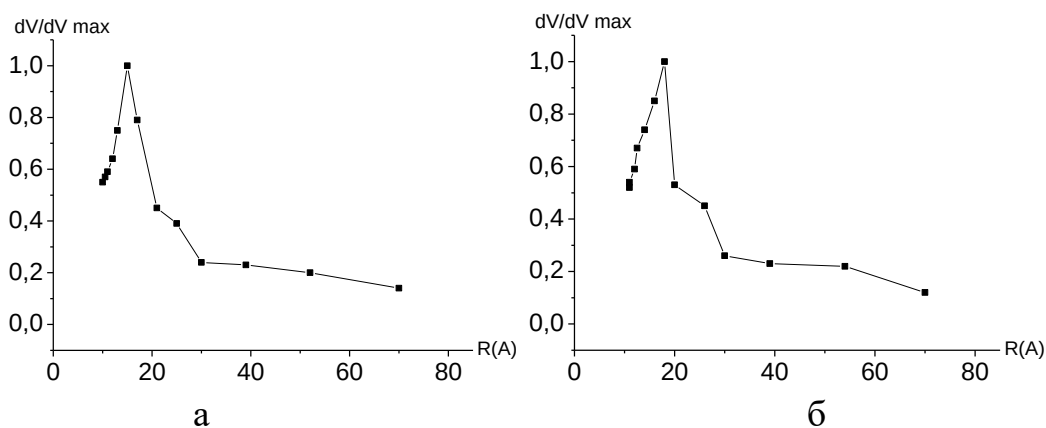
а – NaMM, б – NaHMM

Рисунок 3.10 – Кривые распределения пор по их эффективным радиусам



а – 0,1% Pd/NaHMM, б – 0,35% Pd/NaHMM

Рисунок 3.11 – Кривые распределения пор по их эффективным радиусам



а – 0,1% Pd/NaHMM+NM, б – 0,35% Pd/NaHMM+NM

Рисунок 3.12 – Кривые распределения пор по их эффективным радиусам

Исходя из этих данных, можно сказать, что добавление в катализатор морденита приводит к значительному увеличению числа мезопор и на 0,1% Pd/NaHMM и на 0,35% Pd/NaHMM.

Кислотные свойства катализатора

Как известно, содержание кислотных центров оказывает влияние на каталитическую активность катализатора. Распределение кислотных центров по силе представлено в таблице 3.7, из которой видно, что с увеличением содержания палладия с 0,1% до 0,35%Pd общая кислотность бescеолитного катализатора растёт за счёт роста количеств средних и сильных кислотных центров. Показано, что на 0,35%Pd-катализаторе содержание средних кислотных центров максимальное по сравнению с остальными катализаторами в данной серии, что оказывает положительное влияние на рост изомеризующей активности (таблица 3.8). Добавление морденита приводит к росту общей кислотности на 15,7% и 8,1% для 0,1 и 0,35% Pd-катализаторов, соответственно.

При этом в морденитсодержащих катализаторах увеличивается доля слабых к.ц. на катализаторах с содержанием палладия 0,1% и 0,35%.

Таблица 3.7 – Кислотные свойства бесцеолитных и морденитсодержащих 0,1 и 0,35% Pd/NaHMM- катализаторов

Образец	Содержание к.ц	Кислотные центры			
		Слабые <200°C	Средние 200-300°C	Сильные >300°C	Общая кислотность
0,1%Pd/NaHMM	%	49,8	42,55	7,6	100
	МкмольNH ₃ /г	81,5	69,6	12,4	163,49
0,35%Pd/ NaHMM	%	39,34	46,88	13,7	100
	МкмольNH ₃ /г	72,9	86,9	25,4	185,43
0,1%Pd/ NaHMM +HM	%	52,16	39,7	8,1	100
	МкмольNH ₃ /г	93,48	71,1	14,5	179,23
0,35%Pd/ NaHMM +HM	%	52,33	37,7	9,9	100
	МкмольNH ₃ /г	101,26	72,95	19,15	193,51

Дисперсность Pd в приготовленных образцах катализаторов определяли на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ПЭМВР) на приборе JEM 2100 (JEOL) с рабочей энергией электронов 200 кэВ (рисунок 3.13).

На электронномикроскопическом снимке (ПЭМВР) 0,35%PdNaHMM+HM, обнаружено дисперсное распределение частиц Pd. Размер частиц Pd колеблется в пределах 3,5-10,0 нм. Наряду с отдельными частицами на поверхности активированного MM найдены большие количества скоплений мелких частиц в виде агрегатов.



Рисунок 3.13 - Снимок ПЭМВР катализатора 0,35%Pd/NaHMM+ HM (увеличение 200000)

Параллельно проводились исследования в сканирующем режиме с приставкой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (EDXanalyzer), где была проведена идентификация темных мелких и более крупных частиц, которые представляют собой Pd и небольшие количества Al и Si (рисунок 3.14).

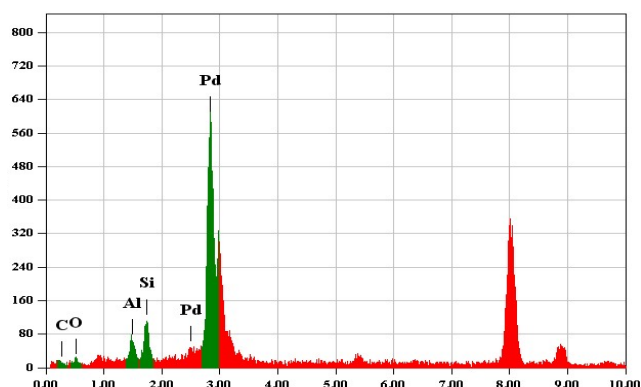


Рисунок 3.14 – Рентгенограмма энергодисперсионного микроанализа Pd/NaHMM+HM- катализатора

3.1.4 Изомеризация н-гексана на катализаторах Pd/NaHMM с содержанием палладия 0,1 и 0,35%

Испытания 0,35% и 0,1% палладиевых катализаторов в изомеризации н-гексана показали рост конверсии н-гексана с повышением температуры, которая достигает 54,1% на 0,35% Pd-катализаторе и 52,1% на 0,1% Pd-катализаторе при 400°C (таблица 3.8, рисунок 3.15). Селективность по C₄₊ изомерам сохраняется высокой при всех температурах (96,5-99,5%).

Таблица 3.8 – Изомеризация н-гексана на Pd/NaHMM композитном катализаторе

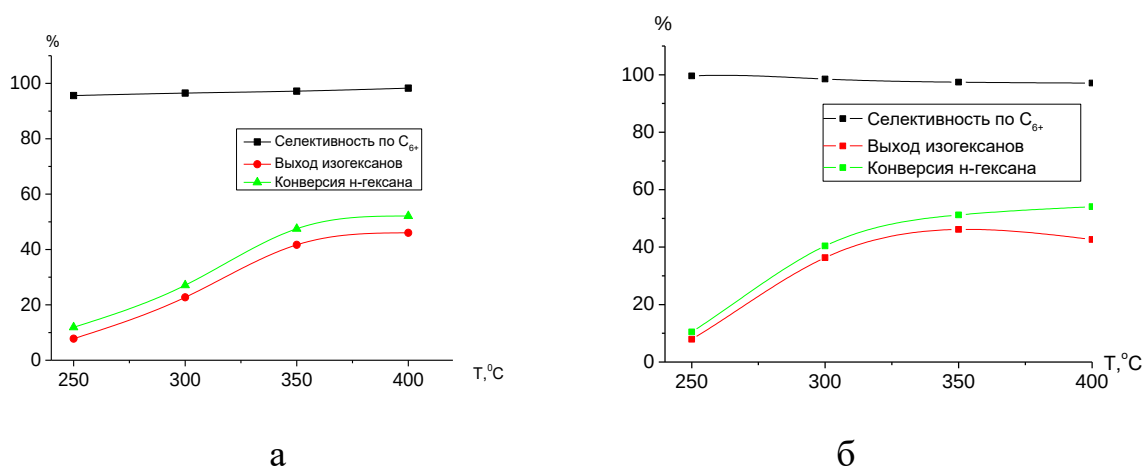
Кат-р	Т, °С	α, %	S _{C6} , %	S _{C4+} , %	Выход продуктов реакции, %						
					Σ(C ₁ -C ₄)	i-Б	2МБ	2,2 ДМБ	2 МП	Σ C ₆	ΣC ₇
0,1% Pd/NaHMM	250	11,9	65,3	96,5	-	0,20	0,22	4,60	3,20	7,80	3,73
	300	27,1	83,9	97,8	-	0,00	0,60	13,6	9,17	22,73	3,76
	350	47,5	87,8	97,2	0,15	0,15	1,05	22,77	18,93	41,70	4,43
	400	52,1	88,3	98,3	0,10	0,25	0,53	26,0	20,03	46,03	5,21
0,35% Pd/NaHMM	250	10,5	75,5	99,6	-	0,00	0,04	4,75	3,15	7,9	2,53
	300	40,4	89,8	98,5	-	0,00	0,60	18,5	17,8	36,3	3,52
	350	51,2	90,2	97,4	0,03	0,17	1,14	25,67	20,50	46,2	3,65
	400	54,1	78,9	97,1	0,03	0,50	1,03	23,37	19,28	42,65	9,86
0,1% Pd/NaHMM+HM	250	11,0	89,0	100,0	-	-	-	6,0	3,75	9,75	1,2
	300	32,6	97,3	99,3	-	-	0,22	19,0	12,7	31,70	0,68
	350	44,5	95,4	98,5	0,26	0,16	0,27	23,5	18,9	42,45	1,35
	400	47,5	88,4	98,1	0,17	0,28	0,44	23,0	19,0	42,0	4,61
0,35% Pd/NaHMM+HM	250	8,4	72,2	100,0	-	-	-	3,6	2,50	6,1	2,35
	300	23,5	90,4	99,4	-	0,03	0,12	12,8	8,5	21,27	2,1
	350	42,5	93,1	97,5	0,02	0,13	0,90	20,93	18,7	39,6	1,86
	400	43,0	83,2	96,6	0,17	0,32	0,97	18,97	16,8	35,77	5,8

Примечание: C₆: 2 МП – 2-Метилпентан; 2,2 ДМБ – 2,2-Диметилбутан.
C₇: 2,2 ДМП – 2,2-Диметилпентан; 2,4 ДМП – 2,4-Диметилпентан; 2,2,3ТМБ – 2,2,3-Триметилбутан; 3,3ДМП – 3,3-Диметилпентан; 2МГ – 2-Метилгексан; 3МГ – 3-Метилгексан; 3ЭП – 3-Этилпентан.

Максимальный выход 2.2-диметилбутана наблюдается при 400°C на 0,1% Pd-контакте и составляет 26,0%. Близкие результаты были получены и на 0,35%

Pd-катализаторе при 350⁰С. Выход продуктов гидрокрекинга не более 0,15%. Суммарный выход моно- и дизамещенных изогексанов на 0,35% Pd-катализаторе при 350⁰С составляет 46,2%, при уменьшении содержания палладия до 0,1% выход изогексанов практически не изменяется и при 400⁰С равен 46,03%.

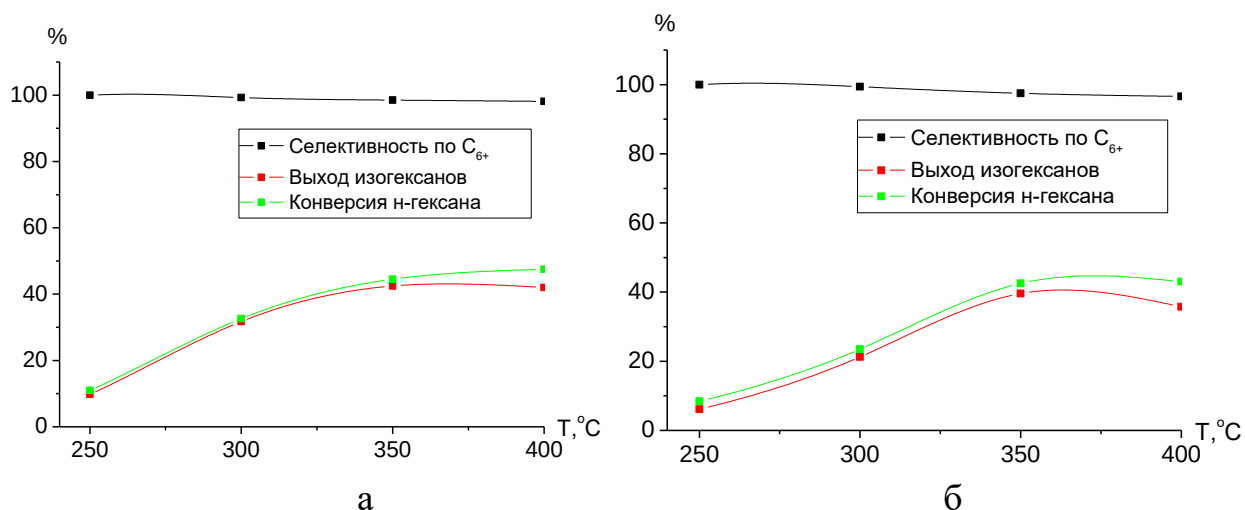
Сопоставление результатов, представленных на рисунке 3.15, показывает, что изомеризующая активность Pd-катализаторов на бесцеолитных катализаторах при содержании Pd, равном 0,35%, даже при T=300⁰С составляет 40,4%, тогда как на 0,1% Pd при данной температуре 27,1%. При T=400⁰С увеличение содержания Pd в катализаторе с 0,1% до 0,35% приводит к увеличению конверсии н-гексана на 2% и составляет 52,1 и 54,1% соответственно (таблица 3.8).



а – 0,1%Pd/NaHMM, б – 0,35%Pd/NaHMM

Рисунок 3.15 – Селективность, выход изогексанов, и конверсия н-гексана на бесцеолитных катализаторах в зависимости от температуры процесса

Введение морденита в состав 0,35%Pd/NaHMM -катализатора снижает выходы 2,2-ДМБ, изогексанов и конверсию н-гексана, но селективность по изо-С₆ и суммарное количество всех изомеров, начиная с С₄₊ растут. Максимальный выход изогексанов наблюдается при 350⁰С, который достигает 39,6%, при этом выход 2,2-диметилбутана составляет 20,9%. Селективность по С₄₊ -изомерам сохраняется очень высокой 96,6-100% в изученном интервале температур. Аналогичное влияние морденита наблюдается и на 0,1%Pd/NaHMM+НМ (рисунок 3.16). Максимальный выход изогексанов на этом катализаторе составляет 42,4%, из них выход 2,2-ДМБ -23,5%.



а – 0,1%Pd/NaHMM+HM, б–0,35%Pd/NaHMM+HM

Рисунок 3.16 – Селективность, выход изогексанов, и конверсия н-гексана на морденит содержащих катализаторах в зависимости от температуры процесса

Таким образом, бесцеолитные Pd/ NaHMM -катализаторы проявили свою более высокую изомеризующую активность по сравнению с результатами на бесцеолитных Pd/CaHMM-катализаторах. Так, на 0,1% Pd - и 0,35%Pd/NaHMM конверсия н-гексана составила 52,1% и 54,1%, а выход изогексанов равен 42,65 и 46,03%, выход суммы C₇-изомеров 9,8 и 5,2%, соответственно (таблица 3.8). Сопоставление с текстурными и кислотными свойствами катализаторов на основе NaHMM и CaHMM позволяет сделать вывод о том, что более высокая изомеризующая активность Pd/NaHMM обусловлена более высоким общим количеством к.ц. с преобладанием к.ц. средней силы и более высоким количеством мезопор по сравнению с катализатором на основе CaHMM (таблица 3.7 и 3.3; таблица 3.6 и 3.2).

Сравнивая катализаторы на основе NaHMM с катализатором на основе CaHMM, необходимо отметить, что добавление морденита в катализатор на MM в Ca- форме повышает изомеризующую активность, тогда как добавление морденита в Pd-катализатор в Na-форме, ведёт к снижению активности. Максимальная конверсия н-гексана наблюдается на 0,1% Pd/CaHMM+HM катализаторе, которая составляет 54,3 %, выход изогексанов 45,8%, сумма C₇-изомеров равна 5,12%, содержание средних к.ц. 70,8 МкмольNH₃/г, что составляет 43,8%. Морденитсодержащий 0,35% Pd/CaHMM+HM также показал практически такую же высокую активность: конверсия н-гексана-54,1%, выход изогексанов-46,4% и выход суммы C₇-изомеров-5,0%. Содержание средних кислотных центров на этом катализаторе составляет 82,8 Мкмоль NH₃/г, что составляет 45,3% от общей кислотности, содержание мезопор- 48,0%.

Таким образом, замечено, что Pd-катализаторы, полученные с использованием активированного MM в Ca- и Na-формах в качестве носителя, отличаются по своей изомеризующей активности в процессе изомеризации н-

гексана. Это связано с различной морфологией глины и различиями в элементном составе в зависимости от обменной формы ММ. Так, кальциевые глины не обладают высокой способностью к гидратации и диспергированию в воде [61]. Найдена значительная разница по содержанию Fe в активированных ММ в Са- (1,94%) и Na-формах (0,27%).

Активированные СаНММ и NaНММ имеют близкие удельные поверхности и одинаковый фазовый состав, но различаются распределением пор по размерам, распределением к.ц. по силе и суммарным количеством к.ц., определённых методом термодесорбции аммиака. Например, в исходном NaММ содержание мезопор составляет 83,0%, а после активации -87,1%. В свою очередь Са-форма по сравнению с Na-формой содержит больше микропор, а содержание мезопор составляет 53,9% в исходной СаММ и 59,3% в активированной СаНММ. Вероятно, количество мезопор и к.ц. определённой силы влияют на активность Pd-катализаторов в реакции изомеризации.

3.2 Pd-катализаторы, нанесённые на AlZr-пилларированный монтмориллонит в изомеризации н-гексана

Столбчатые глины являются пористым материалом, который используется в качестве носителей катализаторов.

Как известно монтмориллонит, характеризуется недостаточно высокой термической устойчивостью ($\sim 200^{\circ}\text{C}$). Воздействие высоких температур приводит к смыканию силикатных слоёв глинистого минерала, в связи, с чем происходит сокращение поверхности и, следовательно, снижение каталитической активности. Методика синтеза пилларированного материала заключается в замещении катионов в межслоевом пространстве на олигомерные гидроксокатионы, затем металлооксидные кластеры, получаемые при термическом разложении олигомерных гидроксокатионов, которые встраиваются между слоями глины, образуя так называемые столбцы (пиллары). При этом удельная поверхность данного материала может достигать $400\text{--}500\text{ м}^2/\text{г}$ по сравнению с $S_{\text{уд.}}$ исходных глин, равной $58\text{--}109\text{ м}^2/\text{г}$. В результате описанной процедуры получены так называемые пилларированные глины, термостабильность которых повышается до $550\text{--}600^{\circ}\text{C}$ по сравнению с термостабильностью исходной глины, не превышающей 200°C .

Пилларированные глины обладают достаточно высокой кислотностью, что делает их привлекательными для синтеза катализаторов изомеризации н-алканов. Учитывая вышесказанное, была разработана и синтезирована серия Pd-катализаторов, нанесённых на Al-Zr-пилларированный монтмориллонит.

3.2.1 Физико-химические характеристики Pd катализаторов, нанесённых на пилларированный AlZr-монтмориллонит в Са-форме

Определение химического состава

В таблице 3.9 приведён химический состав палладиевых катализаторов, нанесённых на пилларированный монтмориллонит в Са-форме.

Таблица 3.9 – Элементный состав бесцеолитных и морденитсодержащих Pd/AlZrCaHMM с различным содержанием Pd

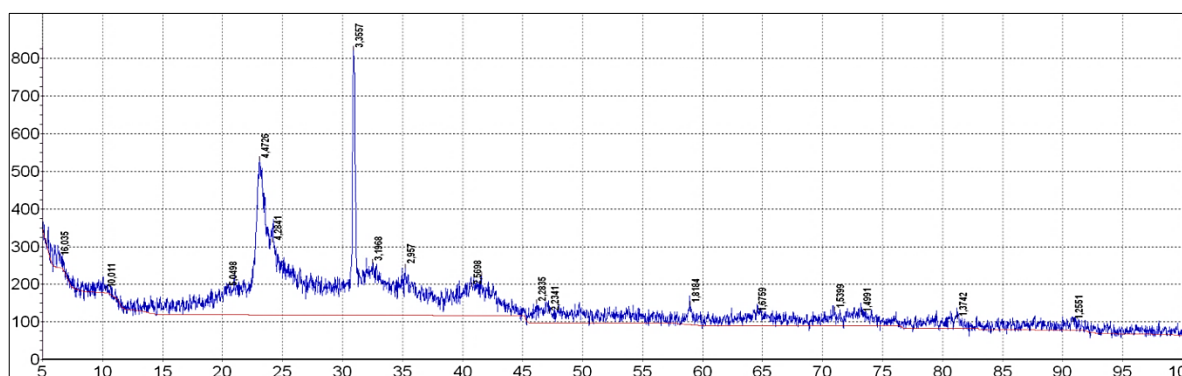
Образец	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Fe	Zr	Pd
CaHMM	14,27	45,50	-	2,08	10,78	24,55	-	-	0,69	0,18	1,94	-	-
0,1% Pd/ AlZr CaHMM	-	53,20	0,06	0,83	15,88	19,85	0,07	0,10	0,09	0,13	0,50	9,13	0,15
0,35%Pd/ AlZr CaHMM	-	51,61	0,06	0,87	16,13	22,30	0,08	0,21	-	0,16	0,66	7,29	0,62
0,1%Pd/ AlZr CaHMM+HM	-	50,30	0,08	0,60	14,84	24,76	0,03	0,39	0,22	0,16	0,56	7,82	0,24
0,35%Pd/AlZr CaHMM+HM	-	50,63	0,07	0,69	13,53	25,48	0,06	0,30	-	0,16	0,62	7,90	0,56

Активирование монтмориллонита стабилизирует глину и уменьшает различия в элементном составе для MM в различной обменной форме. Из таблицы 3.1 видно, что после активирования глины, уменьшается содержание Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} (таблица 3.1), в результате пилларирования наблюдается значительное уменьшение Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} . Поскольку глина пилларирована биоксидной Al:Zr системой, в составе катализаторов обнаружены Zr (7,29-9,13%) и повышенное по сравнению с CaHMM количество Al (таблица 3.9).

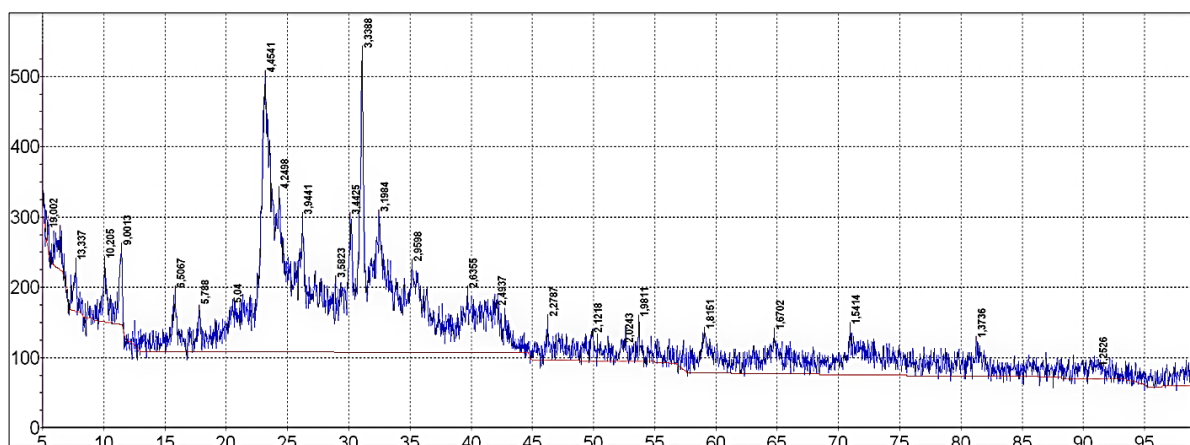
Рентгенофазовый анализ

На рисунке 3.17 (а) приведена дифрактограмма 0,35%Pd-катализатора, нанесённого на пилларированный алюминием и цирконием MM с соотношением $\text{Al}^{3+}/\text{Zr}^{4+}(1:1) = 2.5$ ммоль/г. На данном катализаторе (0,35%Pd/AlZrCaHMM) наблюдаются рефлексы 2,95; 3,19; 4,47; 16,03, которые соответствуют рефлексам MM. Кроме того, MM содержит примеси кварца (рефлексы 1,25; 1,67; 1,81; 2,28; 3,35; 4,28; ASTM 5-490).

Дифрактограмма морденитсодержащего 0,35%Pd-катализатора идентична дифрактограмме бесцеолитного катализатора, но появляются ещё рефлексы 10,2; 9,0; 6,5; 3,94, которые относятся к мордениту (рисунок 3.17 б).



а – бесцеолитный; Рисунок 3.17 – Дифрактограммы 0,35% Pd-катализатора, нанесённого на пилларированный MM в Ca-форме. Ось абсцисс-угол 2θ , град; ось ординат - относительная интенсивность, лист 1



б – морденитсодержащий;
Рисунок 3.17-лист 2

Исследование текстурных характеристик катализаторов

Текстурные характеристики Pd/AlZrCaHMM-катализаторов представлены в таблице 3.10. 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 м²/г. Общий объем пор растёт от 0,175 см³/г до 0,180 см³/г. Расчёт распределения пор по размерам показал, что при уменьшении содержания Pd от 0,35 до 0,1% количество микропор растёт от 46,2 до 57,3% в то время как содержание мезопор снижается с 53,8 до 42,7%.

Как видно из приведённых данных, введение морденита способствует росту удельной поверхности пилларированного монтмориллонита, как и в случае с активированным монтмориллонитом и палладиевых катализаторов на его основе. Удельная поверхность морденитсодержащих Pd-катализаторов растёт на 61% и 29,8% при содержании палладия 0,35% и 0,1%, соответственно.

Таблица 3.10 - Удельная поверхность, эффективный объем пор и их распределение для Pd/AlZrCaHMM-катализаторов

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

Введение морденита в Pd/AlZrCaHMM-катализаторы приводит к росту удельной поверхности и перераспределению пор по размерам по сравнению с Pd-катализаторами, нанесёнными на бесцеолитный AlZrCaHMM. 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 растёт с 42,7 до 49,5%.

Такое изменение текстурных характеристик катализаторов влияет и на их изомеризующую активность в процессе гидроконверсии н-гексана.

Кислотные свойства катализатора

Каталитические свойства бифункциональных катализаторов изомеризации н-алканов варьируются в соответствии с изменением природы и силы кислотных центров, благодаря увеличению доступности активных центров для реагирующих молекул. Количественные данные по распределению кислотных центров в зависимости от температуры десорбции аммиака представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 - Кислотные свойства бescеолитных и морденит содержащих 0,1 и 0,35% Pd/AlZrCaHMM- катализаторов

Образец	Содержание к.ц	Кислотные центры			
		Слабые <200°C	Средние 200-300°C	Сильные > 300°C	Общая кислотность
AlZrCaHMM +HM	%	31,17	46,00	22,83	100
	МкмольNH ₃ /г	60	88,54	43,94	192,48
0,1%Pd/AlZrCaHMM	%	45,04	42,52	12,44	100
	МкмольNH ₃ /г	99,23	93,67	27,41	220,31
0,35%Pd/AlZrCaHMM	%	47,80	40,24	11,96	100
	МкмольNH ₃ /г	119,17	100,31	29,82	249,3
0,1%Pd/AlZrCaHMM +HM	%	41,94	44,61	13,45	100
	МкмольNH ₃ /г	88,49	94,13	28,38	211,00
0,35%Pd/AlZrCaHMM+HM	%	44,51	42,55	12,94	100
	МкмольNH ₃ /г	102,38	97,87	29,76	230,01

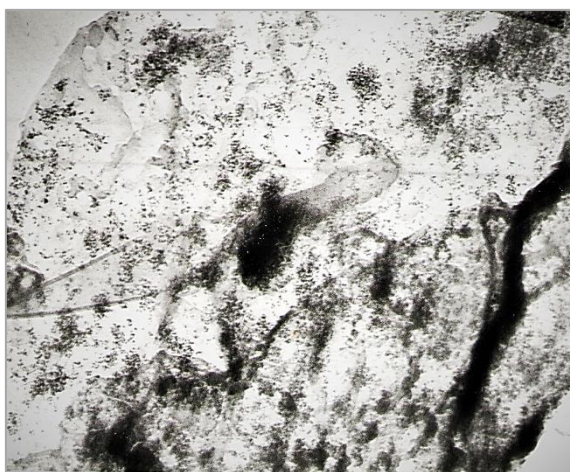
На бescеолитных катализаторах с уменьшением количества палладия от 0,35 до 0,1% наблюдается уменьшение общего количества кислых центров с 249,3 до 220,3 мкмоль NH₃/г. Однако, содержание средних и сильных кислотных центров на этих катализаторах растёт с уменьшением количества палладия, в то время как количество слабых кислотных центров уменьшается. Такое распределение кислотных центров должно способствовать росту изомеризующей активности Pd-катализаторов, что и наблюдалось нами экспериментально. Эти результаты согласуются с данными, полученными ранее при изучении изомеризующей активности Pd/морденит- катализаторов в реакции изомеризации н-пентана при варьировании содержания Pd [157]. Было обнаружено увеличение количества изомерных продуктов с уменьшением содержания палладия в катализаторе, что объясняется проявлением активности Н-формы морденита в изомеризации н-алканов, а рост концентрации палладия, который располагается в узких, непересекающихся каналах морденита создаёт дополнительные препятствия для проникновения молекул углеводородов и это приводит к снижению активности катализаторов. Значительный рост изомеризующей активности при уменьшении количества палладия наблюдался также на Pd-катализаторе, нанесённом на сульфатированный ZrO₂ [38,110].

Аналогичное перераспределение кислотных центров по силе наблюдается при модифицировании катализаторов морденитом, при небольшом снижении суммарного количества кислотных центров различной силы, при введении морденита уменьшается количество слабых к.ц., а содержание средних и сильных возрастает на низкопроцентном (0,1%) палладиевом катализаторе. На катализаторе с содержанием 0,35% Pd наблюдается уменьшение количества слабых и незначительное уменьшение средних и сильных к.ц.

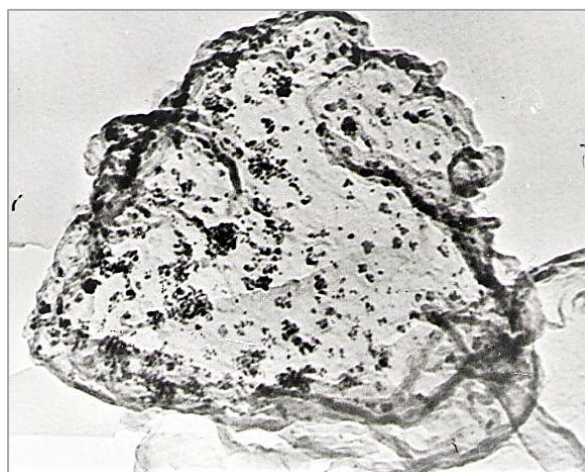
Исследование катализаторов Pd/AlZrCaHMM методом электронной микроскопии

Дисперсность палладиевых катализаторов, нанесённых на пилларированный монтмориллонит в Са-форме изучали методом просвечивающей электронной микроскопии.

Образец 0,35%Pd/AlZrCaHMM+HM, представлен скоплениями мелких плотных частиц. На рисунке 3.18 (а) показано обширное скопление частиц размером 5 нм, располагающихся на поверхности пластинчатого типа монтмориллонита. На рисунке 3.18 (б) показано скопление частиц размером 4-7 нм, располагающихся на отдельном участке носителя, возможно, морденита. В случае (а, б) микродифракционная картина представлена кольцами, соответствующими Pd (JCPDS,5-681).



а

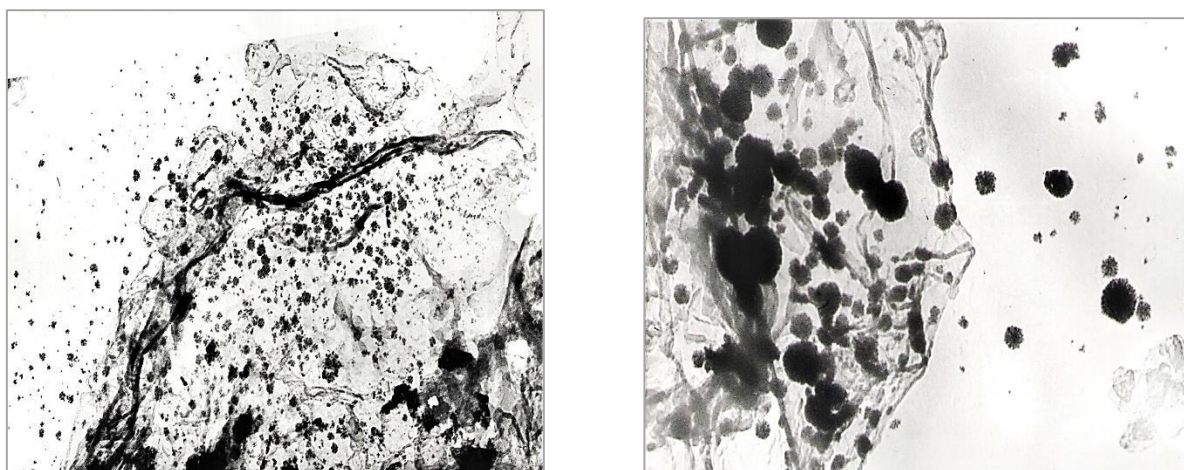


б

Рисунок 3.18 – Снимки ПЭМ катализатора 0,35%Pd/AlZrCaHMM+ HM (увеличение 50000)

На рисунке 3.19 (а) образец представлен обширными скоплениями мелких плотных частиц размером 4-5 нм. Частицы располагаются по поверхности носителя неравномерно, часто в виде небольших концентрических скоплений.

На рисунке 3.19 (б) показаны более крупные и плотные концентрические скопления частиц размером 5-7 нм. Микродифракционная картина представлена небольшим набором колец, соответствующих Pd (JCPDS,5-681).



а

б

Рисунок 3.19 – Снимки ПЭМ катализатора 0,35%Pd/AlZrCaHMM (увеличение 50000)

3.2.2 Изомеризация н-гексана на катализаторах Pd/AlZrCaHMM с содержанием палладия 0,1-0,35%

Проведённые испытания 0,35% и 0,1% палладиевых катализаторов показали, что их активность незначительно снижается с уменьшением содержания палладия. Конверсия н-гексана и выход изомеров растут с повышением температуры на обоих катализаторах.

Таблица 3.12 - Изомеризация н-гексана на бесцеолитном Pd/AlZrCaHMM-композитном катализаторе

Кат-р	Т, °С	α, %	S _{C₆} , %	S _{C₆+} , %	Выход продуктов реакции, %											
					{C ₁ -C ₄ }	i-Б	2М Б	2,2 Д МБ	2М П	2,2 Д МП	2,4 Д МП	2,2, 3Т МБ	3,3 ДМ П	2М Г	3 М Г	3Э П
0,35% Pd	250	18,4	76,1	96,7	-	0,2	0,4	8,4	5,6	-	-	3,2	0,3	0,2	0,1	-
	300	46,7	86,1	95,9	0,3	0,7	0,9	19,8	20,4	0,1	0,1	2,2	1,0	0,6	0,3	0,3
	350	54,2	84,5	93,5	0,4	0,8	2,3	23,4	22,4	0,3	0,5	1,9	1	0,4	0,3	0,5
	400	57,9	75,1	91,2	0,4	0,8	3,9	22,7	20,8	0,7	2,2	1,9	3,6	0,3	0,3	0,3
0,1% Pd	250	8,0	68,8	95,0	-	0,2	0,2	3,2	2,3	-	-	2,1	-	-	-	-
	300	32,0	89,1	97,5	-	0,4	0,4	16,5	12,0	-	-	2,1	0,3	0,1	0,1	0,1
	350	50,7	83,8	92,9	0,2	0,9	2,4	22,4	20,1	0,1	0,4	1,5	1,0	0,4	0,4	0,9
	400	54,4	77,8	91,4	0,4	0,6	3,7	22,4	19,9	0,6	0,5	1,6	1,4	2,5	0,5	0,3

Примечание: С₆: 2 МП – 2-Метилпентан; 2,2 ДМБ – 2,2-Диметилбутан.
С₇: 2,2 ДМП – 2,2-Диметилпентан; 2,4 ДМП – 2,4-Диметилпентан; 2,2,3ТМБ – 2,2,3-Триметилбутан; 3,3ДМП – 3,3-Диметилпентан; 2МГ – 2-Метилгексан; 3МГ – 3-Метилгексан; 3ЭП – 3-Этилпентан.

На 0,35% Pd-катализаторе конверсия н-гексана при 400⁰С составляет 57,9%, которая снижается до 54,4% на 0,1% Pd-катализаторе при 400⁰С. Селективность по С₆+ изомерам на катализаторах с различным содержанием Pd снижается от 96,7-95,0% при 250⁰С до 91,2-91,4% при 400⁰С. Количество продуктов гидрокрекинга на обеих катализаторах не превышает 0,4% даже при 400⁰С (таблица 3.12).

Данные по изомеризирующей активности Pd/AlZrCaHMM, модифицированного морденитом, в зависимости от содержания металла приведены в таблице 3.13. Введение морденита в состав Pd/AlZrCaHMM оказывает значительное влияние на его активность и селективность. На 0,35%Pd/AlZrCaHMM+HM - катализаторе максимальный выход изогексанов, равный 44,3%, наблюдается при 300⁰С, в то время как на бесцеолитном катализаторе более высокий выход изогексанов-45,8% был найден при 350⁰С. Дальнейшее повышение температуры снижает выход изогексанов на обоих катализаторах.

Сопоставление результатов, представленных в таблицах 3.12 и 3.13, показывает, что с введением морденита конверсия н-гексана растёт в 2,3- 1,5 раза на 0,1%Pd-катализаторе при температурах 250 и 300⁰С. Рост конверсии н-гексана на 0,35%Pd-катализаторе, промотированном морденитом, значительно ниже.

Таблица 3.13 - Изомеризация н-гексана на Pd/AlZrCaHMM+HM- композитном катализаторе

Кат-р	Т, °С	α, %	Sc ₆ , %	Sc ₆₊ , %	Выход продуктов реакции, %											
					{C ₁ -C ₄ }	i-Б	2М Б	2,2 Д МБ	2М П	2,2 Д МП	2,4 Д МП	2,2, 3Т МБ	3,3 ДМ П	2М Г	3М Г	3Э П
0,35 % Pd	250	19,2	83,3	96,9	-	0,2	0,4	9,8	6,2	-	-	2,2	0,1	0,2	0,1	-
	300	50,5	87,7	94,3	0,4	0,5	2,0	23,6	20,7	-	-	1,5	0,8	0,3	0,7	-
	350	54,0	81,3	89,6	0,8	1,2	3,6	22,8	21,1	0,4	0,5	1,7	1,0	0,3	0,3	0,3
	400	55,8	80,0	90,9	1,2	0,5	3,4	22,8	20,7	0,6	0,5	1,8	1,7	2,3	0,2	0,1
0,1 % Pd	250	18,7	78,6	96,8	-	0,2	0,4	8,8	5,9	-	-	2,9	0,4	0,1	-	-
	300	46,1	89,6	96,3	0,2	0,3	1,2	21,2	20,1	-	-	2,0	0,6	0,1	0,2	0,2
	350	56,9	83,3	90,7	0,9	0,8	3,6	24,5	22,9	0,1	0,5	1,7	1,1	0,2	0,3	0,3
	400	52,3	77,4	92,5	0,8	0,7	2,4	20,3	20,2	0,6	0,5	2,4	1,5	0,8	1,6	0,5

Примечание: С₆: 2 МП – 2-Метилпентан; 2,2 ДМБ – 2,2-Диметилбутан.
С₇: 2,2 ДМП – 2,2-Диметилпентан; 2,4 ДМП – 2,4-Диметилпентан; 2,2,3ТМБ – 2,2,3-Триметилбутан; 3,3ДМП – 3,3-Диметилпентан; 2МГ – 2-Метилгексан; 3МГ – 3-Метилгексан; 3ЭП – 3-Этилпентан.

Максимальный выход диметилбутана из н-гексана на 0,35% Pd-контакте, модифицированном морденитом, составляет 23,6% при 300⁰С. При уменьшении содержания палладия до 0,1% максимальный выход С₆-диизомеров растёт до 24,5% при 350⁰С. По суммарному содержанию С₆₊ изомеров (47,4%) низкопроцентный катализатор также превосходит 0,35% Pd-катализатор (44,3%). Найдено, что в исследованном интервале температур селективность по С₆₊ изомерам для всех катализаторов сохраняется высокой 89,6–96,9%. При этом выход продуктов гидрокрекинга немного ниже на 0,1% Pd-катализаторе, чем на 0,35% Pd-катализаторе. Однако, количество продуктов гидрокрекинга не превышает 1,2% на 0,35%Pd/AlZrCaHMM+HM при 400⁰С.

Таким образом, Pd/AlZrCaHMM-катализаторы были испытаны в реакции изомеризации и было замечено, что добавление морденита положительно влияет на выход продуктов изомеризации на низкопроцентном катализаторе. Следующим этапом работы было проведение испытаний Pd-катализаторов,

нанесённых на пилларированный ММ в Na-форме в реакции изомеризации н-гексана.

3.2.3 Физико-химические характеристики Pd катализаторов, нанесённых на пилларированный AlZr-монтмориллонит в Na-форме

Определение химического состава

Химический состав пилларированного монтмориллонита представлен в таблице 3.14, в которой подтверждено наличие Al и Zr, а также наличие Pd.

Элементный анализ пилларированного монтмориллонита показал значительное снижение щелочных компонентов после стадии пилларирования. Аналогичное снижение наблюдалось на Ca-форме пилларированного монтмориллонита.

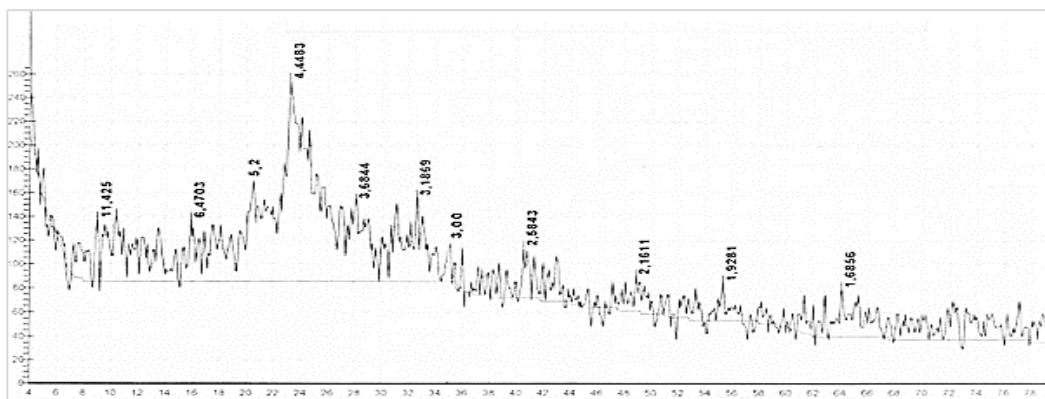
Таблица 3.14 - Элементный состав бесцеолитных и морденитсодержащих Pd/AlZr NaHMM- катализаторов с содержанием Pd 0,1-0,35%

Образец	Содержание основных компонентов, %											
	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Cl	Fe	Zr	Pd
0,1%Pd/ AlZr NaHMM	13,22	43,71	0,03	0,61	12,89	24,59	0,03	0,04	-	0,23	4,44	0,20
0,35%Pd/ AlZr NaHMM	17,50	42,72	0,03	0,60	11,41	22,81	0,04	-	-	0,25	4,11	0,53
0,1%Pd/ AlZr NaHMM +HM	17,4	43,25	0,05	0,2	9,73	25,17	-	-	-	0,21	3,51	0,15
0,35%Pd/ AlZr NaHMM +HM	18,24	42,25	0,05	0,52	9,62	24,93	0,04	-	0,03	0,20	3,60	0,53

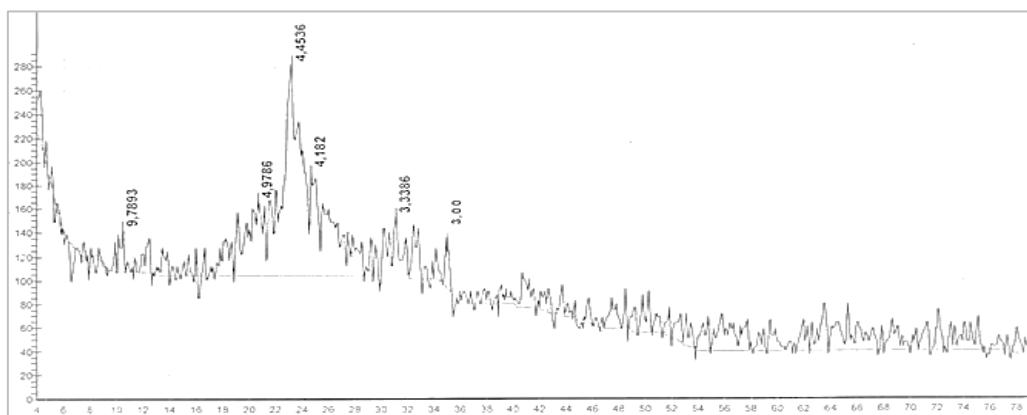
Рентгенофазовый анализ

Анализ фазового состава катализаторов показал наличие рефлекса 3.00, что свидетельствует о наличии оксида циркония ZrO_2 в виде метастабильной тетрагональной модификации (ASTM 24-1164) на бесцеолитных катализаторах 0,1-0,35% Pd/AlZrNaHMM (рисунок 3.20).

Метастабильный тетрагональный ZrO_2 в последние годы используется как компонент кислотных катализаторов, способных эффективно катализировать многие реакции органических соединений. Согласно литературным данным [101], оксид циркония существует в виде нескольких кристаллических модификаций: моноклинной (М), кубической и метастабильной тетрагональной (Т).



а



б

а – 0,1%Pd/AlZrNaHMM, б - 0,35%Pd/AlZrNaHMM

Рисунок 3.20 - Дифрактограммы пилларированного монтмориллонита в Na-форме. Ось абсцисс - угол 2θ , град, ось ординат - относительная интенсивность

Исследование текстурных характеристик катализаторов

Исследование текстурных характеристик Pd- катализаторов, нанесённых на AlZr-пилларированный монтмориллонит и модифицированный морденитом показало, что формирование столбчатой AlZrNaHMM структуры характеризуется ростом удельной поверхности образцов и повышенным количеством микропор по сравнению с исходным NaMM (таблица 3.6). Расчет распределения пор по размерам показал, что при уменьшении содержания Pd от 0,35 до 0,1% количество мезопор снижается от 77,3 до 72,7%, а количество микропор растёт от 22,6 до 27,2% (таблица 3.15).

Модифицирование Pd-катализаторов морденитом приводит к росту удельной поверхности и количества микропор независимо от количества Pd в катализаторе.

Таблица 3.15– Сравнительные структурные и адсорбционные характеристики Pd-катализаторов на основе AlZr- пилларированной H-формы NaHMM

Образец	S, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	R, Å	Относительное количество, %	
				Микропоры, (0-20Å)	Мезопоры, (20-80Å)
0.1%Pd/ AlZr NaHMM	181,5	0,235	10,0-68,0	27,2	72,7
0.35%Pd/AlZrNaHMM	181,8	0,239	10,0-68,0	22,6	77,3
0.1%Pd/ AlZrNaHMM +HM	214,6	0,230	10,0-68,0	30,3	69,7
0.35%Pd/AlZrNaHMM +HM	205,5	0,223	12,0-70,0	28,1	71,8

В таблице 3.16 приведены данные по кислотности Pd/AlZrNaHMM-катализаторов и влиянию добавок морденита на распределение к.ц. Известно, что каталитические свойства бифункциональных катализаторов изомеризации н-алканов определяются силой кислотных центров. Добавление морденита увеличивает долю средних к.ц. ($200 < T < 300^{\circ}\text{C}$) на 16,6%, на катализаторе с содержанием палладия 0,1%, что сопровождается повышением изомеризирующей активности, а на 0,35%Pd - катализаторе при добавлении морденита незначительно снижается содержание средних кислотных центров, что сопровождается понижением изомеризирующей активности катализатора.

Таблица 3.16 – Кислотные свойства бесцеолитных и морденитсодержащих 0,1 и 0,35% Pd/AlZrNaHMM – катализаторов

Образец	Содержание к.ц	Кислотные центры			
		Слабые <200°C	Средние 200-300°C	Сильные > 300°C	Общая кислотность
0.1% Pd/ AlZr NaHMM	%	79,59	20,0	0,4	100,0
	МкмольNH ₃ /г	82,5	20,7	0,41	103,71
0.1% Pd/AlZr NaHMM +HM	%	58,6	36,6	4,6	100,0
	МкмольNH ₃ /г	118,36	73,9	9,29	201,99
0.35% Pd/AlZrNaHMM	%	60,6	35,52	3,86	100,0
	МкмольNH ₃ /г	80,9	47,4	5,15	133,54
0.35% Pd/AlZrNaHMM +HM	%	64,15	33,9	1,88	100,0
	МкмольNH ₃ /г	83,8	44,2	2,35	130,65

Максимальная общая кислотность наблюдается на катализаторе 0,1%Pd/AlZrNaHMM+HM, которая составляет 201,99 МкмольNH₃/г. На данном катализаторе содержание средних к.ц. является максимальным и составляет 73,9 МкмольNH₃/г. Такое распределение кислотных центров способствует росту изомеризирующей активности Pd-катализаторов.

Исследование катализаторов Pd/AlZrNaHMM методом электронной микроскопии

Изучение дисперсности частиц палладия в синтезированных катализаторах было проведено на электронном просвечивающем микроскопе.

На рисунке 3.21 (а) показаны небольшие скопления из плотных частиц размером от 5 нм до 10 нм. Микродифракционная картина представлена небольшим набором слабых колец, которые можно отнести к Pd_4Si (JCPDS 27-357). На рисунке 3.21 (б) показаны мелкие частицы размером 4-5 нм, которые располагаются на плёнке подложке вне рельефа поверхности носителя. Микродифракционная картина представлена двумя диффузными слабыми кольцами, которые соответствуют Pd (JCPDS5-681).

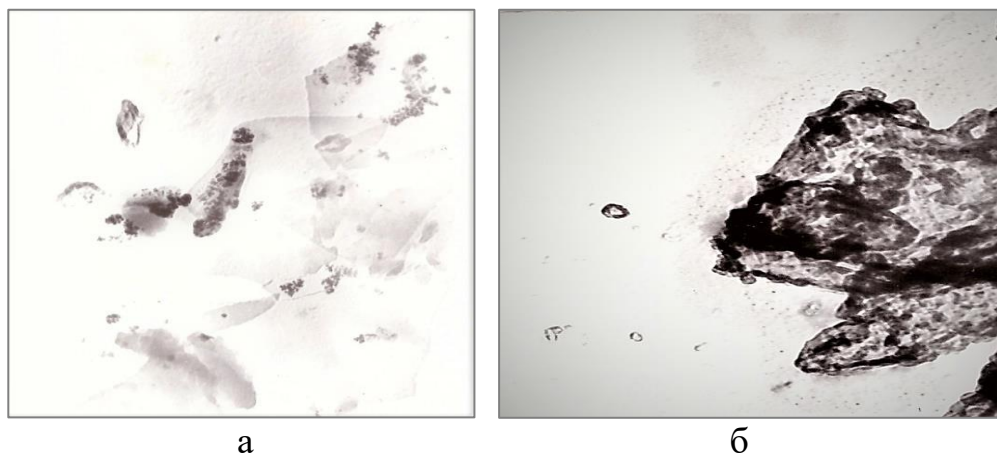


Рисунок 3.21 – Снимки ПЭМ катализатора 0,1% Pd/AlZrNaHMM (увеличение 50000)

Распределение частиц палладия по размерам на 0,35% Pd/AlZrNaHMM-катализаторе приведено на рисунке 3.22, на котором видны небольшие скопления и агрегаты из полупрозрачных частиц размером от 5 нм. Микродифракционная картина представлена отдельными рефlekсами, располагающимися по кольцам, которые могут быть отнесены к смеси фаз Al_2Zr_3 (JCPDS,16-45), Al_3Pd_4 (JCPDS,29-66), ZrO_2 (JCPDS,34-1084) (рисунок 3.22а).

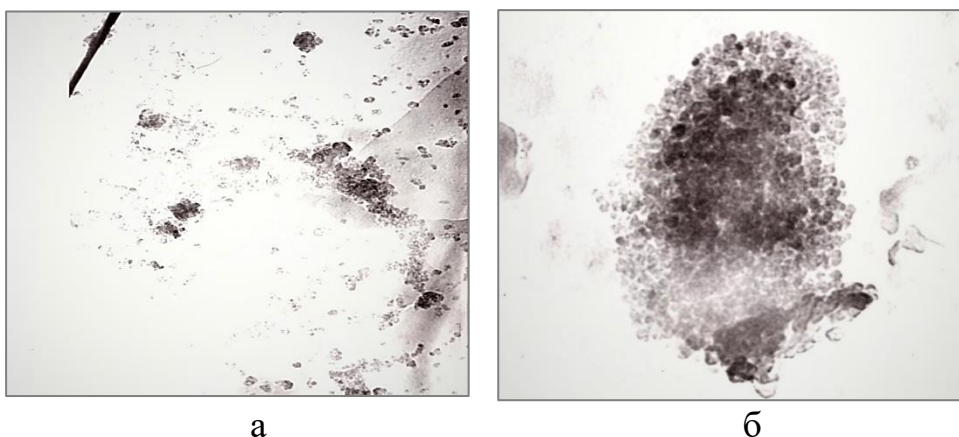
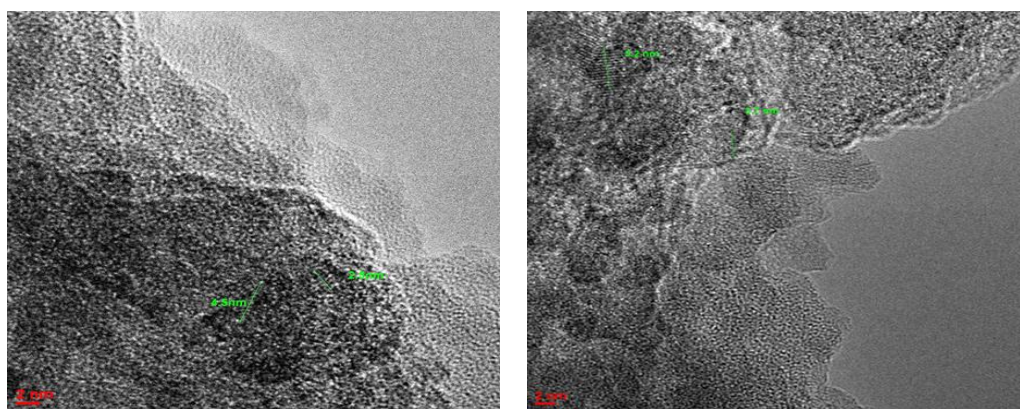


Рисунок 3.22 – Снимки ПЭМ катализатора 0,35% Pd/AlZrNaHMM (увеличение 50000)

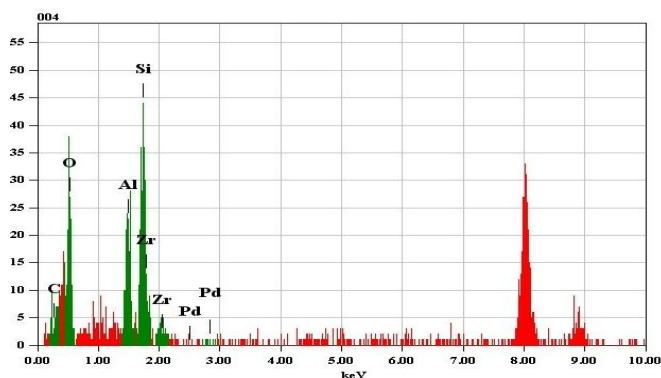
На рисунке 3.22 (б) видно скопление мелких частиц размером 5 нм, которые коагулируют в агрегаты округлой формы. Агрегаты достигают 20-30 нм.

Микродифракционная картина представлена кольцами, составленными из рефлексов, и отдельными рефлексами и может быть отнесена к смеси фаз: AlPd (JCPDS,34-564) и Al₂Zr (JCPDS,13-510).

Электронномикроскопический снимок 0,35%Pd/AlZrNaHMM+HM-катализатора, полученный на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ПЭМВР) показывает (рисунок 3.23), что размер частиц палладия в этом катализаторе, найденный для двух разных полей катализатора, колеблется в пределах 2,7-5,2 нм. Узкое распределение частиц Pd по размерам свидетельствует об определяющем влиянии однородного распределения пор по размерам в пилларированном монтмориллоните на размер частиц металла. Эти результаты полностью подтверждают результаты, полученные на микроскопе с низким разрешением.



а



б

Рисунок 3.23 – Снимки 0,35%Pd/AlZrNaHMM +HM катализатора а-просвечивающая микроскопия (увеличение 200000), б-сканирующий режим

Исследования в сканирующем режиме с приставкой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа, подтверждает наличие Pd, Al и Zr.

3.2.4 Изомеризация н-гексана на катализаторах Pd/AlZrNaHMM с содержанием палладия 0,1-0,35%

В таблице 3.17 приведены данные по гидроконверсии н-гексана на 0,1% и 0,35% Pd/AlZrNaHMM- и Pd/AlZrNaHMM+HM - катализаторах при различных

температурах. Эффективность полученных катализаторов, была оценена по конверсии н-гексана, селективности и выходу C_6 и C_7 изомеров.

Как видно из таблицы 3.17, конверсия н-гексана наиболее высокая при температурах 350-400⁰С. Селективность по образующимся изомерам S_{C_6+} сохраняется достаточно высокой 91,3-98,2% при всех температурах. Хорошие результаты показали бесцеолитные катализаторы. Максимальные выходы изогексанов были получены на 0,1% Pd/AlZrNaHMM при температуре 350⁰С и 0,35% Pd/AlZrNaHMM при 400⁰С, которые составили 44,0% и 46,0% соответственно.

Таблица 3.17 - Изомеризация н-гексана на бесцеолитных и морденит содержащих 0,1 и 0,35% Pd/AlZrNaHMM- катализаторах

Катализатор	Т, °С	α , %	S_{C_6} , %	S_{C_6+} , %	Выход продуктов реакции, %		
					2,2-Диметилбутан	2-Метилпентан	Сумма C_7
0.1% Pd	250	8,7	78,4	98,0	3,97	2,87	1,71
	300	34,5	86,5	97,9	17,17	12,70	3,94
	350	50,6	87,0	94,3	24,41	19,63	3,68
	400	47,6	77,7	95,3	19,96	16,99	8,38
0.35% Pd	250	9,0	65,6	93,9	3,5	2,5	2,6
	300	34,0	80,6	97,0	15,8	11,6	5,6
	350	51,7	84,3	97,0	24,0	19,6	6,6
	400	58,9	78,1	91,3	26,0	20,0	7,8
0.1%Pd + НМ	250	13,9	83,8	97,8	7,1	4,6	1,9
	300	43,8	91,6	97,6	21,8	18,3	2,7
	350	45,0	90,9	96,3	22,0	17,1	2,4
	400	54,1	85,5	98,2	24,5	19,1	6,9
0.35%Pd+ НМ	250	14,7	80,6	97,9	7,0	4,85	2,55
	300	37,1	90,7	97,6	19,3	14,32	2,55
	350	43,6	91,9	96,6	22,52	17,53	2,05
	400	50,7	87,1	97,9	24,53	19,61	5,50

Примечание: C_6 : 2 МП – 2-Метилпентан; 2,2 ДМБ – 2,2-Диметилбутан.
 C_7 : 2,2 ДМП – 2,2-Диметилпентан; 2,4 ДМП – 2,4-Диметилпентан; 2,2,3ТМБ – 2,2,3-Триметилбутан; 3,3ДМП – 3,3-Диметилпентан; 2МГ - 2-Метилгексан; 3МГ – 3-Метилгексан; 3ЭП – 3-Этилпентан

При добавлении морденита в 0,1%Pd-катализатор при $T=350^0$ С выход C_6 -изомеров снижается на 5%, а при $T=400^0$ С повышается на 7%. На 0,35%Pd-контакте выход изомеров при введении морденита снижается на 3,5 и 1,9% при 350 и 400⁰С соответственно.

Конверсия н-гексана растёт с повышением температуры и достигает 58,9% при 400⁰С на 0,35% Pd-катализаторе и 50,6% на 0,1% Pd-катализаторе при 350⁰С. При добавлении морденита на 0,1%Pd-катализаторе максимальная конверсия наблюдается при $T=400^0$ С и составляет 54,1%, селективность по C_6+ остаётся достаточно высокой и составляет 98,2%. На 0,35% палладиевом катализаторе добавление морденита приводит к снижению конверсии и составляет 50,7% при $T=400^0$ С.

Количество изомеров определяет значения прироста октанового числа. На рисунке 3.24 приведена зависимость прироста октанового числа продуктов изомеризации н-гексана на Pd-катализаторах в зависимости от содержания Pd и при модифицировании морденитом.

Из рисунка 3.24 видно, что прирост октанового числа возрастает с увеличением температуры. Это происходит благодаря росту выходов моно- и дизамещенных C₆-C₇-изомеров. Максимальный прирост о.ч. наблюдался на 0,35% Pd/ AlZrNaHMM- катализаторе и составил 49,4 пунктов.

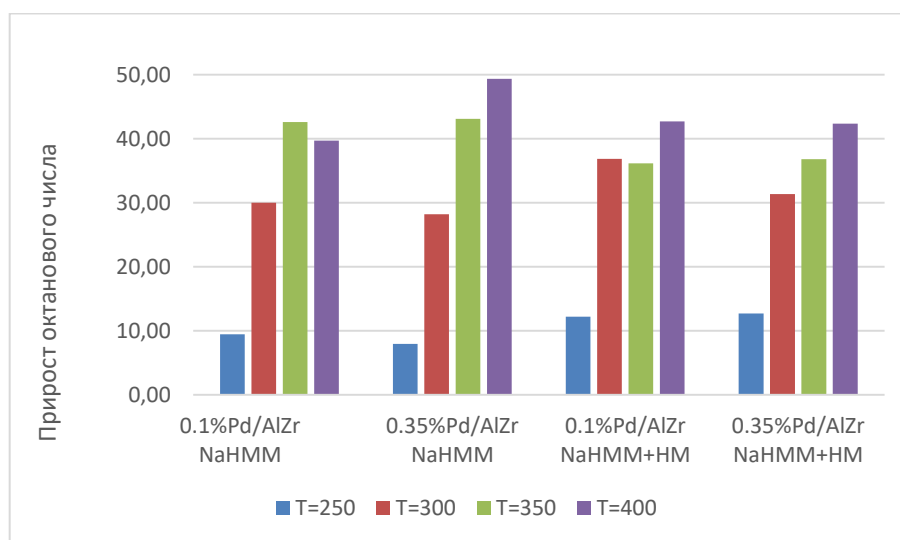


Рисунок 3.24 – Температурная зависимость прироста октанового числа продуктов изомеризации н-гексана на изученных 0,1% и 0,35% Pd/AlZrNaHMM и Pd/AlZrNaHMM+HM катализаторах

Исследованные Pd-катализаторы, нанесённые на пилларированный монтмориллонит в Na-форме, проявили высокую активность в реакции изомеризации н-гексана. Максимальная конверсия н-гексана была найдена на бесцеолитном 0,35%Pd/AlZrNaHMM-катализаторе, которая составила 58,9%. Относительное количество мезопор – 77,3%, и общая кислотность 133,54 мкмольNH₃/г. На 0,1%Pd/AlZrNaHMM+HM-катализаторе, модифицированном морденитом, конверсия составила 54,1%, содержание мезопор – 69,7%, общая кислотность 201,99 мкмольNH₃/г. Необходимо отметить, что палладиевые катализаторы, нанесённые на активированный монтмориллонит, проявляют более низкую активность, чем на пилларированном MM. Максимальная конверсия на 0,35%Pd/NaHMM составляет 54,1%, а сам катализатор характеризуется меньшим количеством мезопор (57,1%) и более низкой общей кислотностью (185,2 мкмольNH₃/г). Замечено, что бесцеолитные Pd-катализаторы, нанесённые на пилларированный монтмориллонит в Ca –форме, также показали хорошие результаты. Максимальная конверсия н-гексана на бесцеолитном 0,35%Pd/AlZrCaHMM-катализаторе составила 57,9%, содержание мезопор 53,8%, общая кислотность 249,3 мкмольNH₃/г. Введение морденита снижает активность катализатора. При нанесении палладия на активированный

монтмориллонит в Са-форме активность также снижается по сравнению с результатами на пилларированном ММ. Максимальная конверсия н-гексана на 0,1%Pd/CaНММ+НМ равна 54,3%. Количество мезопор (48,1%) и общая кислотность (161,44мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$) этого катализатора ниже, чем у катализаторов, нанесенных на пилларированный ММ. В случае нанесения Pd на активированный CaНММ, максимальная конверсия (54,1-54,3%) наблюдается на 0,1- и 0,35% Pd-катализаторах, модифицированных НМ. На пилларированных образцах конверсия н-гексана составляет 56,9% на 0,1% Pd/AlZrCaНММ+НМ катализаторе и 57,9% на 0,35% Pd/AlZrCaНММ.

Сопоставление результатов по конверсии н-гексана на Pd-катализаторах, нанесённых на активированный и пилларированный ММ, позволяет сделать вывод о том, что наилучшие результаты были показаны на пилларированном ММ. Рост конверсии н-гексана связан вероятно с увеличением удельной поверхности катализатора на основе пилларированного ММ, которая составляет 181,1 $\text{м}^2/\text{г}$ для 0,35%Pd/AlZrNaНММ, в то время как удельная поверхность катализатора на основе активированного ММ равна 105,2 $\text{м}^2/\text{г}$. Удельная поверхность 0,35%Pd/CaНММ и 0,1%Pd/CaНММ составляет 129,4 и 159,2 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно, в то время как удельная поверхность 0,1%Pd- 0,35%Pd-катализаторов на пилларированных ММ значительно выше и составляет 194,8 и 228,6 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно.

3.3 Pd-золь катализаторы, нанесённые на активированный Таганский монтмориллонит в реакции изомеризации н-гексана

Известно, что скорость многих каталитических реакций зависит от дисперсности активного металла [107,158-159]. Уменьшение размеров металлических частиц до наноразмерного состояния, даёт возможность значительно увеличить площадь поверхности при одинаковой загрузке металла, за счёт чего возрастает количество активных центров, расположенных на поверхности, что делает такие катализаторы высокоэффективными [108].

Наночастицы обладают уникальными физико-химическими характеристиками по сравнению с объёмным металлом: более высокими каталитическими свойствами, электропроводностью, оптическими и магнитными свойствами, температурой плавления и т.д. Данное отличие можно объяснить тем, что соотношение между количеством поверхностных атомов к атомам в объёме металла намного больше, чем у объёмного металла. Очевидно, что использование массивных материалов экономически невыгодно, поскольку большая часть атомов находится в объёме и недоступна реагирующим молекулам. Гораздо выгоднее и эффективнее использовать катализаторы на основе наноразмерных частиц, при этом большая часть атомов катализатора оказывается доступной реагентам, и эффективность катализа возрастает в десятки раз. Большой интерес представляет собой применение в каталитических системах высокодисперсных активных металлов в виде зольей.

В настоящей работе проведены исследования золей палладия, нанесенных на активированный монтмориллонит в процессе изомеризации н-гексана. Были использованы гидрозоли палладия с размером частиц 3,5-5,0 нм, которые синтезировали при восстановлении водородом водных растворов полигидроксокомплексов Pd, полученных путём взаимодействия растворов PdCl₂ с молибдатом Na при кипячении. Полученные золи наносились на активированный монтмориллонит в Ca- и Na-формах.

3.3.1 Физико-химические характеристики нанодисперсных Pd-катализаторов, нанесённых на активированный монтмориллонит CaНММ

Определение химического состава

Элементный анализ образцов показал снижение значительного количества ионов Mg²⁺, Ca²⁺, Fe³⁺ в нанодисперсных палладиевых катализаторах (таблица 3.18) после процедуры активации ММ и нанесения золей палладия на CaНММ.

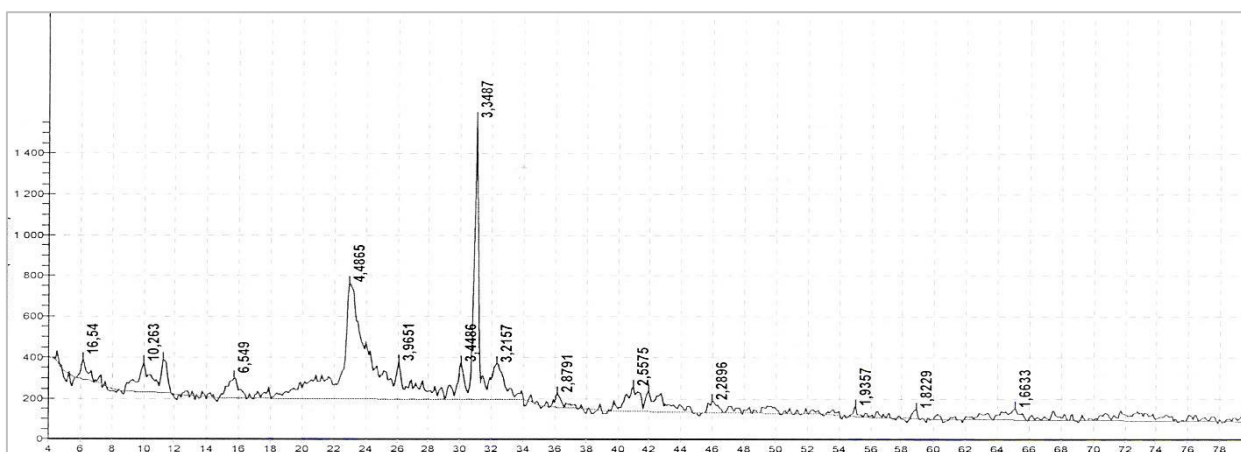
Таблица 3.18 - Элементный состав исходного и активированного монтмориллонита и Pd-золь/CaНММ с различным содержанием Pd и модифицированных морденитом(НМ)

Образец	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Fe	Pd
CaММ	14,35	46,4	0,25	2,20	10,53	23,46	-	-	1,30	0,13	1,37	-
CaНММ	14,27	45,5	-	2,08	10,78	24,55	-	-	0,69	0,18	1,94	-
0,1% PdZ/ CaНММ	8,79	47,9	-	1,35	13,96	26,03	0,08	-	0,22	0,15	0,96	0,13
0,35% PdZ/CaНММ	0,0	49,0	0,07	1,51	15,77	30,88	0,16	0,11	0,34	0,22	1,47	0,39
0,1% PdZ/ CaНММ +НМ	8,35	48,3	0,08	0,96	12,51	28,28	0,08	-	0,22	0,15	0,96	0,13
0,35% PdZ/CaНММ +НМ	8,16	48,0	0,11	0,99	12,59	28,21	0,11	-	0,24	0,16	1,03	0,36

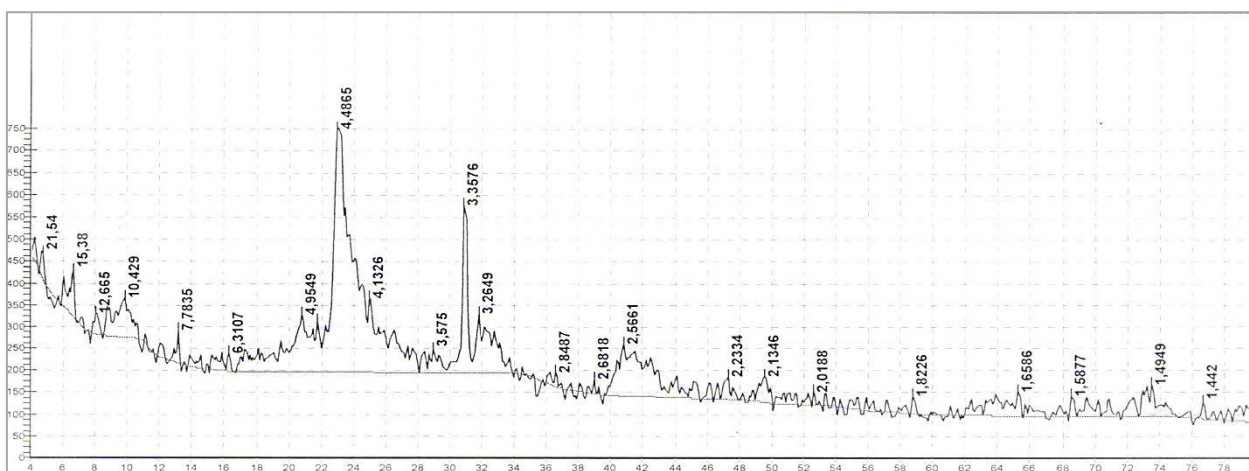
При сопоставлении с данными катализатора на основе золей и PdCl₂, найдено, что количественное содержание элементов в двух типах катализаторов практически одинаково, но в составе катализаторов на основе золей обнаружены незначительные количества Na⁺, который вносится из реагентов, которые используются при приготовлении золей.

Рентгенофазовый анализ

В катализаторе Pd-золь, нанесённый на активированный CaНММ присутствуют рефлексы - 4,48; 2,55 эти рефлексы относятся к CaНММ. Рефлексы 10,3; 3,2 – мусковит, 6,6; 3,95 - морденит; 3,34; 2,28 кальцит и кварц. На рисунке 3.25 приведены дифрактограммы 0,35%PdZ/CaНММ и 0,35%PdZ/CaНММ+НМ. Практически все рефлексы совпадают. На низкопроцентном 0,1%PdZ/CaНММ рефлексы такие же как на 0,35%PdZ/CaНММ.



а



б

а–0,35%PdZ/CaHMM, б–0,35%PdZ/CaHMM+HM

Рисунок 3.25 – Дифрактограммы активированного монтмориллонита Са-формы. Ось абсцисс - угол 2θ , град; ось ординат - относительная интенсивность

Исследование текстурных характеристик катализаторов

Были исследованы текстурные характеристики Pd-золь катализаторов, нанесённых на активированный монтмориллонит CaHMM. По результатам исследования было найдено, что уменьшение содержания Pd от 0,35% до 0,1% приводит к увеличению удельной поверхности образца от 113,6 до 127,1 м²/г на бесцеолитных катализаторах. Также рост удельной поверхности наблюдался на катализаторах, модифицированных морденитом с 113,6 до 142,3 м²/г для 0,35% Pd-катализатора и с 127,1 до 164,3 м²/г для 0,1% Pd-катализатора.

При уменьшении содержания Pd от 0,35% до 0,1% количество микропор снижается от 50,9 до 47,3% в то время как содержание мезопор увеличивается с 49,0 до 52,6%.

Введение морденита в Pd золь/CaHMM-катализаторы характеризуется ростом удельной поверхности и перераспределением пор по размерам по сравнению с Pd-катализаторами, нанесёнными на CaHMM, без цеолита. Количество мезопор в морденитсодержащем 0,35% Pd-золь/CaHMM увеличивается до 55,3% по сравнению с 49,0% в бесцеолитном, а количество

микропор с введением морденита снижается с 50,9% до 44,6%. На 0,1% Pd-катализаторе введение морденита практически не влияет на распределение пор по размерам.

С введением морденита количественное соотношение микро- и мезопор определяется количеством палладия в катализаторе. Для 0,1% Pd- катализатора введение морденита не влияет на распределение пор, а в случае 0,35% Pd-катализатора морденит снижает количество микропор, а мезопор повышает (таблица 3.19). Такое изменение текстурных характеристик катализаторов и распределения кислотных центров влияет и на их изомеризующую активность в процессе гидроконверсии н-гексана.

Таблица 3.19 - Сравнительные структурные и адсорбционные характеристики PdZ-катализаторов на основе активированной CaHMM-формы Таганского монтмориллонита

Образец	S, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	R, Å	Относительное количество, %	
				Микропор, (0-20Å)	Мезопоры, (20-80Å)
0,1%Pd золь/CaHMM	127,1	0,118	10,0-70,0	47,3	52,6
0,35%Pdзоль/CaHMM	113,6	0,103	10,0-70,0	50,9	49,0
0,1% Pdзоль/CaHMM+HM	164,3	0,134	10,0-70,0	48,0	52,0
0,35%Pdзоль/CaHMM+HM	142,3	0,114	10,0-70,0	44,6	55,3

Кислотные свойства катализатора

Анализ влияния кислотных центров показал, что добавление морденита увеличивает долю сильных к.ц. и снижает долю средних к.ц. с 51,5% до 38,5% на катализаторе с содержанием палладия 0,35% (таблица 3.20), что сопровождается понижением изомеризующей активности. Данную корреляцию мы наблюдаем в реакции изомеризации.

Таблица 3.20 – Кислотные свойства бесцеолитных и морденитсодержащих 0,1 и 0,35% Pd/CaHMM – катализаторов

Образец	Содержание к.ц	Кислотные центры			
		Слабые <200 ⁰ С	Средние 200-300 ⁰ С	Сильные> 300 ⁰ С	Общая кислотность
0,1%Pd золь/CaHMM	%	-	-	-	-
	МкмольNH ₃ /г	-	-	-	-
0,35%Pd золь /CaHMM	%	40,13	51,55	8,3	100
	МкмольNH ₃ /г	50,5	64,9	10,46	126,03
0,1%Pd золь/ CaHMM +HM	%	43,3	44,2	6,45	100
	МкмольNH ₃ /г	61,6	55,3	8,07	125,1
0,35%Pd золь/ CaHMM +HM	%	47,54	38,5	13,9	100
	МкмольNH ₃ /г	121,4	98,3	35,64	255,43

Исследование катализаторов PdZ/CaHMM методом электронной микроскопии

Электронно-микроскопическим методом с применением микродифракции определяли дисперсность как отдельных частиц Pd-золей (рисунок 3.27), так и нанесенных на носитель (рисунок 3.28). Для исследования отдельных частиц Pd-золь проводилась его пробоподготовка методом суспензии из водного раствора, высушенного на коллоидной плёнке – подложке.

На рисунке 3.26 (а) показан участок скопления небольших агрегатов, составленных из мелких плотных частиц размером 5 нм. Также присутствуют разрозненные частицы. На рисунке 3.26 (б) показаны агрегаты, которые коагулируют в более крупные агрегаты, при этом сохраняются и разрозненные частицы. Микродифракционная картина представлена кольцами и соответствует палладию.

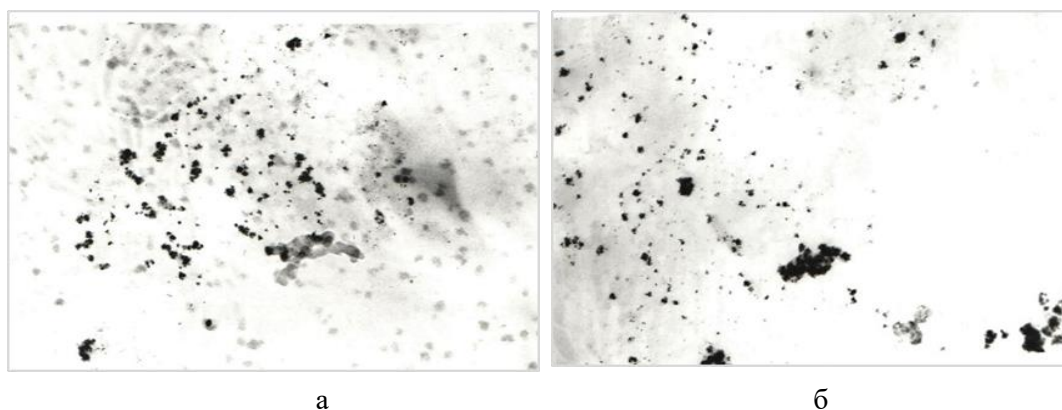


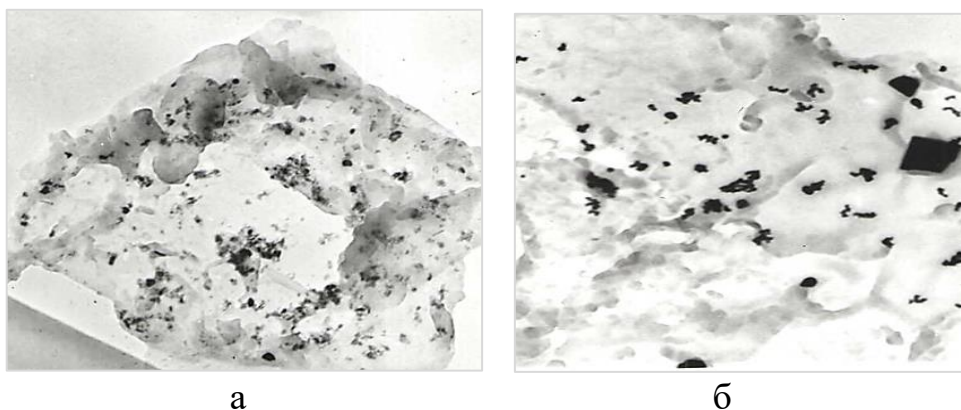
Рисунок 3.26 – Электронномикроскопические снимки Pd-золей
(увеличение 50000)

На рисунке 3.27 показано обширное скопление мелких плотных частиц Pd размером 3,5-5,5 нм. В 0,35% Pd-катализаторе из золь на микродифракционной картине найдены рефлексy, которые можно отнести к Pd₄Si возможно в смеси Pd₃Si, что свидетельствует о взаимодействии Pd с элементами носителя с образованием силицида палладия. Микродифракционная картина скоплений крупных частиц представлена большим набором рефлексов, которые можно отнести к AlPd в смеси с Al₃Pd₄.



Рисунок 3.27 – Электронномикроскопические снимки катализаторов 0,35%Pd-золь/CaHMM (увеличение 78000)

При введении морденита в катализатор, размер частиц палладия не изменяется, что видно на рисунке 3.28



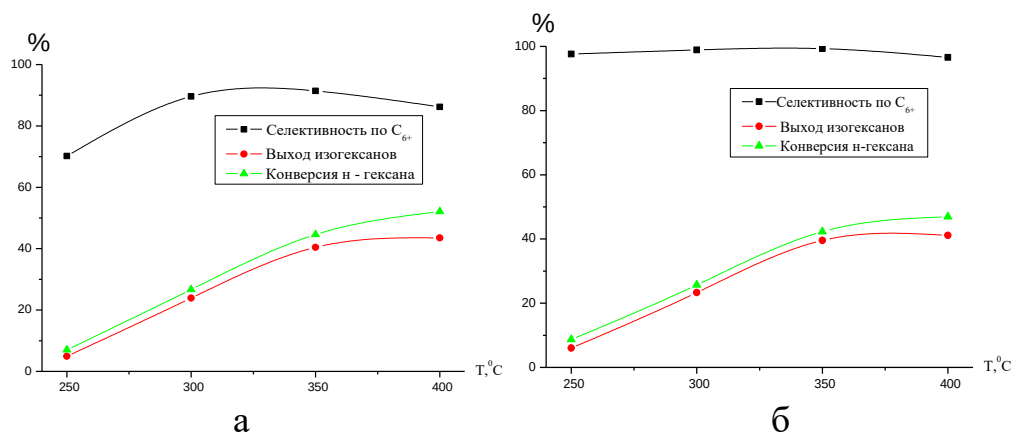
а – 0,35%Pd-золь/CaHMM+HM, б – 0,1%Pd-золь /CaHMM+HM

Рисунок 3.28 – Электронномикроскопические снимки катализаторов (увеличение 78000)

При содержании палладия 0,35% в морденитсодержащем катализаторе (рисунок 3.28 а) показана поверхность носителя, густо заполненная мелкими, плотными и полупрозрачными частицами, составляющими небольшие агрегаты. Размеры плотных мелких частиц составляют 3-5 нм. Микродифракция представлена кольцами, которые можно отнести к Pd_4Si . Как видно из рисунка 3.28 (б) в 0,1%Pd-золь/CaHMM+HM- катализаторе присутствуют плотные мелкие частицы Pd с размером частиц 5 нм, а также агрегаты из 2-3 частиц. Микродифракционная картина от крупных кристаллов представлена симметричными и отдельными рефlekсами, соответствующими Pd_4Si .

3.3.2 Изомеризация н-гексана на катализаторах PdZ/CaHMM с содержанием палладия 0,1-0,35%

На рисунке 3.29 показаны изменения конверсии н-гексана, выхода изогексанов, селективности по изомерам на 0,35% и 0,1% Pd-контактах в зависимости от температуры.



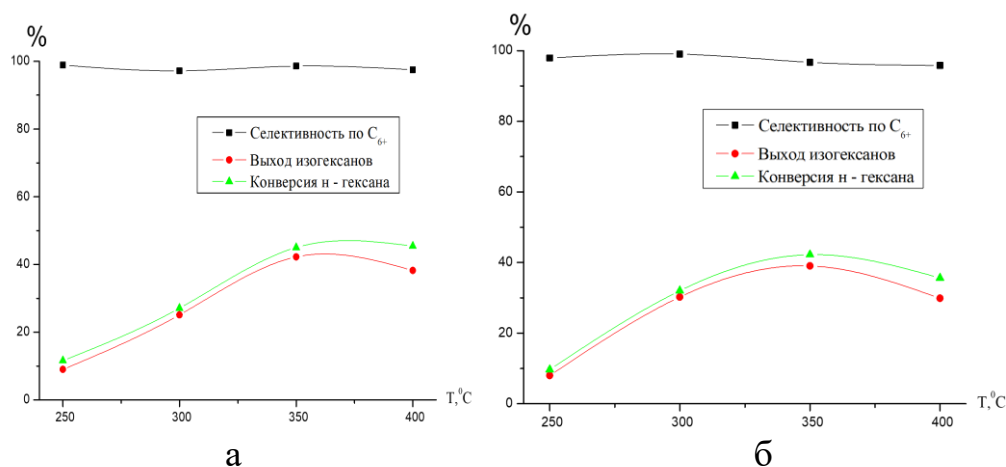
а – 0,35%Pd-золь/CaНММ, б – 0,1%Pd-золь/CaНММ

Рисунок 3.29 – Выход изогексанов, селективности и конверсии процесса изомеризации н-гексана в зависимости от температуры процесса

На рисунке 3.29 видно, что при уменьшении содержания палладия с 0,35% до 0,1%, незначительно снижается активность.

В процессе изомеризации, конверсия н-гексана и выход изомеров растут с повышением температуры на обоих катализаторах. На 0,35% Pd-катализаторе конверсия н-гексана при 400⁰С составляет 55,6%, которая снижается до 46,9% на 0,1% Pd-катализаторе при 400⁰С. Селективность по C₆₊ изомерам на катализаторах с 0,35% и 0,1% содержанием Pd изменяется от 97,6% и 100% при 250⁰С до 98,0 и 96,6% при 400⁰С. Выход продуктов гидрокрекинга на обеих катализаторах не превышает 0,27-0,21% даже при 400⁰С.

Введение морденита (рисунок 3.30) в состав PdZ/CaНММ мало влияет на его активность и селективность.



а – 0,35%PdZ/CaНММ+НМ, б – 0,1%PdZ/CaНММ+НМ

Рисунок 3.30 – Выход изогексанов, селективность и конверсия процесса изомеризации н-гексана в зависимости от температуры процесса

На 0,35%PdZ/CaHMM+HM - катализаторе максимальный выход изогексанов, равный 42,2%, наблюдается при 350⁰С, в то время как на бещеолитном катализаторе более высокий выход изогексанов - 43,6% был найден при 400⁰С.

Дальнейшее повышение температуры на композитах 0,35% и 0,1% PdZ/CaHMM+HM снижает выход изогексанов.

Селективность по C₆₊ изомерам для всех катализаторов сохраняется высокой 95,9-99,1%, а количество продуктов гидрокрекинга не превышает 0,3%.

В реакции изомеризации н-гексана были также испытаны катализаторы на основе Pd-золей, нанесённых на активированный NaHMM. Способы синтеза зольей и нанесения на NaHMM были такими же, как и в случае CaHMM.

3.3.3 Физико-химические характеристики нанодисперсных Pd-катализаторов, нанесённых на активированный монтмориллонит NaHMM

Определены количества кислотных центров различной силы, элементный и фазовый составы, а также удельная поверхность и распределение пор по размерам Pd-золь/NaHMM катализаторов.

Определение химического состава

В элементном анализе, как говорилось ранее, рентгеновское излучение в исследуемом образце возбуждают электронным пучком. Для идентификации элементов, содержащихся в образце, и определения их концентрации измеряют длину волну и интенсивность соответствующих линий рентгеновского спектра.

Основное достоинство метода – возможность локального определения химического состава вещества, которое реализуется благодаря использованию электронного пучка, сфокусированного в узкий зонд.

Количественный анализ основан на измерении отношения интенсивностей рентгеновских линий, испускаемых образцом и эталоном известного состава [160]. Исходный MM по данным элементного анализа кроме Al и Si, содержит щелочные и щёлочноземельные металлы, а также небольшие количества Fe. Активация раствором H₂SO₄ приводит к существенному снижению количеств Na⁺, Mg²⁺, Fe³⁺ в катализаторах, а Ca²⁺ удаляется полностью.

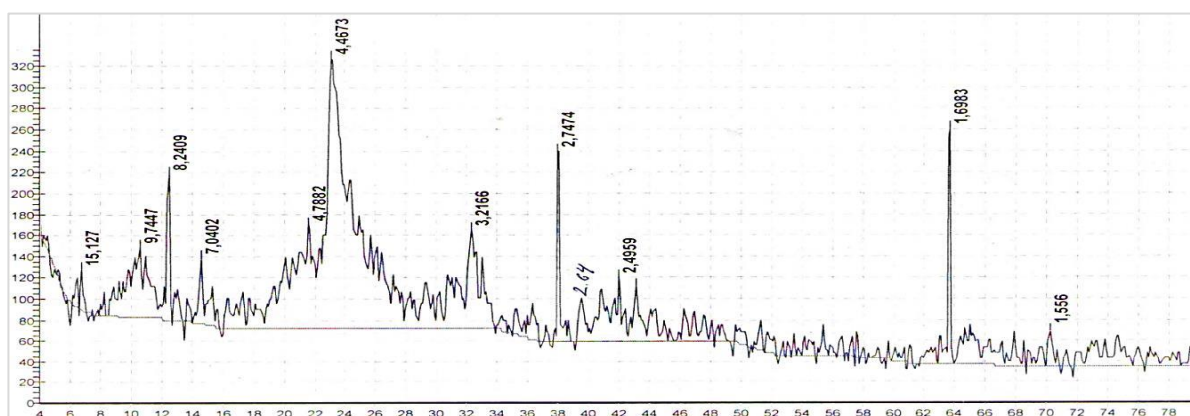
Таблица 3.21 - Элементный состав исходного и активированного MM и PdZ/NaHMM с различным содержанием Pd и модифицированных морденитом(HM)

Образец	Содержание основных компонентов, %									
	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Pd
NaMM	9,20	47,81	1,35	2,14	11,89	26,15	-	0,60	0,46	-
NaHMM	14,11	51,03	0,03	1,43	9,63	23,50	-	-	0,27	-
0,1%Pd-Z/ NaHMM	10,31	48,88	0,08	1,37	12,60	26,06	0,04	0,08	0,33	0,25
0,35% Pd Z/NaHMM	10,86	47,83	0,10	1,34	12,54	26,42	0,06	0,06	0,37	0,41
0,1%PdZ / NaHMM+ HM	9,44	48,39	0,10	0,98	12,07	28,40	0,07	0,07	0,31	0,17
0,35%PdZ / NaHMM+ HM	9,59	48,88	0,16	0,98	11,46	28,03	0,08	0,06	0,26	0,51

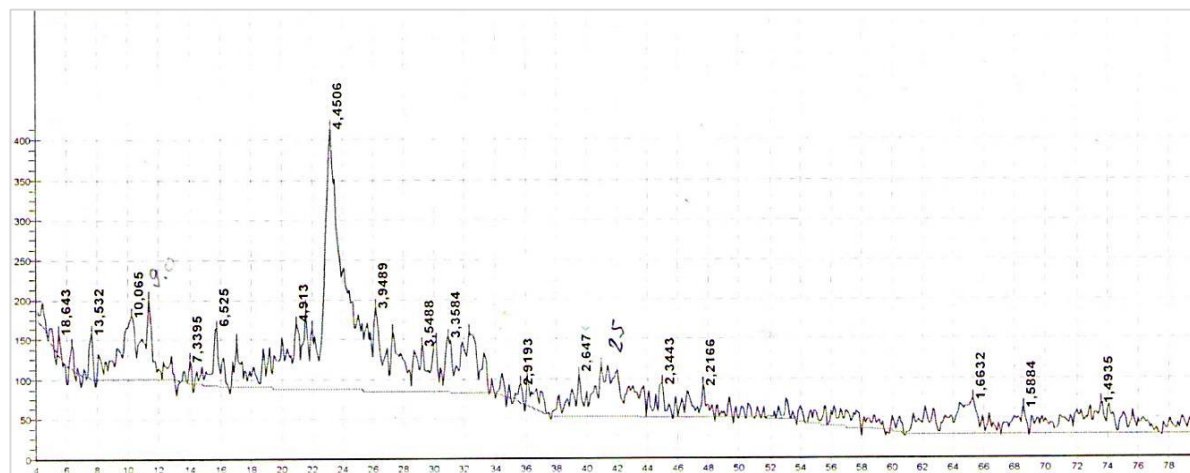
Нанесение Pd-золей незначительно снижает содержание Mg^{2+} , а количества Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} повышается в следовых количествах из-за их присутствия в растворах Pd-золей (таблица 3.21).

Рентгенофазовый анализ

При исследовании образцов было замечено, что, как и в предыдущих катализаторах, рефлексы 4,46; 2,5; 1,5 и 3,2 подтверждают наличие монтмориллонита и мусковита (рисунок 3.31, а, б), а также наличие морденита (рефлексы 13,5; 10,1; 3,95; 3,2) в образце модифицированного морденитом Pd-катализатора (рисунок 3.31, а). На дифрактограммах присутствует рефлекс 2,64, который можно отнести к PdO (ASTM 6-515).



а



б

а – 0,35%PdZ/NaHMM, б – 0,35%PdZ/NaHMM+NM

Рисунок 3.31 – Дифрактограммы активированного монтмориллонита Na-формы. Ось абсцисс - угол 2θ , град; ось ординат - относительная интенсивность

Исследование текстурных характеристик катализаторов

Активирование глины приводит к росту удельной поверхности от 48,2 м²/г до 245,1 м²/г. Нанесение золей палладия на активированный ММ приводит к снижению удельной поверхности и общего объема пор. Чем выше концентрация

наносимого палладия, тем в большей степени уменьшается удельная поверхность катализатора. Так, удельная поверхность 0,1%Pd-катализатора на бесцеолитном образце снижается от 245,1 м²/г до 131,3 м²/г. Увеличение содержания Pd до 0,35% приводит к дальнейшему снижению удельной поверхности до 116,4 м²/г.

Таблица 3.22 – Текстульные характеристики Pd-катализаторов, нанесённых на активированный NaHMM монтмориллонит

Образец	S, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	R, Å	Относительное количество, %	
				Микропоры, (0-20Å)	Мезопоры, (20-80Å)
NaMM	48,2	0,478	12,0-60,0	17,0	83,0
NaHMM	245,1	0,468	15,0-80,0	12,9	87,1
0,1%Pd-золь/NaHMM	131,3	0,118	10,0-70,0	43,5	56,4
0,35%Pd-золь/NaHMM	116,7	0,110	10,0-70,0	37,0	62,9
0,1%Pdзоль/NaHMM+HM	155,6	0,134	10,0-70,0	46,8	53,1
0,35%Pdзоль/NaHMM+HM	140,3	0,118	10,0-70,0	40,6	59,4

На катализаторах, модифицированных морденитом наблюдается рост удельной поверхности с 116,7 до 140,3 м²/г, общий объем пор меняется незначительно. Добавление морденита, способствует снижению незначительного количества мезопор с 62,9% до 59,4% и рост содержания микропор с 37,0% до 62,9% на 0,35% Pd- контакте. На 0,1% Pd- катализаторе, замечено снижение мезопор с 56,4% до 51,3%, а увеличение микропор с 43,5% до 46,8% (таблица 3.22).

Таким образом, введение в катализатор морденита приводит к изменению текстурных характеристик Pd-катализаторов. Наблюдается корреляция между количеством мезопор и активностью катализатора на 0,35% Pd- контакте. При температуре 400°C конверсия н-гексана составляет 52,6%, а количество мезопор 62,9%, добавление морденита ведёт к снижению мезопор до 59,4%, изомеризирующая активность падает до 50,9%.

Кислотные свойства катализатора

Влияние кислотных центров так же необходимо учитывать в реакции изомеризации. При повышении содержания палладия с 0,1 до 0,35 % наблюдается увеличение общего количества кислых центров с 101,72 до 147,71 на бесцеолитных катализаторах, и с 149,15 до 183,51 на катализаторах, содержащих морденит (таблица 3.23). Содержание средних и сильных кислотных центров на этих катализаторах растёт с добавлением морденита. Такое распределение кислотных центров способствует росту изомеризирующей активности Pd-катализаторов.

Таблица 3.23 – Кислотные свойства бесцеолитных и морденит содержащих 0,1 и 0,35% PdZ/NaHMM – катализаторов

Образец	Содержание к.ц	Кислотные центры			
		Слабые <200°C	Средние 200- 300°C	Сильные> 300°C	Общая кислотность
0,1%Pd золь/NaHMM	%	50,35	43,4	6,23	100
	МкмольNH ₃ /г	51,21	44,14	6,33	101,72
0,35%Pd золь /NaHMM	%	47,68	44,1	8,20	100
	МкмольNH ₃ /г	70,42	65,15	7,68	147,71
0,1%Pd золь/ NaHMM +HM	%	39,6	47,01	13,61	100
	МкмольNH ₃ /г	58,7	70,11	20,30	149,15
0,35%Pd золь/ NaHMM +HM	%	44,7	44,38	10,88	100
	МкмольNH ₃ /г	82,02	81,44	19,96	183,51

Исследование катализаторов PdZ/NaHMM методом электронной микроскопии

Результаты исследования, проведённые ПЭМВР, представлены на рисунке 3.32 для двух разных полей образца 0,35% PdZ/NaHMM+HM.

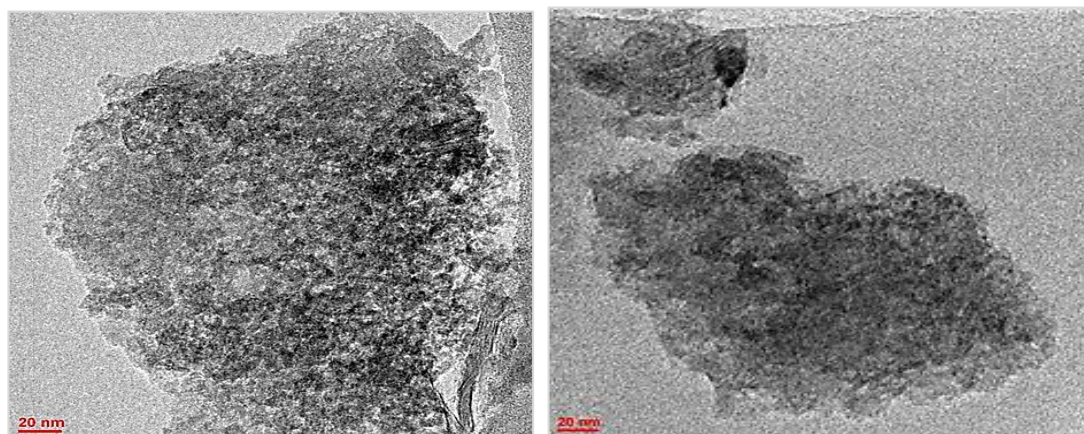


Рисунок 3.32 – Снимки ПЭМВР катализатора PdZ/NaHMM+HM

На снимках ПЭМ образца 0,35%PdZ/NaHMM+HM, модифицированного морденитом, обнаружено дисперсное распределение частиц Pd. Размер частиц Pd колеблется в пределах 3,5-5,0 нм. Метод синтеза гидрозолей палладия, полученных при восстановлении водородом растворов полигидроксикомплексов Pd, обеспечивает получение устойчивых золь со средним размером металлических частиц палладия, равным до 4,5-5,0 нм, который мало меняется при нанесении на активированную глину.

Параллельно проводились исследования в сканирующем режиме с приставкой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (EDXanalyzer), где было подтверждено наличие Pd (рисунок 3.33).

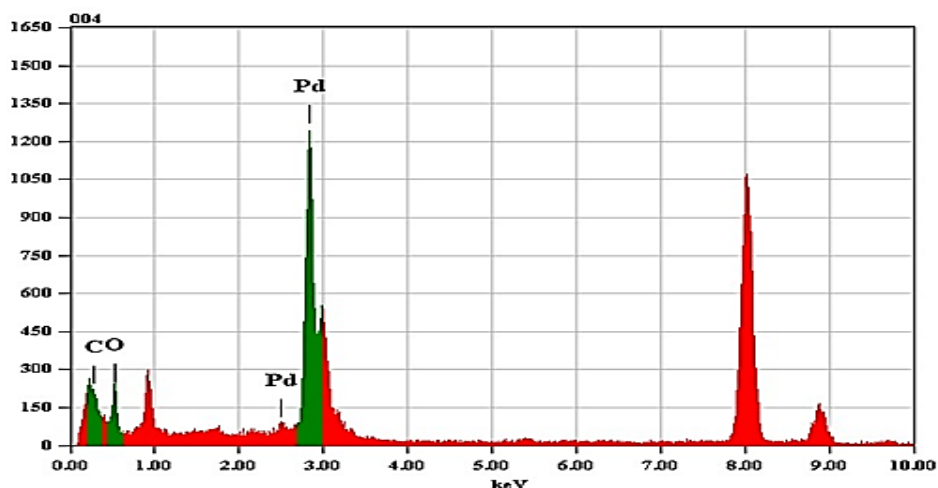
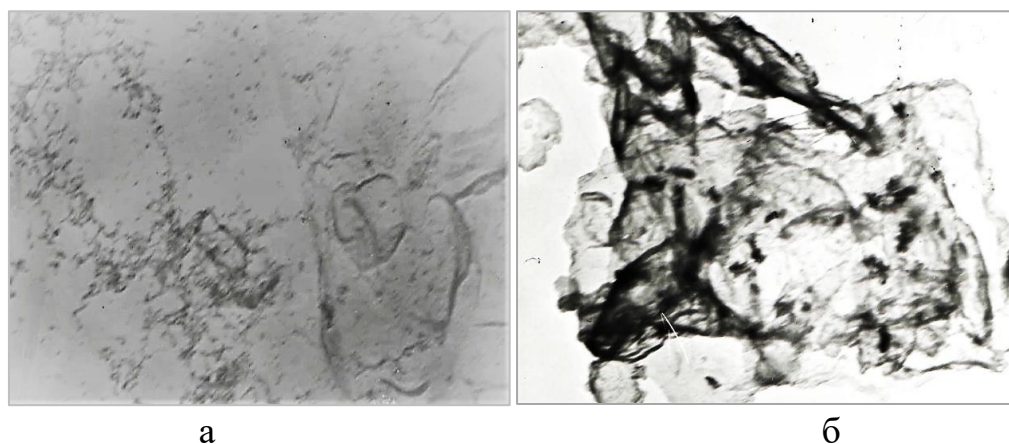


Рисунок 3.33 – Рентгенограмма энергодисперсионного микроанализа катализатора PdZ/ NaHMM+NM

Дисперсность частиц других Pd-золей определяли электронномикроскопическим методом (ЕМВ-125К) с применением микродифракции. На рисунке 3.34 (а) представлен снимок 0,1%PdZ/NaHMM-катализатора, где показано обширное скопление из мелких частиц размером 5-7 нм. Микродифракционная картина представлена рефlekсами, располагающимися по кольцам, и отдельными рефlekсами и может быть отнесена к смеси фаз Al_3Pd (JCPDS, 29-66) и PdSi (JCPDS, 7-127).



а – 0,1%PdZ/NaHMM+NM, б – 0,35%PdZ/NaHMM

Рисунок 3.34 – Электронномикроскопические снимки катализаторов (увеличение 50 000)

Снимок, представленный на рисунке 3.34(а) относится к бесцеолитному катализатору с содержанием палладия 0,35% PdZ/NaHMM. На рисунке 3.34 (б) показаны небольшие агрегаты, составленные из мелких плотных частиц размером 4-10 нм. Микродифракционная картина соответствует Pd_4Si (JCPDS, 24-819), возможно, в смеси с PdO (JCPDS, 6-515).

3.3.4 Изомеризация н-гексана на катализаторах PdZ/NaHMM с содержанием палладия 0,1-0,35%

Эксперименты по гидроизомеризации н-гексана на Pd-катализаторах с различным содержанием Pd (0,1%, 0,35%) и модифицированных морденитом показали, что снижение количества Pd в катализаторе до 0,1%, приводит к незначительному снижению изомеризирующей активности катализатора. При повышении температуры процесса наблюдается рост конверсии н-гексана, сопровождающийся увеличением выхода C₄₊-изомеров. Конверсия н-гексана при 400⁰С на 0,35-и 0,1% Pd составляет 52,6 и 45,0% соответственно (таблица 3.24).

Таблица 3.24 – Изомеризация н-гексана на PdZ/NaHMM–композитном катализаторе с различным содержанием Pd и модифицированных морденитом

Кат-р	T, °C	α, %	S _{C6} , %	S _{C4+} , %	Выход продуктов реакции, %					
					{C ₁ -C ₄ }	i-Б	2МБ	2,2ДМБ	2МП	Сумма изо-C ₇
0,1% Pd	250	5,0	74,0	98,0	-	-	0,1	2,4	1,7	1,3
	300	16,0	76,0	97,0	-	-	0,4	7,0	4,9	3,3
	350	41,0	90,0	99,0	-	-	0,5	20,8	15,8	3,5
	400	45,0	88,0	96,0	0,2	0,3	1,5	22,0	17,2	3,3
0,1%Pd +HM	250	13,0	80,5	98,2	-	-	0,23	6,3	4,15	2,3
	300	42,2	91,0	97,8	0,08	0,18	0,67	20,8	17,6	2,8
	350	48,9	88,0	94,8	0,53	0,76	1,25	23,8	19,2	3,3
	400	50,4	83,3	95,2	0,67	0,72	1,0	22,7	19,2	6,0
0,35% Pd	250	4,8	74,2	96,7	-	-	0,16	1,9	1,6	1,0
	300	29,4	73,5	94,9	-	-	1,5	13,0	8,7	6,3
	350	46,2	83,8	95,5	0,2	0,23	1,6	20,5	18,0	5,4
	400	52,6	85,4	96,7	0,2	0,35	1,2	25,2	19,7	5,9
0,35%Pd +HM	250	13,0	45,9	97,3	-	-	0,35	3,5	2,4	6,7
	300	28,7	91,7	97,7	-	0,22	0,45	16,0	10,2	1,7
	350	44,9	91,7	97,0	0,23	0,35	0,76	22,7	18,5	2,4
	400	50,9	87,1	96,6	0,45	0,43	0,84	25,0	19,3	4,8

Примечание: С₆: 2 МП – 2-Метилпентан; 2,2 ДМБ – 2,2-Диметилбутан.
С₇: 2,2 ДМП – 2,2-Диметилпентан; 2,4 ДМП – 2,4-Диметилпентан; 2,2,3ТМБ – 2,2,3-Триметилбутан; 3,3ДМП – 3,3-Диметилпентан; 2МГ - 2-Метилгексан; 3МГ – 3-Метилгексан; 3ЭП – 3-Этилпентан

Добавление морденита в 0,1% Pd катализатор способствует увеличению конверсии н-гексана при всех температурах, а также росту выхода дизамещённых С₆-изомеров. Так, на бесцеолитном 0,1% Pd-контакте выход 2,2-ДМБ составляет 7,0% при 300⁰С, а на том же катализаторе, модифицированном морденитом-20,8%. Максимальный выход 2,2-ДМБ наблюдается при температуре 350⁰С на 0,1% Pd-контакте с добавлением морденита и составляет - 23,8% и 2-МП - 19,2%. При этом выход продуктов гидрокрекинга не превышает 0,7%.

При содержании палладия 0,35%, максимальный выход 2,2-ДМБ составляет 25,2% и 2-МП 19,7% при 400⁰С. При добавлении морденита, выход 2,2-ДМБ снижается незначительно и составляет 25,0%, а 2-МП-19,3% при этой же температуре. Выход продуктов гидрокрекинга не превышает 0,4%.

На рисунке 3.35 приведена зависимость выхода изогексанов и C_{4+} от температуры процесса изомеризации н-гексана на катализаторах с различным содержанием Pd и с добавлением морденита. Из рисунка 3.35 видно, что выход изогексанов и всех образующихся изомеров, начиная с изобутана (изо- C_{4+}), растёт с повышением температуры. Если провести сопоставление результатов на изученных катализаторах, то можно видеть, что максимальная конверсия н-гексана (52,6%) наблюдается на 0,35% Pd – катализаторе при 400 $^{\circ}$ C. По выходу всех изомеров самые высокие результаты были получены на 0,35% Pd-катализаторе (52,37%), за ним следует 0,35%PdZ+HM модифицированный морденитом (50,37%), затем 0,1%PdZ+HM (49,62%) и бесцеолитный катализатор с содержанием 0,1% PdZ (44,3%).

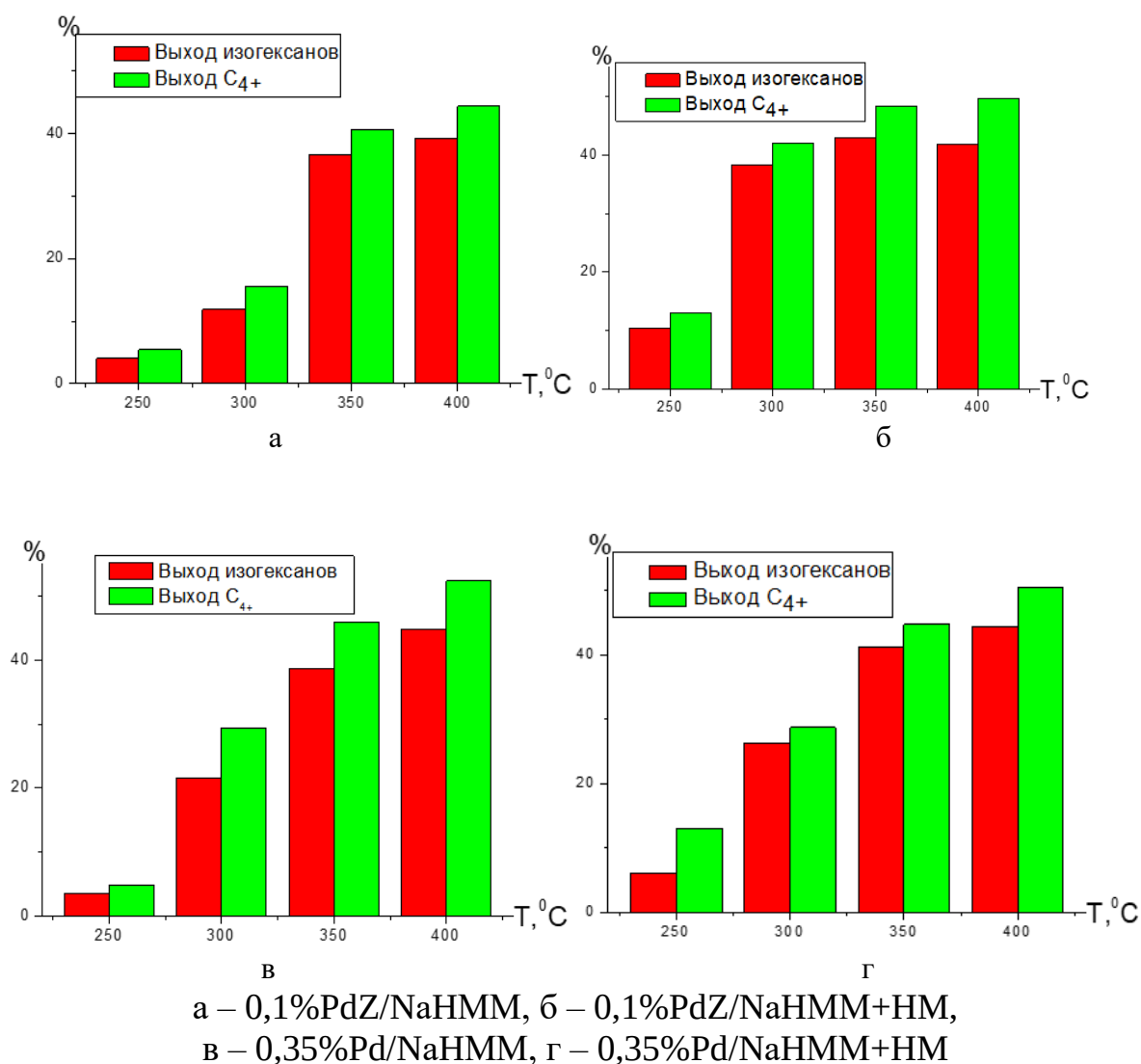


Рисунок 3.35 – Температурная зависимость выхода изогексанов и C_{4+} -изомеров

При температуре 400°C конверсия н-гексана составляет 52,6%, а количество мезопор 62,9%, добавление морденита ведёт к снижению мезопор до 59,4%, изомеризующая активность падает до 50,9%.

Таким образом, была найдена корреляция между процессом изомеризации и содержанием кислотных центров на катализаторах Pd-золь/CaHMM, где было замечено что, при увеличении содержания к.ц. повышается выход изогексанов и растёт конверсия. Так, на катализаторе 0,35%Pd-золь/CaHMM наблюдается максимальная конверсия 55,6%, выход изогексанов -43,6%, выход C₇-7,5%, а содержание кислотных центров 51,5% (макс.).

Максимальная конверсия н-гексана наблюдалась на катализаторе 0,35% Pd-золь/NaHMM и составила 52,6%, выход изогексанов 44,9%, сумма C₇-5,9%. Найдена корреляция между конверсией н-гексана и количеством мезопор, которая составила 62,9% на данном катализаторе. Добавление морденита, ведёт к увеличению содержания сильных кислотных центров, что ведёт к снижению выхода продуктов изомеризации.

Необходимо отметить, что на катализаторах из Pd-золей добавление морденита ведёт к снижению выхода продуктов изомеризации на Ca²⁺, Na⁺ - формах MM, тогда как на катализаторах из хлористого палладия, добавление морденита в Pd- катализаторы, нанесённые на CaHMM, ведёт к увеличению выхода изомеров и росту конверсии.

3.4 Pd-золь-катализаторы, нанесённые на AlZr пилларированный MM в изомеризации н-гексана

Следующим этапом исследований был синтез Pd-золь-катализаторов, нанесённых на Al-Zr-пилларированный монтмориллонит, и определение гидроизомеризующей активности и физико-химических характеристик катализаторов на основе AlZrCaHMM и AlZrNaHMM.

3.4.1 Физико-химические характеристики Pd-золь-катализаторов, нанесённых на пилларированный монтмориллонит AlZrCaHMM

Нанесение золь палладия на пилларированный MM снижает содержание ионов Mg²⁺, Ca²⁺, Fe³⁺, как и в предыдущих катализаторах, нанесённых на активированный монтмориллонит в Ca-форме. Относительное количество циркония в катализаторе, модифицированном морденитом, снижается по сравнению с бесцеолитными катализаторами. Так, на 0,1% PdZ/AlZrCaHMM содержание циркония составило 6,29%, а при добавлении морденита в этот катализатор количество циркония снижается и составляет 4,83%. На 0,35% PdZ/AlZrCaHMM количество циркония составило 6,40%, а с добавлением морденита 4,92% (таблица 3.25).

Таблица 3.25 – Элементный состав исходного и активированного монтмориллонита и PdZ/AlZrCaHMM-катализаторов с различным содержанием Pd и модифицированных морденитом(НМ)

Образец	Содержание основных компонентов, %												
	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	Fe	Zr	Pd
CaMM	14,35	46,40	0,25	2,20	10,53	23,46	-	-	1,30	0,13	1,37	-	-
CaHMM	14,27	45,50	-	2,08	10,78	24,55	-	-	0,69	0,18	1,94	-	-
0,1%PdZ CaHMM AlZr	-	48,20	0,11	0,68	17,02	26,41	0,16	0,04	-	0,18	0,68	6,29	0,22
0,1%PdZCa HMMAlZr+ HM	-	49,25	0,14	0,53	18,25	26,05	0,12	0,07	-	0,14	0,49	4,83	0,13
0,35%PdZ/ CaHMM AlZr	-	48,40	0,14	0,69	16,75	26,04	0,21	0,06	-	0,18	0,64	6,40	0,49
0,35%PdZ/ AlZrCaHM M+HM	-	48,73	0,17	0,52	17,93	26,41	0,21	0,05	-	0,14	0,49	4,92	0,42

Исследование текстурных характеристик катализаторов

При исследовании текстурных характеристик палладиевых катализаторов на Al-Zr-пилларированном монтмориллоните было замечено, что уменьшение содержания Pd от 0,35 до 0,1% в Pd-золь/AlZrCaHMM приводит к небольшому увеличению общего объёма пор (от 0,238 до 0,260 см³/г). Бесцеолитные Pd-катализаторы являются преимущественно мезопористыми.

Как показано в таблице 3.26 введение морденита способствует росту удельной поверхности пилларированного монтмориллонита и палладиевых катализаторов на его основе. Удельная поверхность морденитсодержащих Pd-катализаторов растёт независимо от количества Pd в катализаторе.

Введение морденита в Pd-катализаторы на AlZrCaHMM, характеризуется не только ростом удельной поверхности, но и перераспределением пор по размерам по сравнению с Pd-катализаторами без цеолита. Добавление морденита ведёт к росту количество мезопор.

Таблица 3.26 - Удельная поверхность, эффективный объем пор и их распределение для PdZ/AlZrCaHMM-катализаторов

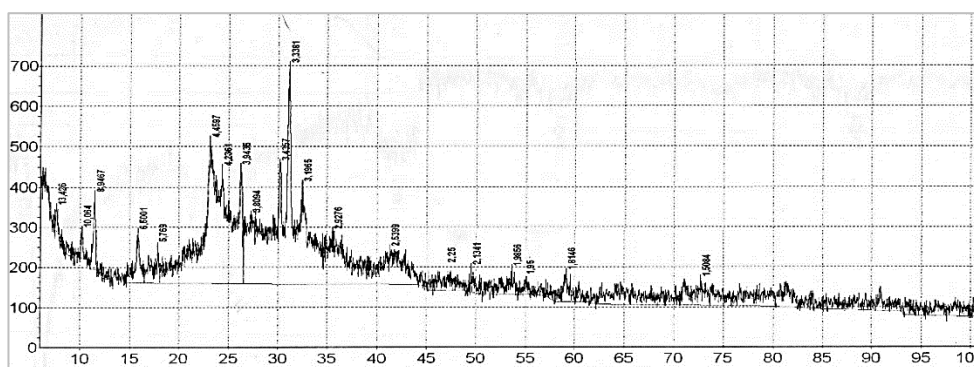
Образец	S, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	R, Å	Относительное количество, %	
				Микропоры, (0-20Å)	Мезопоры, (20-80Å)
AlZrCaHMM+HM	249,9	0,167	12,0-70,0	70,7	29,3
0,1%PdZ/AlZrCaHMM	198,5	0,260	10,0-70,0	18,4	81,6
0,35%PdZ/AlZrCaHMM	196,1	0,238	10,0-65,0	35,8	64,2
0,1%PdZ/AlZrCaHMM+HM	222,5	0,216	12,0-69,0	44,1	55,9
0,35%PdZ/AlZrCaHMM+HM	219,2	0,247	12,0-69,0	15,2	84,8

При сопоставлении распределения пор по размерам на морденитсодержащем носителе и на Pd-катализаторах на их основе можно видеть, что сам носитель характеризуется микропористой структурой, а при

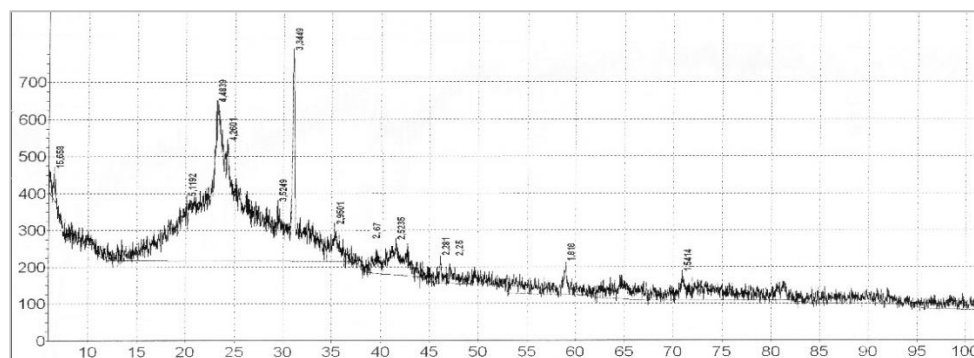
нанесении палладия количество микропор снижается. Так, при введении 0,1% Pd количество микропор уменьшается от 70,7 до 44,1%, в то время как на 0,35%Pd количество микропор ещё меньше и составляет 15,2%.

Рентгенофазовый анализ

При исследовании образцов было обнаружено, присутствие рефлексов, подтверждающих наличие монтмориллонита (4,45; 2,52; и 1,50), кварца (4,24; 3,34; 2,54; 1,81 и 1,54), морденита (13,4; 10,0; 8,9; 6,50; 3,94 и 3,19) в образцах с добавлением цеолита. Присутствует рефлекс 2,67 (ASTM20-684) возможно ZrO. Также присутствуют рефлексы 2,25 и 1,95, относящиеся к Pd (рисунок 3.36).



а



б

а – 0,35%PdZ/AlZrCaHMM+NM, б – 0,35%PdZ/AlZrCaHMM

Рисунок 3.36 - Дифрактограммы PdZ-катализаторов, нанесённых на пилларированный монтмориллонит в Са-форме. Ось абсцисс - угол 2θ , град; ось ординат - относительная интенсивность

Исследование катализаторов PdZ/AlZrCaHMM методом электронной микроскопии

Дисперсность частиц Pd-золей определяли электронно-микроскопическим методом (ЕМВ-125К) с применением микродифракции. Согласно данным электронной микроскопии катализаторы характеризуются однородным распределением частиц по размерам (рисунок 3.37). В 0,1%PdZ-катализаторе из золей на микродифракционной картине найдены рефлексы, которые можно отнести к Pd₅Si и ZrO, что свидетельствует о взаимодействии Pd с элементами

носителя с образованием силицида палладия. Средний размер частиц палладия в 0,35%PdZ, полученном путём разложения полиоксомолибдата Pd с образованием золя и последующем его нанесении на AlZrCaHMM, составляет 3,5-5,5 нм, который мало меняется при нанесении на носитель (рисунок 3.37).

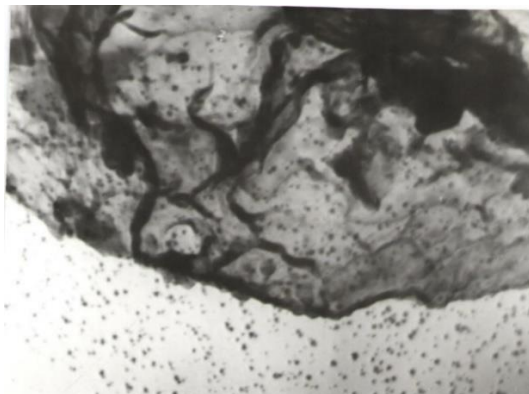


Рисунок 3.37 – Электронномикроскопический снимок 0,35%PdZ/AlZrCaHMM-катализатора (увеличение 50000)

Введение морденита в катализатор не влияет на размер частиц палладия, что видно на рисунке 3.38.



Рисунок 3.38 – Электронномикроскопический снимок 0,35%PdZ/AlZrCaHMM+HM катализатора (увеличение 50000)

Как видно из рисунка 3.38 на катализаторе 0,35%PdZ/AlZrCaHMM+HM, модифицированном морденитом, видны мелкие плотные частицы Pd размером 5-7 нм, которые образуют небольшие агрегаты из нескольких частиц.

3.4.2 Изомеризация н-гексана на катализаторах PdZ/AlZrCaHMM с содержанием палладия 0,1-0,35%

В таблице 3.27 показаны изменения конверсии н-гексана, выхода изогексанов, селективности по изомерам на 0,35% и 0,1% Pd-контактах в зависимости от температуры.

Таблица 3.27 - Изомеризация н-гексана на PdZ/AlZrCaHMM катализаторе

Катализатор	Т, °С	α , %	S_{C_6} , %	S_{C_6+} , %	Выход продуктов реакции, %											
					{C ₁ -C ₄ }	i-Б	2М Б	2,2 Д МБ	2М П	2,2 Д МП	2,4 Д МП	2,2, 3Т МБ	3,3 ДМ П	2М Г	3М Г	3Э П
0,35 % Pd	250	9,6	68,9	95,7	-	0,2	0,2	3,8	2,8	-	-	2,3	0,1	0,2	-	-
	300	36,6	90,5	96,7	0,1	0,6	0,5	17,9	15,2	-	-	1,5	0,4	0,2	0,2	-
	350	49,9	85,4	93,7	0,2	0,8	2,1	23,0	19,6	0,1	0,3	1,1	0,9	0,4	0,5	0,9
	400	56,8	79,1	93,6	0,2	0,5	3,0	25,2	19,8	0,9	0,6	1,9	1,4	0,6	2,5	0,27
0,1% Pd	250	8,0	63,8	95,3	-	0,14	0,24	2,96	2,15	-	-	2,16	0,04	0,33	-	-
	300	27,7	89,1	98,2	-	0,2	0,3	14,4	10,3	-	-	1,98	0,39	0,03	0,07	0,05
	350	43,0	88,5	95,3	0,16	0,46	1,4	19,7	18,3	0,1	0,2	0,26	1,5	0,6	0,12	0,15
	400	46,6	82,5	93,8	0,43	0,45	2,0	19,9	18,5	0,5	0,5	1,33	1,37	0,43	0,83	0,27

Примечание: C₆: 2 МП – 2-Метилпентан; 2,2 ДМБ – 2,2-Диметилбутан.
C₇: 2,2 ДМП – 2,2-Диметилпентан; 2,4 ДМП – 2,4-Диметилпентан; 2,2,3ТМБ – 2,2,3-Триметилбутан; 3,3ДМП – 3,3-Диметилпентан; 2МГ – 2-Метилгексан; 3МГ – 3-Метилгексан; 3ЭП – 3-Этилпентан

Как видно из таблицы 3.27, конверсия н-гексана растёт с повышением температуры и достигает 56,8% на 0,35% PdZ-катализаторе и 46,6% на 0,1% PdZ-катализаторе при 400⁰С. Селективность по C₆₊ изомерам при 400⁰С сохраняется очень высокой 93,6-93,8%. Выход диметилбутана при 400⁰С на 0,35% Pd-контакте составляет 25,2%. При уменьшении содержания палладия до 0,1% выход C₆-диизомеров уменьшается и составляет 19,9%. При этом выход продуктов гидрокрекинга не превышает 0,4%. На 0,35% PdZ-катализаторе при 400⁰С содержание C₆-изомеров составляет 45%, при уменьшении содержания палладия до 0,1% выход изогексанов составляет 42,2%. Максимальные выходы изогексанов были получены на 0,1-0,35% PdZ-катализаторах при температуре 400⁰С, которые составили 38,4-45,0%.

Данные по изомерирующей активности PdZ/AlZrCaHMM, модифицированном морденитом, в зависимости от содержания металла приведены в таблице 3.28.

Введение морденита в состав PdZ/AlZrCaHMM мало влияет на его активность и селективность. На 0,35%PdZ/AlZrCaHMM+HM - катализаторе максимальный выход изогексанов, наблюдается при 350⁰С, который достигает 44,3%, при этом количество C₆-дизамещенных изомеров составляет 24,7%.

Таблица 3.28 - Изомеризация н-гексана на PdZ/AlZrCaHMM+HM– композитном катализаторе

Катализатор	Т, °С	α , %	S_{C_6} , %	S_{C_6+} , %	Выход продуктов реакции, %											
					{C ₁ -C ₄ }	i-Б	2МБ	2,2ДМБ	2МП	2,2ДМП	2,4ДМП	2,2,3ТМБ	3,3ДМП	2МГ	3МГ	3ЭП
0,35% PdZ	250	17,5	80,9	96,6	-	0,3	0,3	8,6	5,6	-	-	2,3	0,2	0,2	0,1	-
	300	45,4	88,7	94,2	0,4	0,9	1,4	21,5	18,8	-	-	1,5	0,6	0,2	0,2	-
	350	54,8	80,9	87,2	0,5	2,2	4,4	24,7	19,6	0,2	0,1	1,5	1,1	0,2	0,3	-
	400	57,8	73,9	87,3	0,5	2,5	4,3	23,4	19,3	0,7	0,7	1,7	1,6	0,5	2,3	0,3
0,1% PdZ	250	13,3	76,2	96,3	-	0,18	0,31	6,04	4,12	-	-	2,29	0,14	0,25	-	-
	300	39,3	91,5	96,8	0,15	0,3	0,8	19,3	16,7	-	-	1,5	0,45	0,06	0,07	-
	350	51,8	83,9	90,1	0,34	1,5	3,3	23,7	19,8	0,17	0,2	0,47	1,17	0,91	0,15	0,16
	400	50,8	76,1	90,1	0,51	1,53	2,6	20,0	18,7	0,86	0,7	2,28	1,37	0,73	1,3	0,27

Примечание: C₆: 2 МП – 2-Метилпентан; 2,2 ДМБ – 2,2-Диметилбутан.
C₇: 2,2 ДМП – 2,2-Диметилпентан; 2,4 ДМП – 2,4-Диметилпентан; 2,2,3ТМБ – 2,2,3-Триметилбутан; 3,3ДМП – 3,3-Диметилпентан; 2МГ – 2-Метилгексан; 3МГ – 3-Метилгексан; 3ЭП – 3-Этилпентан

С повышением температуры изомеризации до 400⁰С конверсия н-гексана растёт до 57,8% с селективностью по C₆₊ – 87,3%, выход изогексанов составляет 42,7%. При уменьшении содержания палладия до 0,1% при 350⁰С конверсия н-гексана падает от 54,8% до 51,8%. На этом катализаторе выход изогексанов составляет 43,5%, количество 2,2 диметилбутанов 23,7%.

В исследованном интервале температур селективность по C₆₊ изомерам для всех катализаторов сохраняется высокой до 96,8%, при этом самая низкая селективность составляет 87,2%. Количество продуктов гидрокрекинга не превышает 0,5%.

Исходя из полученных данных, необходимо отметить, что оптимальное количество палладия в реакции гидроизомеризации н-гексана составляет 0,35%.

3.4.3 Физико-химические характеристики Pd золь катализаторов, нанесённых на пилларированный монтмориллонит AlZrNaHMM

Определение химического состава

Для количественного элементного анализа, как было сказано ранее, образец напыляли углеродом, и проводили анализ нескольких площадок, затем усредняли результат. Полученные данные представлены в таблице 3.29.

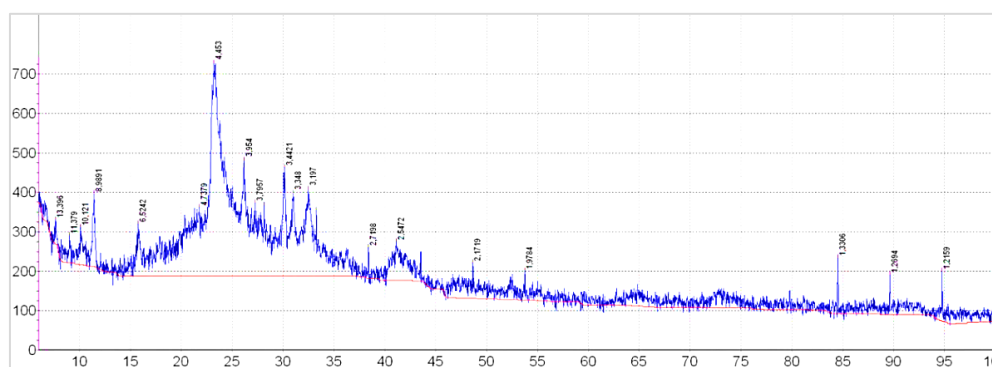
Как видно из таблицы 3.29 на пилларированных металнанесённых образцах, значительно снижено содержание Na⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, а Ca²⁺ практически полностью отсутствует в готовых катализаторах. Наблюдается повышение содержания алюминия в пилларированных образцах и обнаруживается цирконий (5,39-6,99%).

Таблица 3.29– Элементный состав PdZ/AlZrNaHMM с различным содержанием Pd и модифицированных морденитом (HM)

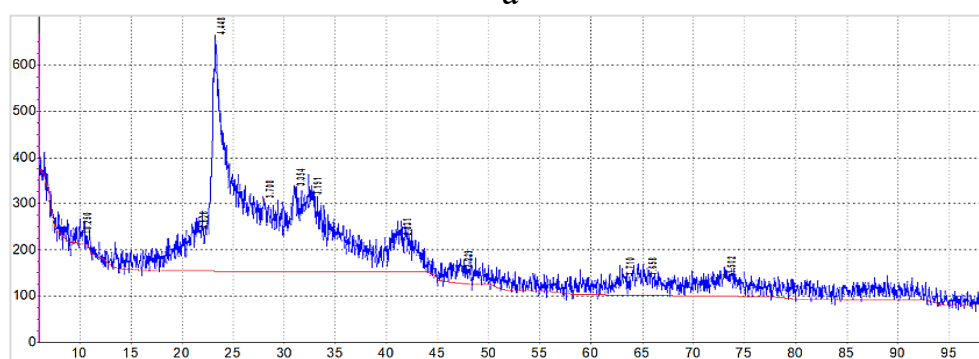
Образец	Содержание основных компонентов, %										
	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Fe	Zr	Pd
NaHMM	51,19	0,74	2,72	10,90	33,75	-	-	0,27	0,44	-	-
0,1%PdZ/AlZrNaHMM	50,47	0,07	0,94	17,30	24,13	0,09	-	-	0,27	6,60	0,14
0,35%PdZ/AlZrNaHMM	49,47	0,09	0,95	16,59	24,79	0,16	0,14	0,03	0,33	6,99	0,46
0,1%PdZ/AlZrNaHMM+HM	51,43	0,11	0,76	15,88	25,97	0,08	-	-	0,21	5,39	0,17
0,35%PdZ/AlZrNaHMM +HM	51,00	0,14	0,73	16,24	25,81	0,13	-	-	0,21	5,40	0,35

Рентгенофазовый анализ

На дифрактограммах присутствуют рефлексы, подтверждающие наличие монтмориллонита и мусковита (4,45; 2,54; 1,5 и 3,2), а также морденита (рефлексы 13,3;10,1; 8,98; 3,95) в образцах, модифицированных морденитом (рисунок 3.39).



а



б

а – 0,35%PdZ/AlZrNaHMM+HM, б – 0,35%PdZ/AlZrNaHMM

Рисунок 3.39 - Дифрактограммы PdZ-катализаторов нанесённые на пилларированный монтмориллонит в Na-форме. Ось абсцисс - угол 2θ , град, ось ординат - относительная интенсивность

Исследование текстурных характеристик катализаторов

Методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота были определены текстурные характеристики Pd-катализаторов на основе золей, нанесённых на Al-Zr-пилларированный монтмориллонит в Na-форме. Пилларирование Al-Zr и нанесение Pd-золя снижает удельную поверхность образцов до 170,1 и 164,4 м²/г по сравнению с поверхностью NaHMM. Общий объем пор составляет 0,178 см³/г для 0,35% PdZ и 0,193 см³/г для 0,1% PdZ. Расчет распределения пор по размерам показал, что при уменьшении содержания Pd от 0,35% до 0,1% количество микропор растёт от 38,3 до 40,0%, содержание мезопор снижается незначительно (таблица 3.30).

Введение морденита приводит к росту удельной поверхности палладиевых катализаторов из золей и к перераспределению пор по размерам по сравнению с PdZ-катализаторами, нанесёнными на AlZrNaHMM, без цеолита. Удельная поверхность морденитсодержащих Pd-катализаторов растёт на 27,7 и 38,1% при содержании палладия 0,35% и 0,1%, соответственно. Количество мезопор в 0,35% PdZ/AlZrNaHMM с введением морденита снижается на ~10%, а микропор растёт, в то время как в 0,1% Pd-катализаторе количество мезопор и микропор практически не изменяется.

Таблица 3.30 - Удельная поверхность, эффективный объем пор и их распределение для PdZ/AlZrNaHMM-катализаторов

Образец	S, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	R, Å	Относительное количество, %	
				Микропоры, (0-20Å)	Мезопоры, (20-80Å)
NaMM	48,2	0,478	12,0-60,0	17,0	83,0
NaHMM	245,1	0,468	15,0-80,0	12,9	87,1
0,35%PdZ/AlZrNaHMM	170,1	0,178	10,0-70,0	38,3	60,0
0,1%PdZ/AlZr NaHMM	164,4	0,193	10,0-70,0	40,0	59,9
0,35%PdZ/AlZrNaHMM+HM	197,8	0,190	10,0-70,0	45,5	54,3
0,1%PdZ/AlZrNaHMM+HM	202,5	0,207	10,0-70,0	38,8	61,2

Изменение текстурных характеристик влияет на выход продуктов изомеризации. На рисунке 3.40 показана зависимость выхода моно- и дизамещенных изогексанов от количества мезопор.

Как видно из рисунка 3.40 близкое количество мезопор наблюдается на катализаторах 0,1%PdZ/AlZrNaHMM; 0,35%PdZ/AlZrNaHMM и 0,35%PdZ/AlZrNaHMM+HM, равное 59,9; 60,0 и 61,2% соответственно. На данных катализаторах наблюдается максимальный выход моно- и дизамещенных изогексанов. Несмотря на более низкое содержание мезопор на 0,35% PdZ/AlZrNaHMM+HM сохраняется достаточно высокий выход изогексанов, равный 43,9%. Среди изученных катализаторов самый высокий выход изогексанов был получен на 0,35% PdZ, равный 47,0%, что вероятно обусловлено кислотными свойствами катализатора.

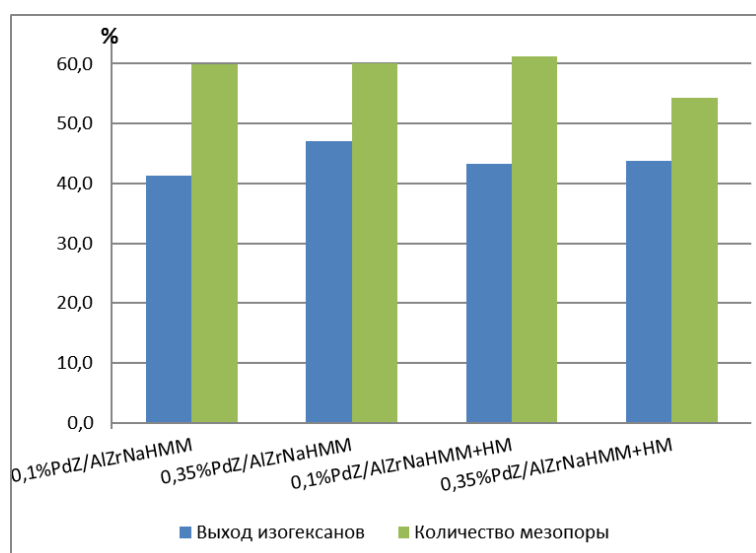
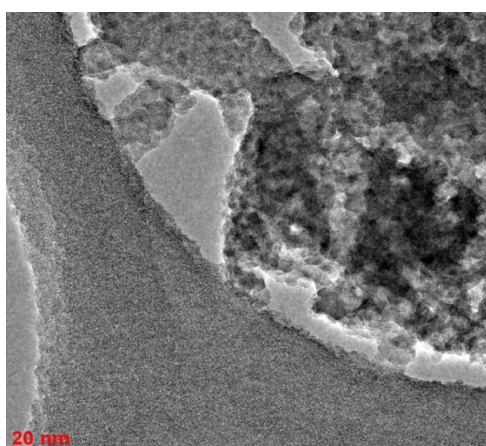


Рисунок 3.40 – Влияние количества мезопор, на выход моно- и дизамещенных изогексанов

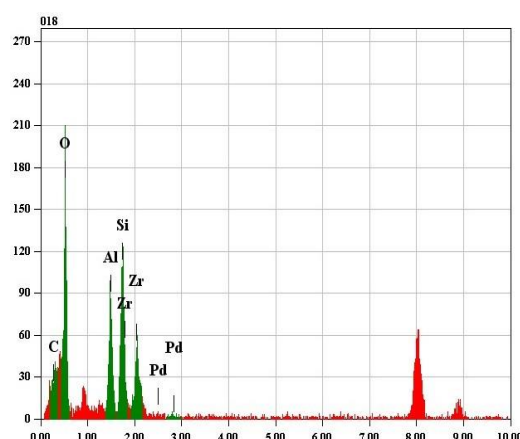
Исследование катализаторов AlZrNaHMM методом электронной микроскопии

Изомеризирующая активность бифункциональных катализаторов определяется также дисперсностью и количеством металла на носителе, который обеспечивает гидродегидрирующую функцию катализатора.

Дисперсность частиц палладия, полученных при нанесении на пилларированный AlZrNaHMM, была определена на электронном просвечивающем микроскопе высокого разрешения (рисунок 3.41). Наночастицы Pd равномерно распределены по поверхности носителя. Размер частиц палладия при нанесении на носитель сохраняется примерно таким же, как и в исходном золе (3,5-5,0 нм).



а



б

а-просвечивающая микроскопия (увеличение 500000), б-сканирующий режим
Рисунок 3.41 - Снимок ПЭМВР катализатора Pd-золь/AlZrNaHMM+HM

Параллельно были проведены исследования в сканирующем режиме с приставкой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (EDX analyzer), где было подтверждено содержание Pd, Al и Zr.

3.4.4 Изомеризация н-гексана на катализаторах PdZ/AlZrNaHMM с содержанием палладия 0,1-0,35%

Эффективность полученных катализаторов, оценивали в реакции изомеризации по конверсии н-гексана и выходу C₆-изомеров (2,2-диметилбутана и 2-метилпентана). Результаты изомеризации н-гексана на изученных Pd-катализаторах при температурах 250-400°C приведены в таблице 3.31.

Максимальная конверсия н-гексана найдена на 0,35% PdZ-катализаторе при 400°C, которая составляет 59,5%, на 0,1% Pd-катализаторе при 400°C конверсия н-гексана снижается до 45,5%. Введение морденита в состав PdZ/AlZrNaHMM вызывает незначительное снижение активности. Так, на 0,35% PdZ/AlZrNaHMM+HM катализаторе максимальный выход изогексанов, составляет 43,8%, в то время как на бесцеолитном катализаторе выход изогексанов более высокий и составляет 47,0%.

Следует отметить, что снижение выхода изогексанов на морденитсодержащих катализаторах происходит в основном за счёт дизамещенных изомеров, что связано с уменьшением количества мезопор. Селективность по C₆₊ изомерам на катализаторах с различным содержанием Pd, а также модифицированных морденитом, остаётся достаточно высокой 91,7-98,7%.

Таблица 3.31 –Зависимость активности, селективности и выхода продуктов изомеризации н-гексана от температуры и модифицирования морденитом на 0,1 и 0,35% PdZ/AlZrNaHMM- катализаторах

Кат-р	Т, °С	α, %	Sc ₆ , %	Sc ₆₊ , %	Выход продуктов реакции, мас. %					
					{C ₁ -C ₄ }	i-Б	2МБ	2,2ДМБ	2МП	Сумма C ₇
0,35% PdZ	250	6,8	63,8	97,6	-	-	0,16	2,4	1,9	2,3
	300	32,8	79,9	96,9	-	-	1,03	15,4	10,8	5,5
	350	48,6	87,1	97,1	0,08	0,14	1,19	23,0	19,3	4,9
	400	59,5	79,0	91,7	0,37	0,82	3,78	26,3	20,7	7,5
0,1% PdZ	250	9,0	73,4	96,2	-	0,12	0,22	3,9	2,6	2,0
	300	32,5	88,5	97,5	-	0,41	0,39	16,5	12,2	2,9
	350	47,1	87,4	95,4	-	0,43	1,73	22,2	19,0	3,8
	400	45,5	82,6	95,3	0,22	0,48	1,43	20,1	17,5	5,8
0,35% PdZ+ HM	250	9,4	78,9	98,0	-	-	0,19	4,6	2,9	1,8
	300	36,1	90,7	97,5	0,20	0,21	0,49	18,7	14,0	2,5
	350	47,3	91,1	97,3	0,13	0,39	0,76	24,0	18,9	2,9
	400	52,6	83,4	97,8	0,06	0,36	0,72	24,3	19,6	7,6
0,1% PdZ+ HM	250	9,8	76,9	97,9	-	0,06	0,14	4,4	3,1	2,0
	300	39,2	93,1	98,7	0,03	0,17	0,33	20,0	16,5	2,2
	350	48,1	89,9	96,7	0,18	0,65	0,77	23,8	19,4	3,3
	400	46,4	82,7	96,4	0,37	0,54	0,75	20,6	17,8	6,4

Примечание: C₆: 2 МП – 2-Метилпентан; 2,2 ДМБ – 2,2-Диметилбутан.
C₇: 2,2 ДМП – 2,2-Диметилпентан; 2,4 ДМП – 2,4-Диметилпентан; 2,2,3ТМБ – 2,2,3-Триметилбутан; 3,3ДМП - 3,3-Диметилпентан; 2МГ - 2-Метилгексан; 3МГ – 3-Метилгексан; 3ЭП – 3-Этилпентан.

Расчётным методом был найден прирост октанового числа, исходя из результатов хроматографического анализа продуктов изомеризации н-гексана по выходу моно и ди-замещённых изогексанов (рисунок 3.42).

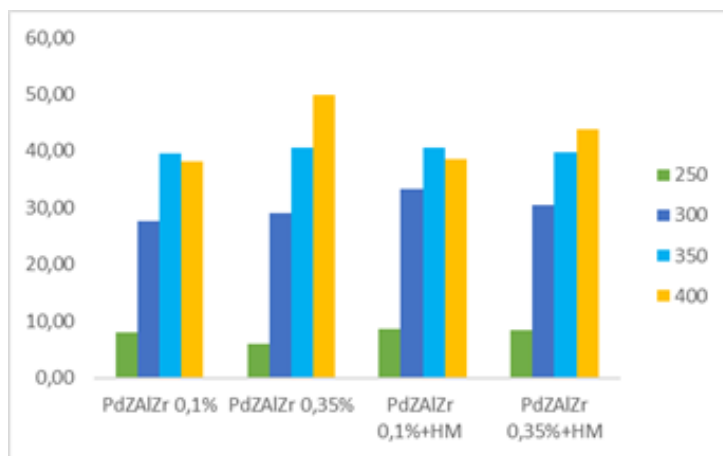


Рисунок 3.42 – Прирост октанового числа при изомеризации н-гексана на PdZ/AlZrNaHMM-катализаторах в зависимости от температуры процесса

Максимальный прирост октанового числа наблюдается при изомеризации н-гексана на 0,35%PdZ/AlZrNaHMM - катализаторе при 400°C и составляет 49.9 пунктов.

Было проведено сопоставление каталитической активности синтезированных катализаторов. Сравнение активности Pd-золей, нанесённых на активированный MM в Ca- и Na-формах показывает, что более высокую конверсию и больший выход изомеров найден на PdZ- катализаторах, нанесённых на CaHMM. Максимальная конверсия н-гексана на 0,35%PdZ/CaHMM составила 55,6%, выход изогексанов 43,6%. При добавлении морденита конверсия н-гексана снижается до 45,6% на катализаторе 0,35% Pd-золь/CaHMM+HM. Выход изогексанов 42,2%, дизамещённых 7,8%.

Палладиевый золь, нанесённый на активированный монтмориллонит в Na-форме, показал максимальную конверсию н-гексана, равную 52,6%, выход изо-С₆ равен 44,9%, а изо-С₇ – 5,9%. Найдена корреляция между активностью и количеством мезопор.

При переходе к катализаторам из золой палладия, но нанесённых на AlZr-пилларированный MM, наблюдаются отличающиеся закономерности. Наиболее высокую активность в реакции изомеризации н-гексана, показал катализатор 0,35% Pd-золь/AlZrNaHMM. Максимальная конверсия составила 59,5%, выход С₆-изомеров – 47,0%, изо-С₇ – 7,5%. Модифицирование морденитом снижает изомеризующую активность катализаторов на основе AlZrNaHMM.

Катализатор такого же состава, но на основе AlZrCaHMM, имеет более низкую конверсию (56,8%) и выход изо-С₆, равный 45,0%. Модифицирование морденитом также снижает выход изогексанов при температурах 350 и 400°C.

Сопоставление результатов по изомеризующей активности катализаторов

из PdCl_2 и из Pd - золь показало, что по конверсии н-гексана и выходу изомеров более высокие результаты были получены на катализаторах из золь палладия. 0,35% Pd – золь, нанесённый на пилларированный алюминий –цирконием монтмориллонит в Na- форме, без добавления морденита является наиболее активным в процессе изомеризации н-гексана (рисунок 3.43).

По уменьшению выходов изогексанов изученные катализаторы можно расположить в следующий ряд: 0,35% $\text{PdZ}/\text{AlZrNaHMM}$ (47%)> 0,35% $\text{PdCl}_2/\text{CaHMM}+\text{HM}$ (46,4%)>0,35% $\text{PdCl}_2/\text{NaHMM}$ (46,2%)>0,35% $\text{PdCl}_2/\text{AlZrNaHMM}$ (46%)>0,35% $\text{PdCl}_2/\text{AlZrCaHMM}$ (45,8%)>0,35% $\text{PdZ}/\text{AlZrCaHMM}$ (45%)>0,35% PdZ/NaHMM (44,9%)>0,35% PdZ/CaHMM (43,6%). Анализ полученных данных свидетельствует о том, что наиболее высокую активность проявляет образец катализатора на основе золя Pd , нанесённый на пилларированный MM.

Необходимо отметить, что Pd -катализаторы, нанесённые на пилларированный монтмориллонит, обладают высокой стабильностью в процессе изомеризации н-гексана. Так, ранее проведённые исследования катализаторов на стабильность показали, что конверсия н-гексана уменьшается в процессе 30 часовых испытаний на 10% в течении первых 10 часов, затем выходит на плато, при этом селективность по изомерам растёт с 91,4 до 95,7%. Испытания на стабильность проводились при $T=400^\circ\text{C}$. Следует отметить, что катализатор даже при такой температуре проявлял высокую селективность, что говорит о температурной стабильности пилларированных катализаторов [161].

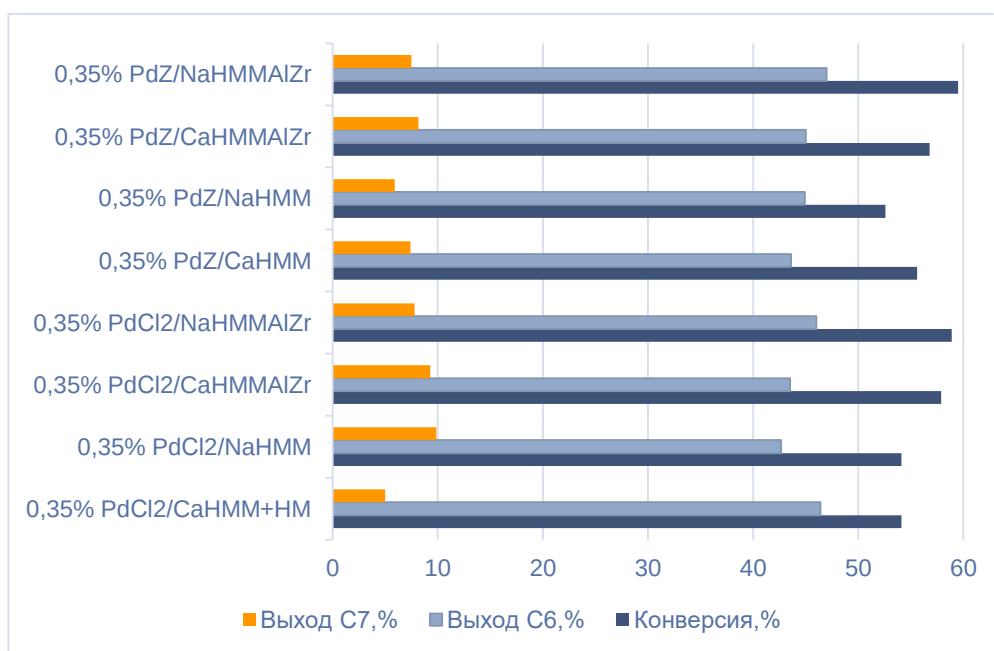


Рисунок 3.43 – Конверсия, выход C_6 и C_7 изомеров наиболее эффективных катализаторов

Небольшое снижение первоначальной активности и установление стационарной активности может быть вызвано изменениями активных центров катализатора под действием реакционной среды, что наблюдается практически

для всех действующих катализаторов.

Исследование элементного состава образца после эксперимента, показало незначительное снижение содержания Pd, что говорит о частичном взаимодействии металла с поверхностью и о возможном вымывании слабо связанной активной фазы. Результаты элементного анализа катализаторов после проведения серии опытов по изомеризации н-гексана при 250,300,350 и 400⁰С приведены в таблице 3.32. Данные по элементному составу изученных катализаторов до испытаний приведены в таблицах 3.1; 3.5; 3.9; 3.29.

Таблица 3.32– Элементный состав отработанных катализаторов

Образец	Содержание основных компонентов, %										
	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ti	Fe	Zr	Pd
0,35%Pd/ CaHMM+HM	42,14	-	1,48	16,38	37,55	-	-	0,13	1,58	-	0,36
0,35%Pd/ NaHMM+HM	43,4	-	1,83	17,34	36,55	-	-	0,06	0,54	-	0,16
0,1%PdZ/ AlZrCaHMM +HM	40,87	-	0,81	16,48	30,06	-	0,1	0,33	1,0	10,5	0,23
0,35%PdZ/ AlZrNaHMM	43,09	-	0,95	17,26	30,07	0,09	0,11	0,23	0,74	7,54	0,33

Отработанные катализаторы также были исследованы методом ПЭМ. Незначительное количество агрегатов частиц Pd можно видеть на рисунке 3.44(а), что может быть обусловлено также влиянием реакционной среды. Микродифракционная картина представлена набором слабых диффузионных колец, которые соответствуют Pd⁰(JCPDS,5-681). Кроме того, найдены рефлексы, соответствующие Al₃Zr (JCPDS, 2-1093).



а



б

(а) 0,35%Pd/AlZrNaHMM, (б) 0,35%PdZ/AlZrNaHMM

Рисунок 3.44 - Снимки ПЭМ отработанных катализаторов (увеличение 50000)

На рисунке 3.44 (б) показан участок носителя с небольшим скоплением мелких плотных частиц Pd, размером 4-5 нм и агрегаты из этих частиц размером до 10-15 нм.

Таким образом можно сделать вывод, что незначительное снижение каталитической активности в начальный период испытаний может быть обусловлено влиянием реакционной среды на состояние активных центров бифункциональных катализаторов изомеризации *n*-алканов.

3.4.5 Изомеризация легкой фракции прямогонного бензина на 0,35%PdZ/AlZrNaНММ катализаторе

Так как максимальная активность в реакции изомеризации *n*-гексана наблюдалась на 0,35% Pd-золь/AlZrNaНММ катализаторе, данный катализатор был испытан в процессе изомеризации лёгкой фракции прямогонного бензина (н.к.-70°C). В качестве сырья была использована лёгкая фракция прямогонного бензина ТОО «Павлодарский нефтехимический завод». Исследования проводили в проточном реакторе, при атмосферном давлении и температурах 250, 300, 350 и 400°C, постоянной скорости подачи сырья, равной 2,5 мл/час. Объём катализатора варьировали 2,5; 5,0; 7,5 мл, что соответствует объёмной скорости 2,0; 1,0; 0,66 час⁻¹. В таблице 3.32 приведены данные группового углеводородного состава продуктов изомеризации, а также значения октанового числа, исходного бензина и бензина после изомеризации.

Лёгкая фракция прямогонного бензина (н.к.-70°C) по данным хроматографического анализа содержит C₃-C₁₅-углеводороды, которые по групповому составу состоят из 31,32 масс. % парафинов, 25,15 масс. % изопарафинов, 8,38 масс. % ароматических соединений, 29,89 масс. % нафтенов и 0,14 масс. % олефинов. Суммарное количество идентифицированных соединений в исходном лёгком бензине составляет 94,88%. Октановое число этой фракции, по моторному методу равно 57,2, а по исследовательскому 57,0 единиц.

Изомеризация лёгкой фракции прямогонного бензина на 0,35%PdZ/AlZrNaНММ -катализаторе при различных температурах приводит к существенному изменению состава бензина и повышению октановых чисел.

При объёме катализатора 2,5 мл, при 250°C количество изопарафинов выросло от 25,15 до 25,71 мас. %, октановое число повысилось на 2,1 единицы по моторному методу. Количество парафинов снизилось с 31,32 до 26,26 мас. %.

С уменьшением объёмной скорости подачи сырья (*V*_{кат.} = 5,0 мл) наблюдается рост октанового числа с повышением температуры (таблица 3.33). При 350°C прирост октанового числа составляет 25,6 (и.м.), при этом количество ароматических углеводородов снижается с 8,38 до 2,92%. Дальнейшее повышение температуры до 400°C приводит к росту количества ароматических углеводородов до 43,23% (таблица 3.33).

Снижение объёмной скорости 0,66 час⁻¹ (*V* = 7,5 мл) приводит к приросту октанового числа на 12,1 пунктов по исследовательскому методу, при температуре процесса *T* = 350°C, количество ароматических углеводородов растёт с 8,38 до 29,35% (таблица 3.34).

Таблица 3.33 - Групповой состав лёгкой фракции прямогонного исходного бензина и бензина после изомеризации на 0,35%PdZ/AlZrNaHMM -катализаторе, в масс. %, при температурах 250-400⁰С. V_{кат.} =2,5; 5,0 и 7,5 мл

Образец	Т, ⁰ С	парафины	изо парафины	ароматика	нафтенy	олефины	Октановое число	
							И.м	М.м
Исходный бензин	-	31,32	25,15	8,38	29,89	0,14	57,2	57,0
0,35%PdZ/NaHMMAlZr V _{кат.} =2,5 мл	250	26,26	25,71	11,22	35,17	0,23	57,8	59,1
0,35%PdZ/NaHMMAlZr V _{кат.} =5,0 мл	250	23,31	25,38	12,12	33,93	0,12	57,9	57,8
	300	25,44	24,20	0,97	15,88	22,51	49,7	48,8
	350	23,04	23,84	2,92	8,67	30,87	83,4	54,3
	400	18,39	7,66	43,23	7,70	5,03	70,8	63,5
0,35%PdZ/NaHMMAlZr V _{кат.} =7,5мл	300	24,06	24,65	26,81	23,96	0,14	67,4	66,3
	350	22,32	25,54	29,35	18,90	0, 10	69,3	65,8
	400	10,81	27,28	15,20	5,40	30,14	63,6	58,6

Испытания разработанного катализатора с загрузкой 50 мл были проведены в реакции изомеризации лёгкой фракции бензина при различных температурах. Из полученных результатов, представленных в таблица 3.34, можно видеть, что оптимальная температура крекинга легкой фракции бензина равна Т=350 °С. В этих условиях октановое число бензина крекинга по исследовательскому методу составляет 77,8 пунктов, а выход ароматических углеводородов равен 28,57%. При температуре крекинга 300°С октановое число бензина по и.м. равно 88,4, а количество ароматических углеводородов составляет 47,6%. С повышением температуры до 400⁰С увеличивается октановое число бензина, вероятно за счёт роста количества ароматических углеводородов до 70,9%, образующихся в реакции дегидроциклизации н-алканов. Реакция сопровождается значительным снижением количества парафинов- с 31,32% в исходной лёгкой фракции бензина до 6,8% в бензине крекинга при 400⁰С.

Таблица 3.34 - Результаты изомеризации лёгкой фракции бензина на 0,35%PdZ/AlZrNaHMM-катализаторе, в укрупнённом реакторе с объёмом катализатора 50 мл при варьировании температуры

Образец	Т, ⁰ С	парафины	изопарафины	ароматика	нафтенy	олефины	Октановое число	
							И.м	М.м
Исходный бензин	-	31,32	25,15	8,38	29,89	0,14	57,2	57,0
0,35%PdZ/AlZrNaHMM (V _{кат.} =50 мл)	250	24,52	29,98	20,52	9,21	13,94	74,8	64,8
	300	15,77	28,86	47,63	1,86	4,71	88,4	75,1
	350	21,55	36,03	28,57	7,74	5,34	77,8	66,6
	400	6,87	18,47	70,97	0,16	3,28	97,8	83,9

Таким образом, сопоставление активности катализаторов, приготовленных из водных растворов PdCl_2 , нанесённых на AlZr -пилларированный монтмориillonит в Ca - и Na -формах, показало, что наиболее высокую активность проявили 0,35%Pd-катализаторы, нанесённые на AlZrNaHMM и AlZrCaHMM . Максимальная конверсия н-гексана составила 58,9 и 57,9%, выход изо- C_6 -46,0 и 45,8% соответственно.

Катализаторы, приготовленные с нанесением Pd-золя, показали более высокую активность по сравнению с активностью катализаторов на основе PdCl_2 . Конверсия н-гексана на двух катализаторах на основе Pd –золей, нанесённых на пилларированные ММ в Na - и Ca -формах, составляет 59,5 и 56,8% с выходом изо- C_6 -47,0 и 45,0%, соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований были синтезированы новые Pd-катализаторы на основе активированного кислотой и пилларированного Al и Zr Таганского монтмориллонита (ММ) в Na и Ca – формах. Рядом физико-химических методов определены их элементный и фазовый составы, удельная поверхность и распределение пор по размерам, кислотность, а также дисперсность частиц палладия и состав частиц на поверхности носителя. Показано, что активация ММ кислотой даёт возможность снизить количество щелочных и щёлочноземельных металлов в ММ и, таким образом, стандартизировать состав ММ в различных обменных формах, а стадия пилларирования ММ способствует увеличению удельной поверхности, росту количества мезопор и повышению кислотности ММ. Введение морденита в состав катализатора способствует росту удельной поверхности, изменению пористой структуры и повышению их кислотности. Все образцы синтезированных катализаторов были испытаны в реакции изомеризации н-гексана при температурах 250-400⁰С и атмосферном давлении.

Известно, что нанодисперсные металланесённые катализаторы имеют уникальные свойства и путём варьирования размера частиц активного металла можно регулировать направление каталитического процесса и его скорость. В связи с этим, для приготовления катализаторов были использованы растворы PdCl₂ и Pd-золи. Дисперсность частиц палладия, полученных при нанесении на носители, была определена методом электронной просвечивающей микроскопии и электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения. Обнаружено, что размер частиц Pd из PdCl₂ и их распределение на поверхности носителя зависит от пористой структуры. Из представленных данных видно, что размер частиц Pd на активированном ММ колеблется в пределах от 5-10 до 15-20 нм и более независимо от обменной формы ММ. Введение морденита способствует разрушению агрегатов частиц металла и уменьшению их количества, а также более равномерному распределению частиц по поверхности носителя, однако размер самих частиц и их агрегатов меняется мало. При переходе к носителям на основе пилларированного AlZrCaHMM и AlZrNaHMM, благодаря формированию столбчатой структуры, меняется соотношение между микро- и мезопорами. С уменьшением количества микропор при переходе от Ca-формы к Na-форме на поверхности носителя видны плотные частицы размером 5-7 нм, а также большое количество более крупных и плотных концентрических скоплений частиц размером до 20-30 нм.

Отличающаяся картина наблюдается при нанесении наночастиц Pd из золь на различные носители на основе ММ. Можно отметить довольно равномерное распределение частиц по поверхности носителя. Размер частиц палладия при нанесении на носитель сохраняется примерно таким же (3,5-5,5 нм), как и в исходном золе.

Изомеризующая активность бифункциональных катализаторов зависит не только от текстурных характеристик катализаторов, но и определяется природой

и силой кислотных центров, формирующихся на поверхности металнанесённого катализатора. Кроме того, определённое влияние на активность оказывает состояние и дисперсность частиц активного металла, несущего гидродегидрирующую функцию в реакции изомеризации *n*-алканов. Сравнение результатов, полученных на Pd-катализаторах, нанесённых на активированный CaHMM и на CaHMM+HM из PdCl₂ и Pd-золя показывает, что наиболее высокий выход изомеров, начиная с C₄₊, найден на бесцеолитных Pd-катализаторах из золя Pd (рисунки 3.45 и 3.46). Максимальный выход C₄₊-изомеров в процессе изомеризации *n*-гексана, равный 55,33%, был получен на 0,35%PdZ/CaHMM. Из рисунка 3.45 видно, что модифицирование морденитом приводит к существенному росту выхода изомеров на катализаторе из PdCl₂, в то время как в случае катализатора из Pd-золя введение морденита значительно снижает выход C₄₊-изомеров.

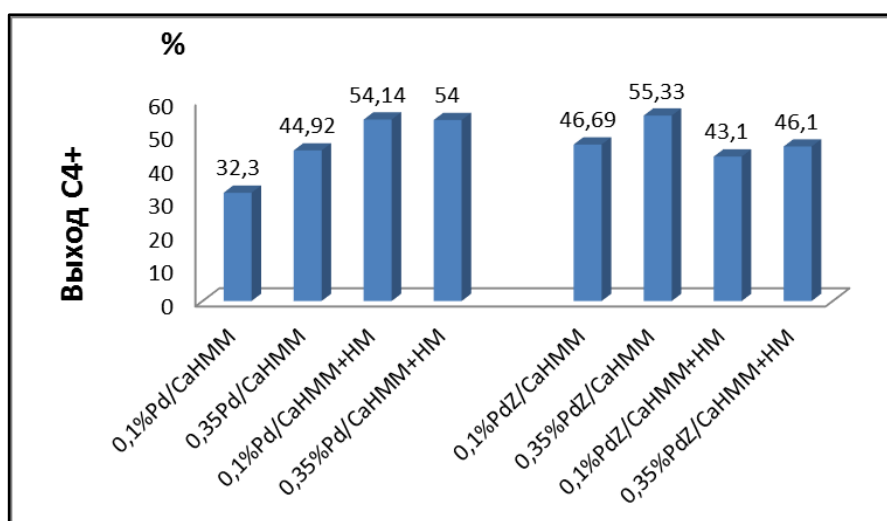


Рисунок 3.45 - Выход изо-C₄₊ на Pd/CaHMM и Pd/CaHMM+HM в зависимости от предшественника активного металла

Значительный рост выходов изо-C₄₊ наблюдается при переходе к бесцеолитным Pd/NaHMM-катализаторам, полученным из PdCl₂ (рисунок 3.46). Pd-катализаторы из Pd-золей на NaHMM имеют более высокую изомеризующую активность по сравнению с Pd/CaHMM только при модифицировании морденитом.

В этом случае выход изо-C₄₊ растёт от 49,73 до 50,45% с увеличением количества палладия в катализаторе от 0,1 до 0,35%. Максимальные выходы изомеров, равные 54,07 и 55,33%, были получены на 0,35% Pd/NaHMM и 0,35% PdZ/CaHMM соответственно.

Отличающиеся закономерности были получены на Pd-катализаторах, нанесённых на AlZr-пилларированный CaHMM и NaHMM (рисунки 3.47 и 3.48). Выходы изо-C₄₊ на всех катализаторах, полученных из PdCl₂ и нанесённых на пилларированный монтмориллонит, довольно высокие и мало различаются между собой: 54,0-57,5%. При переходе к катализаторам на основе золей выходы изомеров незначительно снижаются, но максимальные величины выходов

изомеров близки к найденным на катализаторах из PdCl_2 . Так, максимальное количество изомеров, равное 57,5%, найдено на 0,35%Pd/AlZrCaHMM, а на 0,35% PdZ/AlZrCaHMM+HM количество образующихся изомеров составляет 57,3%.

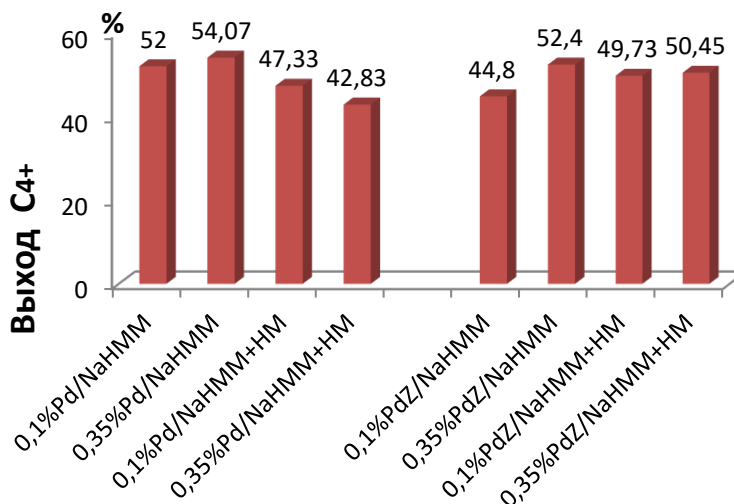


Рисунок 3.46 - Выход изо- C_{4+} на Pd/NaHMM и Pd/NaHMM+HM в зависимости от предшественника активного металла

Анализ результатов, полученных на Pd/AlZrNaHMM-катализаторах, показывает, что эта серия катализаторов показывает наиболее высокую изомеризующую активность, причём добавки морденита снижают выход изомеров независимо от предшественника активного металла для 0,35% Pd-катализаторов (рисунок 3.48).

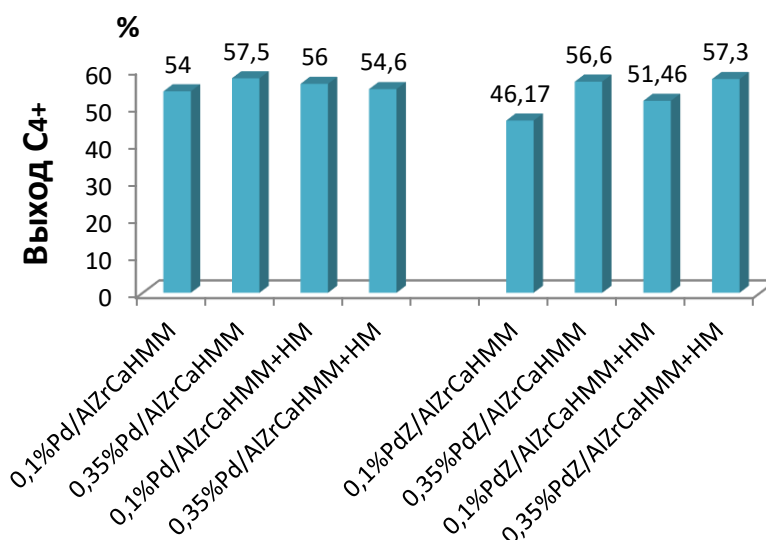


Рисунок 3.47 - Выход изо- C_{4+} на Pd/AlZrCaHMM и Pd/AlZrCaHMM+HM в зависимости от предшественника активного металла

Максимальный выход изомеров был получен на бесцеолитном 0,35% PdZ/AlZrNaHMM-катализаторе, который составил 59,13%, а введение морденита снижает выход изомеров до 52,54%. Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показано, что размеры частиц палладия из золя сохраняются на носителе и составляют 3,5-5,0 нм (рисунок 3.42).

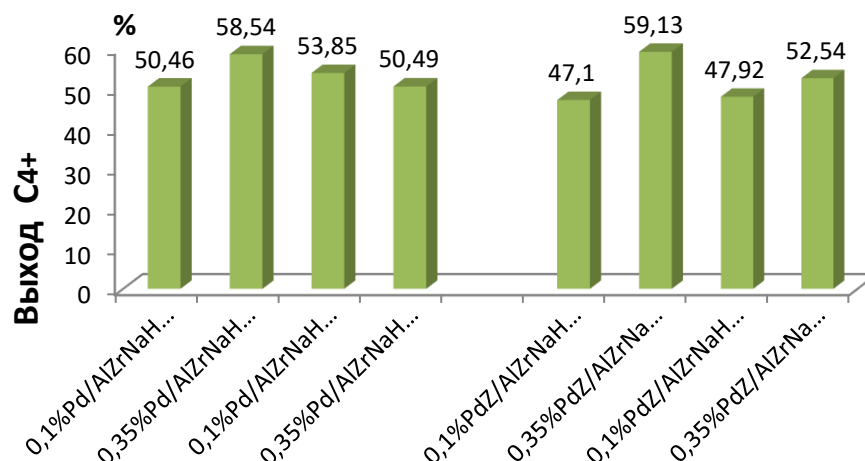


Рисунок 3.48 - Выход изо-C₄₊ на Pd/AlZrNaHMM и Pd/AlZrNaHMM+HM в зависимости от предшественника активного металла

Ранее было показано, что при нанесении Pd из водного раствора PdCl₂ на пилларированный MM методом пропитки формируются наноразмерные металлические катализаторы благодаря мезопористости пилларированного MM. В связи с этим из рисунков 3.48 и 3.49 видно, что изомеризующая активность катализаторов из PdCl₂ и из Pd-золей значительно выше и мало различается между двумя типами катализаторов, так как двумя методами были синтезированы нанодисперсные катализаторы с близкими размерами частиц Pd.

В таблице 3.35 представлены результаты изомеризации н-гексана на лучших составах нанодисперсных Pd-катализаторов, нанесённых на пилларированный MM, а также текстурные и кислотные свойства оптимальных составов катализаторов.

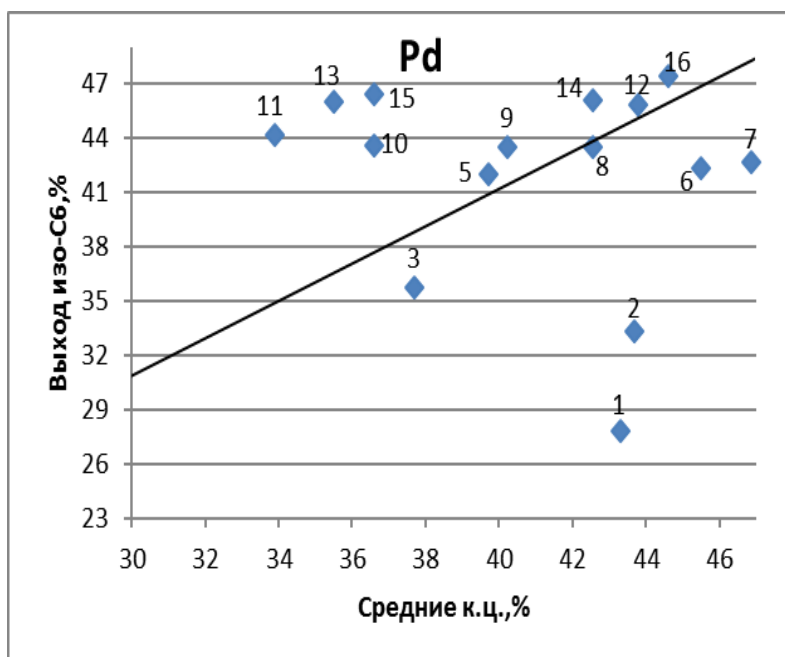
Таблица 3.35 – Текстурные, кислотные характеристики и активность Pd-катализаторов из PdCl₂ и Pd-золей на AlZr NaHMM и AlZr CaHMM

Катализатор	T, °C	α, %	S _{C4+} , %	S _{C6+} , %	Изо C ₆	2,2Д МБ	Σ к.ц	S, м ² /г	Количество пор, %	
									Микропоры (0-20Å)	Мезопоры (20-80Å)
0,35%PdZ/AlZrNaHMM	400	59,5	99,3	91,7	47,0	26,3	-	170,1	38,3	60,0
0,35%Pd/ AlZr NaHMM	400	58,9	99,8	91,3	46,0	26,0	133,5	181,8	22,6	77,3
0,35%PdZ/AlZrCaHMM	400	56,8	99,8	93,6	45,0	25,2	182,9	196,1	35,8	64,2
0,35%Pd/ AlZr CaHMM	400	57,9	99,3	91,2	45,8	22,7	249,3	167,6	46,2	53,8

Наибольший выход C_4 -изомеров и изогексанов был получен на Pd-катализаторе из золя, нанесённом на пилларированном ММ в Na-форме. Катализаторы на основе золь Pd характеризуются более высоким выходом диметилзамещенных изомеров н-гексана (2,2-ДМБ) по сравнению с результатами на Pd-катализаторах из $PdCl_2$.

Наиболее эффективный катализатор, 0,35% PdZ/AlZrNaHMM, был испытан в реакции изомеризации лёгкой фракции прямогонного бензина (н.к.-70°C) с укрупнённым объёмом катализатора (50 мл), прирост о.ч. (и.м.) на котором в оптимальных условиях составил 20,6 единиц (таблица 3.34).

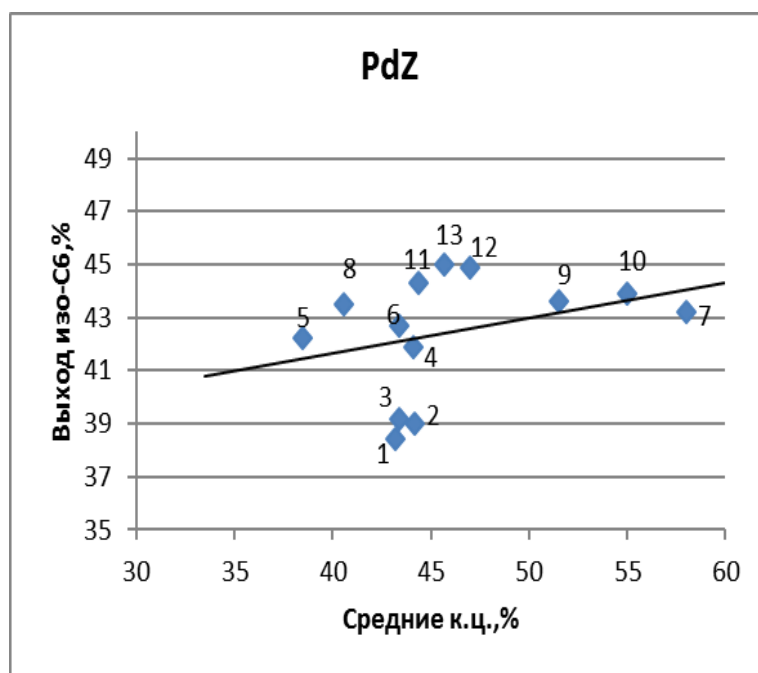
На основании построения зависимости выхода изогексанов от количества кислотных центров средней силы для Pd-катализаторов из $PdCl_2$ на различных носителях на основе ММ (рисунок 3.49) можно сделать вывод о прямо пропорциональном росте изомеризирующей активности изученных катализаторов с увеличением количества к.ц. средней силы.



- 1) 0,1%Pd/CaHMM; 2) 0,35%Pd/CaHMM; 3) 0,35%Pd/NaHMM+HM; 4) 0,1%Pd/AlZrNaHMM; 5) 0,1%Pd/NaHMM+HM; 6) 0,1%Pd/AlZrCaHMM; 7) 0,35%Pd/NaHMM; 8) 0,35%Pd/AlZrCaHMM; 9) 0,35%Pd/AlZrCaHMM+HM; 10) 0,1%Pd/AlZrNaHMM+HM; 11) 0,35%Pd/AlZrNaHMM+HM; 12) 0,1%Pd/CaHMM+HM; 13) 0,35%Pd/AlZrNaHMM; 14) 0,1%Pd/NaHMM; 15) 0,35%Pd/CaHMM+HM; 16) 0,1%Pd/AlZrCaHMM+HM.

Рисунок 3.49- Выход изо-С₆ в зависимости от количества к.ц. средней силы в Pd-катализаторах из $PdCl_2$

Аналогичная закономерность найдена и для всех изученных катализаторов, полученных из Pd-золь, нанесённых на активированные и пилларированные ММ в Ca- и Na-формах (рисунок 3.50).



- 1) 0,1%PdZ/AlZrCaHMM; 2) 0,1%PdZ/CaHMM+HM; 3) 0,1%PdZ/NaHMM;
 4) 0,1%PdZ/CaHMM; 5) 0,1%PdZ/AlZrNaHMM; 6) 0,1%PdZ/NaHMM+HM;
 7) 0,35%PdZ/CaHMM+HM; 8) 0,35%PdZ/AlZrCaHMM+HM;
 9) 0,1%PdZ/AlZrNaHMM+HM; 10) 0,1%PdZ/AlZrCaHMM+HM;
 11) 0,35%PdZ/CaHMM; 12) 0,35%PdZ/AlZrNaHMM+HM;
 13) 0,35%PdZ/NaHMM+HM; 14) 0,35%PdZ/NaHMM;
 15) 0,35%PdZ/AlZrCaHMM; 16) 0,35%PdZ/AlZrNaHMM

Рисунок 3.50 - Выход изо-С₆ в зависимости от количества к.ц. средней силы в Pd-катализаторах из Pd-золей

Разработаны оптимальные составы нанодисперсных Pd-катализаторов, нанесённых на AlZr-пилларированный ММ в Na-форме, которые характеризуются высокой изомеризирующей активностью с образованием из н-гексана 46,0-47,0% моно- и диметилзамещенных изогексанов (в том числе 26,0-26,3% 2,2ДМБ) и следовых количеств продуктов гидрокрекинга. Эти катализаторы могут быть рекомендованы для практического использования в процессе изомеризации лёгкой нефти с целью замены цеолитсодержащих катализаторов. Составы оптимальных катализаторов изомеризации н-гексана защищены 2 патентами на полезную модель [9,10].

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы новые Pd-катализаторы на основе активированного и AlZr-пилларированного Таганского монтмориллонита (ММ) в Na и Ca- формах с использованием растворов PdCl_2 и Pd-золей, полученных путём разложения полиоксомолибдатов палладия, определены их фазовый и элементный составы, текстурные и кислотные характеристики, а также дисперсность частиц палладия и состав частиц на поверхности носителя.

2. Показано, что активация ММ кислотой даёт возможность снизить количество щелочных и щёлочноземельных металлов в ММ и, таким образом, стандартизировать состав ММ в различных обменных формах, а стадия пилларирования ММ способствует увеличению удельной поверхности, росту количества мезопор и повышению кислотности ММ. Введение морденита в состав катализатора способствует росту удельной поверхности, изменению пористой структуры и повышению их кислотности.

3. Показано, что изученные Pd-катализаторы характеризуются преобладанием кислотных центров средней силы и мезопористой структурой, что обеспечивает их высокую изомеризующую активность.

4. Размер частиц Pd на активированном ММ колеблется в пределах от 5-10 нм до 15-20 нм и более независимо от обменной формы ММ. Введение морденита способствует разрушению агрегатов частиц металла и уменьшению их количества, а также более равномерному распределению частиц по поверхности носителя, однако размер самих частиц и их агрегатов меняется мало. Показано, что размер частиц палладия в золях сохраняется при нанесении их на носитель.

5. Найдена корреляция между изомеризующей активностью и количеством средних кислотных центров на Pd-катализаторах из растворов PdCl_2 и из Pd-золей, нанесённых на различные носители на основе активированного и AlZr-пилларированного ММ в Ca- и Na- формах.

6. Проведены испытания 0,35% PdZ/AlZrNaHMM-катализатора в реакторе с объёмом катализатора 50 мл в процессе изомеризации лёгкой фракции прямогонного бензина (н.к.- 70°C) при варьировании температуры и объёмной скорости подачи сырья. Показано, что в оптимальных условиях проведения процесса прирост о.ч. (и.м.) составил 20,6 единиц в основном за счёт изомеризации н-алканов и их дегидроциклизации.

7. Разработаны оптимальные составы нанодисперсных Pd-катализаторов и условия проведения процесса изомеризации н-гексана, обеспечивающие максимальный выход диметилбутанов и суммарного количества моно- и диметилзамещенных C₆-изомеров, равные 26,0-26,3% и 46,0-47,0%, соответственно, с селективностью по C₄⁺ изомерам (98,3-98,8%) и следовых количеств продуктов гидрокрекинга. Эти катализаторы могут быть рекомендованы для практического использования в процессе изомеризации лёгкой нефти с целью замены цеолитсодержащих катализаторов. Составы оптимальных катализаторов защищены 2 патентами на полезную модель [9,10].

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Рудин М.Г. Переработка нефти в России. Состояние и перспективы //Нефтехимия. - 2007. - Т. 47, №4 - С.269-275.
- 2 Ершов Д.С., Хафизов А.Р., Мустафин И.А. Современное состояние и тенденции развития процесса каталитического крекинга //Фундаментальные исследования. – 2017. - №12(2). - С. 282-286.
- 3 Доронин В.П., Липин П.В., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Короткова Н.В., Горденко В.И. Перспективные разработки: катализаторы крекинга и добавки к ним //Катализ в промышленности. - 2014. - №5. - С. 82-87.
- 4 Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Дементьев К.И. Каталитический крекинг альтернативных видов сырья и их смесей с нефтяными фракциями на микросферических цеолитсодержащих катализаторах Сообщение 1 (обзор) //Нефтехимия. - 2013. - Т.53, №6. - С. 403-407.
- 5 Агабеков В. Е., Сеньков Г. М. Каталитическая изомеризация легких парафиновых углеводородов //Катализ в промышленности. - 2006. - №5 - С. 31 - 41.
- 6 Шакур А.Н., Федорова М.Л. Эффективность различных типов катализаторов и технологий изомеризации легких бензиновых фракций //Катализ в промышленности. - 2014. - №5. - С. 29 - 37.
- 7 Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов. - Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
- 8 Е.А. Ясакова, А. В. Ситдикова, А. Ф. Ахметов.Тенденции развития процесса изомеризации в России и за рубежом // Нефтегазовое дело. - 2010. -№1. –С. 153-161.
- 9 Пат.на полезную модель РК, Катализатор изомеризации н-гексана/ Закарина Н.А., Джумабаева Л.С., Акурпекова А.К.; заявитель и патентообладатель АО «ИТКЭ» им. Д. В. Сокольского. - KZ 2978 UI2018, заявл. 08.12.2017; опубл. 25.06.2018, Бюл. - №27 от 23.07.2018г.
- 10 Пат.на полезную модель РК, Нанодисперсный катализатор изомеризации н-гексана /Н.А. Закарина, Л.С. Джумабаева. заявитель и патентообладатель АО «ИТКЭ» им. Д. В. Сокольского. - KZ 3497 UI2018, опубл. 26.09.2018, Бюл. №48 от 21.12.2018г.
- 11 Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011. О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту: утв. решением Комиссии Таможенного союза от 18 октября 2011 года №826 //docs.cntd.ru
- 12 Яковенко О. В., Леденев С. М. Вариант совершенствования процесса изомеризации пентан-гексановой фракции//Альманах современной науки и образования. - 2011. № 5(48). - С. 70-71.
- 13 <https://www.anpz.kz> 13.05.2020.
- 14 <https://www.pnhz.kz>. 23.09.2020.
- 15 <http://www.petrokazakhstan.kz> 15.10.2020.
- 16 Бурсиан Н.Р. Технология изомеризации парафиновых. - Ленинград:

Химия. - 1985. - 192 с.

17 Зиннуров Р.Р., Зинуров Д.Р., Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Г. Скелетная изомеризация н-пентана и н-гексана при комнатной температуре в присутствии каталитических систем на основе галогенидов алюминия, обладающих суперкислотными свойствами // Вестник Казанского технологического университета. -2011.- № 8. –С. 51-59.

18 Жоров Ю. М. Изомеризация углеводородов. Химия и технология. - М.: Химия, 1983. – 304 с.

19 Ono, Y. A. Survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes//Catalysis today. - 2003. - Vol. 81. - P. 3-16.

20 Adeeva M. Alkane isomerization over sulfated zirconia and other solid acids //Top. Catal. - 1998. - Vol. 6. - P. 61-76.

21 Allain J.F., Magnoux P., Schulz Ph., Guisnet M. Hydroisomerization of n-hexane over platinum mazzite and catalysts kinetics and mechanism //Appl. Catal. A. - 1997. - Vol. 152. - P. 221-235.

22 Хаимова Т.Г., Мхитарова Д.А. Изомеризация как эффективный путь производства высокооктановых компонентов бензина //Информационно-аналитический обзор. М.: ЦНИИТЭнефтехим. - 2005. – С. 80.

23 Турукалов М. Полная изомеризация //Нефтегазовая вертикаль. - 2008. № 16. - С. 22-28.

24 Hidalgo J.M., Zbuzek M., Cerny R., Jisa P. Current uses and trends in catalytic isomerization, alkylation and etherification processes to improve gasoline quality//Central European Journal of Chemistry. - 2014. - Vol. 325. -№1. - P. 1-13.

25 Боруцкий П.Н. Об изомеризации алканов и аренов на цеолитах //Нефтехимия. - 2009. - Т. 49. -№ 2. - С. 197–200.

26 Cam L. L., Dao T. K.T., Nguyen T., Bui T. H., Dang T. N. Y., Hoang M. N., Ho M. N. Effect of carriers on physico-chemical properties and activity of Pd nano-catalyst in n-hexane isomerization//Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. - 2013. - Vol. 4. - № 4. - P.1-9.

27 Baerlocher Ch., McCusker L.B., Olson D.H. Atlas of Zeolite Structure Types// 6th ed., Elsevier, - Amsterdam, 2007. – P.404.

28 Database of Zeolite Structures. <http://www.iza-structure.org>. 15.08.2017.

29 Кузнецов П.Н., Кузнецова Л. И., Твердохлебов В.П., Санников А.Л. Сравнительный анализ эффективности катализаторов изомеризации н-алканов C₄-C₆ // Химическая технология. – 2005. – № 2. – С. 7-14.

30 Пат. 2171713 Российская Федерация, МПК С 07 С 5/27, В 01 J 23/40. Катализатор для изомеризации легких парафиновых углеводородов C₄ -C₆ / Шакун А. Н., Федорова М.Л.; заявитель и патентообладатель ОАО «НПП Нефтехим». – № 2000129216/04; заявл. 23.11.00; опубл.10.08.01, Бюлл. –№ 22. – 6 с.

31 Yadav G. D., Nair J. J. Sulfated zirconia and its modified versions as promising, catalysts for industrial processes //Microporous Mesoporous Mater. - 1999. - Vol. 33, № 1. - P. 1 - 48.

32 US Patent 3032599. Sulfate-treated zirconia-gel catalyst /Holm V. C. F.,

Bailey G. - 1962. -56p.

33 Katada N., Tsubaki T., Niwa M. Measurements of number and strength distribution of Bronsted and Lewis acid sites on sulfated zirconia by ammonia IRMS-TPD method //Applied Catalysis A: General. - 2008. - Vol. 340, №1. - P. 76–86.

34 Loveless B.T., Gyanani A. and Muggli D.S. Discrepancy between TPD- and FTIR-based measurements of Bronsted and Lewis acidity for sulfated zirconia //Applied Catalysis B: Environmental. - 2008. - Vol. 84, № 3 – 4. - P. 591–597.

35 Yu H., Fang H., Zhang H., Li B. and Deng F. Acidity of sulfated tin oxide and sulfated zirconia: A view from solid-state NMR spectroscopy//Catalysis Communications. - 2009. - Vol. 10, № 6. - P. 920–924.

36 Hino M., Arata K. Reactions of butane and isobutane catalysed by titanium oxide treated with sulphate ion. Solid superacid catalyst //Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. - 1979. № 24. - P. 1148.

37 Смоликов М.Д., Бикметова Л.И., Кирьянов Д.И., Затолокина Е.В., Казанцев К.В., Муромцев И.В., Белый А.С. Катализаторы изомеризации бензиновых фракций на основе сульфатированного диоксида циркония, нанесенного на γ - Al_2O_3 // Катализ в промышленности. - 2014. -№ 5. - С. 44 - 48.

38 Бикметова Л.И., Казанцев К.В., Затолокина Е.В., Дроздов В.А., Шилова А.В, Паукштис Е.А., Смоликов М.Д., Белый А.С. Исследование $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ систем, нанесённых на SiO_2 и Al_2O_3 в реакции изомеризации н-гексана //Химия в интересах устойчивого развития. - 2013. -№21. - С. 47 - 53.

39 Lei T., Xu J.S., Tang Y., Hua W.M., Gao Z. New solid superacid catalysts for *n*-butane isomerization: γ - Al_2O_3 or SiO_2 supported sulfated zirconia // Applied Catalysis A: General. - 2000. - Vol. 192. - P. 181-188.

40 Yamaguchi T., Morita T., Salama T.M., Tanabe K. Surface properties of ZrO_2 dispersed on SiO_2 // Catalysis Letters. - 1990. - Vol. 4. - P.1-6.

41 Huang Y.-Y., Zhao B.-Y., Xie Y.-C. Preparation of zirconia-based acid catalysts from zirconia aerogel of tetragonal phase // Applied Catalysis A: General. - 1998. - Vol.172. - P.327-331

42 Уржунцев Г.А., Ечевский Г.В. Высокоактивный катализатор изомеризации легких бензиновых фракций на основе сульфатированного оксида циркония //Катализ в промышленности. – 2018. - Т.18, №1. - С.60-66.

43 Xu B. Reduction of SO_4 -Ions in Sulfated Zirconia Catalysts //Journal of Catalysis. - 1997. - Vol. 167, № 1. - P. 224 - 233.

44 Ахметов С.А., Ишмияров М.Х., Веревкин А.П., Докучаев Е.С., Малышев Ю.М. Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа: учебное пособие /под ред. С.А. Ахметова. -М.: Химия, 2005. –736 с.

45 Боруцкий П.Н., Подклетнова Н.М. Каталитические процессы изомеризации и дегидрирования углеводородов для производства изокомпонентов бензинов //Катализ в промышленности. - 2003. - №2. - С.86-88.

46 Мановян А.К. Технологическая переработка природных энергоносителей. - М.: Химия, 2004. – 456 с.

47 Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов

- переработки нефти: учебное пособие для вузов. -Л.: Химия,- 1985. – 280 с.
- 48 Uddin F. Clays, nanoclays and montmorillonite minerals// Metal.Mater.Mineral. Trans. A. - 2008. - Vol. 39, №12. - P.2804-2814.
- 49 Грим Р.Е. Минералогия глин. -М.: Изд-во иностранной литературы. - 1956. - 457 с.
- 50 Brigatti M.F., Lagaly G. Structure and mineralogy of clay minerals: Handbook of Clay Science, Part A. – Amsterdam: Elsevier, - 2013. - Vol. 5 - P. 21-82.
- 51 Розенгарт М.И., Вьюнова Г.М., Исагулянц Г.В. Слоистые силикаты как катализаторы //Успехи химии. - 1988. - Т.57, Вып. 2. - С. 204-227.
- 52 Swartzen S.L., Matijevic E. Surface and Colloid of Clays // Chemical Reviews. - 1974. - Vol. 74. Вып. 3. - P. 385-400.
- 53 Везенцев А.И., Воловичева Н.А. Вещественный состав и сорбционные характеристики монтмориillonит содержащих глин //Сорбционные и хроматографические процессы. - 2007. - Т. 7, № 4. - С. 639-643.
- 54 Assifaoui A., Huault L., Maissiat C., Roullier-Gall C., Jeandet P., Hirschinger J., Raya J., Jaber M., Lambert J., Cayot P., Gougeon R. D. Structural studies of adsorbed protein (betalactoglobulin) on natural clay (montmorillonite) //RSC Adv. - 2014. - Vol. 4. - P. 61096-61103.
- 55 Арипов Э. А., Агзамходжаев А. А. Активные центры монтмориillonита и хемосорбция. - Ташкент: ФАН. - 1983. –164 с.
- 56 Shibata M., Matsushima R., Tomita Y., Maeda Y., Kobayashi K. Stabilization of natural anthocyanin by intercalation into montmorillonite// AppliedClayScience. - 2009. –Vol. 42, №3-4. - P. 519–523.
- 57 Бревнов П. Н. Нанокмпозиционные материалы на основе полиэтилена и монтмориillonита: синтез, структура, свойства: автореф.канд.хим.наук: 02.00.06. – Москва, 2008. – 24 с.
- 58 Финевич В.П., Аллерт Н.А., Карпова Т.Р, Дуплякин В.К. Композиционные материалы на основе кислотно-активированных монтмориillonитов //Рос. хим. ж. (Ж. Рос.хим. об-ва им. Д.И.Менделеева). - 2007. - Т. LI, №4. - С.69-73.
- 59 Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. -Киев: Наукова думка, 1975. – 352 с.
- 60 Murray H.H. Overview clay mineral applications //Appl. Clay Science. - 2000. -Vol.17, № 5-6. - P. 207-211.
- 61 Ходосова Н.А. Сорбция формальдегида и воды природными и термообработанными клиноптилолитом и монтмориillonитом // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2012. - Т.12, № 3. – С. 445-452.
- 62 Zamanizadeh H.R., Shishesaz Zaarei D. Investigation of the corrosion protection behavior of natural montmorillonite clay/bitumen nanocomposite coatings //Prog.Org.Coat. - 2015. - Vol. 78. - P. 256-260.
- 63 Grim R.E., Guven N. Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and uses // Developments in Sedimentology. New York: Elsevier, 1978. - Vol. 24. - 255 p.
- 64 Мерабешвили М.С. Бентонитовые глины. -Л.: Госгеолтехиздат, 1962. -128 с.

- 65 Куковский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. - Киев: Наукова думка, 1966. – 132с.
- 66 Bergaya Faiza, Gerhard Lagaly. Surface modification of clay minerals //Applied clay Science. - 2001. - № 19. - P.1-3.
- 67 Steudel A. Selection strategy and modification of layer silicates for technical application // Karlsruhe: Uninersitat Karlsruhe. - 2009. – P. 262.
- 68 Трофимова Ф.А., Лыгина Т.З., Наумкина Н.Н., Гревцев В.А., Пермяков Е.Н., Сучкова Г.Г., Аухадеев Ф.Л. Структурные изменения бентонитсодержащих глин в ходе их модифицирования //Сборник статей по материалам конференции «Структура и динамика молекулярных систем». – Яльчик, - 2006. - Ч.2.- С.301-305.
- 69 Болдырев В.В. Механохимия, и механическая активация твердых веществ//Успехи химии. - 2006. -№75(3). - С. 203-216.
- 70 Дудина С.Н. Повышение сорбционной активности глин электромагнитной активацией: автореф. на соискание ученой степени канд. техн. наук: 02.00.11. - Белгород: Белгор. гос. технол. ун-т.им. В.Г. Шухова, 2008. – 21с.
- 71 Пат. 2408422 Российская Федерация, МПК В01J20/12. Способ получения сорбента /Бельчинская Л.И., Битюцкая Л.А., Ходосова Н.А.; ГОУ ВПО "ВГЛТА". - №2009114648/05; заявл. 17.04.2009; опубл.10.01.2011, Бюл №1.
- 72 Захаров О.Н., Прокофьева В.Ю., Разговоров П.Б., Разина Ж.В. Формирование сорбента из модифицированной глины месторождения ивановской области//Известия высших учебных заведений. - 2009. - Т. 852, №2. - С.87-90.
- 73 Кузнецов В.Ю., Щебетковский В.И., Трусов А.Г. Основы очистки воды от радиокативных загрязнений. –М.: Атомиздат, - 1974. – 359с.
- 74 Грачек В.И., Шункевич А.А., Марципкеевич Р.В., Солдатов В.С. Хелатные сорбенты для очистки воды //Экология и промышленность России. - 2005.- № 1.- С.25-27.
- 75 Мухленов И.П. Технология катализаторов. –Л.: Химия, 1979. -328с.
- 76 Васильев, Н.Г., Овчаренко Ф.Д. Химия поверхности кислых форм природных слоистых силикатов //Успехи химии. - 1977. - Т.46, №8. - С.1488-1511.
- 77 Конькова Т.В., Алехина М.Б., Ахназарова С.Л., Михайличенко А.И. Оптимизация условий пилларирования монтмориллонитовых глин //Химическая технология. - 2014. - Т.15, №6. – С. 333-337.
- 78 Тимофеева М.Н., Ханхасаева С.Ц. Методы регулирования физико-химических и каталитических свойств слоистых алюмосиликатов //Кинетика и катализ. - 2009. Т.50, №1. С.63-71.
- 79 Yamanaka S., Brindley G.W. High surface area solids obtained by reaction of montmorillonite with zirconyl chloride //Clays and clay Minerals. -1979. - Vol.27. - P.119-124.
- 80 Mass N., Vansant E.F. Modification of the porosity of pillared clays by carbon deposition //J. of Porous Materials. - 1997. - Vol.4, № 1. - P.5-15.
- 81 Molina R., Moreno S., Viera-Coelho A., Jacobs P.A., Poncelet G.

Hydroisomerization-hydrocracking of decane over Al- and Ga-pillared clays //J. of Catalysis. - 1994. - Vol.148, №1. - P.304-314.

82 Trrobeta M., Busca G., Geatti A., Lenarda M., Storaro L., Ganzerla R., Piovrans L., Lopez A.J., Rodriguez M.A. and Castellon E.R. Solid acid catalysts from clays - evaluation of surface acidity of mono- and bi-pillared smectites by FT-IR spectroscopy measurements, NH₃-TPD and catalytic tests // Appl. Catal. A: General - 2000. -Vol.193, №. 1-2. - P .55-69.

83 Акурпекова А.К., Закарина Н.А., Волкова Л.Д. Pd-катализаторы на столбчатом алюминиевом монтмориллоните в изомеризации н-гексана // Тезисы докладов Российской школы-конференции молодых ученых по нефтехимии. Звенигород, - 2006. - С.25.

84 Zakarina N.A., Volkova L.D., Akurpekova A.K. Kornauhova N.A., Kim.O.K., Malimbaeva M.M. Removal of Fe,Ni,Cr,Zn ions from waste water by pillared clays on the base Kazakhstan deposits//Congress on Engineering and Technology. - Shanghai. -2011. - P. 787-792.

85 Закарина Н.А., Малимбаева М.М., Шаповалов А.А., Григорьев В.П. Изомеризация н-гексана на Pd – катализаторах, нанесенных на столбчатый Zr-монтмориллонит // Известия НАН РК. Сер.хим. - 2010. - № 1. - С. 407-411.

86 Moreno S. Al-pillared clays: from lab syntheses to pilot scale production. Characterization and catalytic properties //Appl. Catal. A: General. - 1997. -Vol.165, №. 1 - 2. - P.103-114.

87 Skoularikis N.D., Goughlin R.W., Kostapapas A. Catalytic performance of iron (III) and chromium (III) exchanged pillared clays //Appl. Catalys. - 1988. - Vol.39. - P.61-76.

88 Bakas T., Maukarika A. Papaefthymiou V. Redox treatment of Fe/Al pillared montmorillonite a Moessbauer Study //Clays and Clay Minerals. - 1994. Vol. 42. - P. 634-642.

89 Zhao D., Yang Y., Luo X. Synthesis and characterization of hydroxi – CrAl pillared clays //Zeolites. - 1995. – Vol. 15, №1. - P.58-66.

90 Barrault J., Bouchoule C., Echachoui K. etc. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over mixed (Al-Cu)-pillared clays //Appl. Catal. B: Enviromental. - 1998. - Vol.15, №3-4. - P.269-274.

91 Lenarda M., Ganzerla R., Storaro L., Enzo S., Zaroni R. Bifunctional catalysts from pillared clays: vapour phase conversion of propene to acetone catalysed by iron and ruthenium containing aluminum pillared bentonites //J. of Molecular Catalysis. -1994. - Vol.92, №.2. - P.201 - 215.

92 Kiricsi I., Molnar A., Palinko I., and Lazar K. Synthesis of iron-containing montmorillonite by various methods. Characterization of intercalants and the behaviour of the intercalated substances in acid-catalyzed reactions // Stud. Surf. Sci. Catal. - Amsterdam: Elsevier. - 1995. -Vol.94. - P.63-70.

93 Mishra T., Parida K. Transition metal oxide pillared clay: V. Synthesis, characterization and catalytic activity of iron and chromium mixed oxide pillared montmorillonite //Appl. Catal. A. - 1998. - Vol. 174, № 1 - 2. - P. 91-98.

94 Storaro L., Ganzerla R., Lenarda M., Zaroni R. Vapour phase deep

oxidation of chlorinated hydrocarbons catalyzed by pillared bentonites // J. of Molecular Catalysis. - 1995. - Vol.97, №3. - P. 139-143.

95 Occelli M.L. and Finseth D.H. Preparation and characterization of pillared hectorite catalysts //J. Catalysis. - 1986. -Vol.99, №2. - P.316-326.

96 Occelli M.L. New routes to the preparation of pillared montmorillonite catalyst. //J. of Molecular Catalysis. - 1986. -Vol.35. - P. 377-389.

97 Barrault J., Bouchoule C, Echachoui K., Frini-Srasra N., Trabelsi M., Bergaya F. Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed (Al-Cu) pillared clays //Appl. Catal. B: Environ. - 1998. -Vol.15, №.3-4. - P. 269-274.

98 Pinnavaia T.J., Tzou M.S., Landau S.D. New chromia pillared clay catalysts //J. Amer. Chem. Soc. - 1985. - Vol.107, №16. - P.4783-4785.

99 Barama S., Dupeyrat-Batit C., Capron M E., Bordes-Richard and O. BakhtiMohammedi. Author links open overlay panel. Catalytic properties of Rh, Ni, Pd and Ce supported on Al-picllared montmorillonites in dry reforming of methane// Catalysis Today. – 2009. T.141. - P.385-392.

100 Clearfield A. Preparation of pillared clays and their catalytic properties // In Advanced Catalysts and Nanostructured Materials Academic Press. - 1996. - P.345-394.

101 Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Жижаев А.М. Скоростной синтез наноструктурированного тетрагонального оксида циркония в механохимическом аппарате //Химия в интересах устойчивого развития. -2002. - №10. - С.135-141.

102 Marme F., Coudurier G., Vedrine J.C. Comparison of the acid properties of montmorillonites pillared with Zr and Al hydroxy macrocations // Science and Technology in Catal. -1998. - Vol.24. - P.171-178.

103 Issaadi R., Garin F. Catalytic behaviour of acid catalysts supported palladium: use of Al and Zr-pillared montmorillonite as supports Part II: kinetic study. Applied Catalysis A: General. – 2003. - T.243. - P.367–377

104 Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Акурпекова А.К., Комашко Л.В. Изомеризация н-гексана на Pt-, Pd- и Ni -катализаторах, нанесенных на столбчатый монтмориillonит //Нефтехимия. - 2008. - Т. 48, №3. - С.187-193.

105 Закарина Н.А., Малимбаева М.М., Акулова Г.В. Pt и Pd-катализаторы на Zr содержащем монтмориillonите в реакции изомеризации н-гексана // Школа конференция молодых ученыхпо проблемам переработки углеводородного сырья. Омск. - 2008. С.150-152.

106 Закарина Н.А., Аутанов А.М. Новые цеолит содержащие наноразмерные Pd-катализаторы гидроизомеризации н- алканов. // Известия НАН РК.Сер.хим. - 2006. - №1. – С. 41-44.

107 Попов Ю. В, Мохов В. М., Небыков Д. Н., Будко И. И. Наноразмерные частицы в катализе: получение и использование в реакциях гидрирования и восстановления //Известия Волг ГТУ - 2014. - № 1. - С. 5-44.

108 Ролдугин В. И. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях //Успехи химии. - 2004. - Т. 73, № 2. - С.123–156.

109 Ершов Б. Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные,

оптические и каталитические свойства //Российский хим. журнал. - 2002. - Т. 45, № 3. - С. 20–30.

110 Казаков М.О, Лавренов А.В, Бельская О.Б, Финевич В.П. Влияние природы металлического компонента на свойства бифункционального катализатора изомеризации алканов. //Конференция молодых ученых по нефтехимии к 100-летию со дня рождения проф. А.Ф Платэ. г. Звенигород. - 2006. - С.51.

111 Кубасов А.А. Почему катализатор ускоряет химические реакции //Соросовский образовательный журнал. - 2001. - Т.7, №11. - С.59–66.

112 Темкин, О.Н. Каталитическая химия //Соросовский образовательный журнал. - 1996. - №1. - С. 57–65.

113 Фостер Л. Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности. – М.: Техносфера. - 2008. – 352 с.

114 Бухараев А.А., Ученые Казани объединяют усилия для создания нанокатализаторов. <http://tatcenter.ru/news/a-buharaev> 02.04.2008.

115 Деликовский В.Я., Вугальтер Г.А. Физика квантовых низкоразмерных структур. – М.: Логос. - 2000. – 250 с.

116 Пармон В.Н. Термодинамический анализ влияния наночастиц активной фазы на адсорбционное равновесие и скорость гетерогенных каталитических процессов //ДАН. - 2007. - Т. 413, № 1. - С. 50 -53.

117 Лисицин А.С., Пармон В.Н, Дуплякин В.К., Лихолобов В.А. Современные проблемы и перспективы развития исследований в области нанесенных палладиевых катализаторов//Российский химический журнал. - 2006. - Т. 50, № 4. - С. 140-153.

118 Radziuk D., Mohwald H., Shchukin D. Ultrasonic Activation of Platinum Catalysts //J.Phys. Chem. C. - 2008. -№112. - P. 19257 - 19262.

119 Teranishi T., Hosoe M., Tanaka T., Miyake M. Size control of monodispersed Pt nanoparticles and their 2D organization by electrophoretic deposition //J. Phys. Chem. B. - 1999. - №103. (Is. 19). - P. 3818 – 3827.

120 Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: Издательство МГУ. - 2003. - 288 с.

121 Суздалев И.П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. - М.: КомКнига. - 2006. – 592 с.

122 Suryawanshi P.L., Gumfekar S.P., Kumar P. R., Kale B.B., Sonawane S.H. Synthesis of ultra-small platinum nanoparticle in a continuous flow microreactor //Colloid and Interface Science Communications. - 2016. №13. - P. 6 - 9.

123 Зенченко В.О., Получение и стабилизация наночастиц платиновых металлов методом синтеза в микрореакторах //Успехи современной науки. - 2016. - Т. 6, №11. - С. 187-192.

124 Ершов Б. Г., Соловов Р. Д., Абхалимов Е. В. Наночастицы палладия в водном растворе: получение, свойства и влияние их размера на каталитическую активность //Коллоидный журнал. - 2014. -Т. 76, № 5, - С. 601 – 606.

125 Boutonnet M., Kizling J., Stenius P. The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions //Colloids Surf. – 1982. – Vol. 5. - P. 209 - 225.

- 126 Noh J. H., Meijboom R. Dendrimer-templated Pd nanoparticles and Pd nanoparticles synthesized by reverse microemulsions as efficient nanocatalysts for the Heck reaction: A comparative study // *Journal of Colloid and Interface Science*. - 2014. - Vol. 415. - P. 57 - 69.
- 127 Bond G. C. Metal-catalysed reactions of hydrocarbons. –New York: Kluwer Academic. Plenum Publishers, 2005. – P. 657-666.
- 128 Bates A. J. et al. The hydrogenation of akladienes. Part IV. The reaction of buta-1, 3- diene with deuterium catalysed by rhodium, palladium, and platinum // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical and Theoretical*. - 1970. - C. 2435-2441.
- 129 Bond G. C., Wells P. B. The mechanism of the hydrogenation of unsaturated hydrocarbons on transition metal catalysts // *Advances in Catalysis*. - 1965. - T. 15. - C. 91-226.
- 130 Закарина Н.А., Закумбаева Г.Д. Высокодисперсные металлические катализаторы. - Алма-Ата: Наука, 1987. - 167 с.
- 131 Aiken J.D. III, Lin Y., Finke R.G. A Review of Modern Transition-Metal Nanoclusters: Their Synthesis, Characterization, and Applications in Catalysis // *J. Mol. Catal.* - 1999. - Vol. 145, № 1-2. - P. 1.
- 132 Aiken J.D.III, Finke R.G. Polyoxoanion- and Tetrabutylammonium-Stabilized, Near-Monodisperse, $40 \pm 6 \text{ \AA}$ Rh(0)_{~1500} to Rh(0)_{~3700} Nanoclusters: Synthesis, Characterization, and Hydrogenation Catalysis // *Chem. Mater.* – 1999. -Vol. 11, № 4. - P. 1035-1047. <https://doi.org/10.1021/cm980699w>. 13.03.1999.
- 133 Натансон Э.М. Коллоидные металлы. Киев: Изд. АН УССР. - 1959. – 348 с.
- 134 Натансон Э.М., Ульберг З.Р. Коллоидные металлы и металлополимеры. – Киев: Наукова думка, 1971. - 348 с.
- 135 Максимов Г.М., Зайковский В.И., Матвеев К.И., Лихолобов В.А. Получение коллоидных растворов металлического Pd, стабилизированных полиоксометаллатами, и нанесённых катализаторов на их основе // *Кинетика и катализ*. - 2000. - Т. 41, № 6. - С. 925-932.
- 136 Максимов Г.М., Максимовская Р.И., Матвеев К.И. Состояние ионов Pd²⁺ в водных растворах полиоксометаллатов // *Журнал неорганической химии*. - 1997. - Т. 42, № 6. – С. 990-993.
- 137 Троцкий С.Ю., Чувилин А.Л., Кочубей Д.И. Структура полиядерных гидроксокомплексов палладия (II), образующих при щелочном гидролизе его хлоридных комплексов // *Известия РАН. Сер.хим.* - 1995. - №10. - С. 1901.
- 138 Максимов Г.М., Чувилин А.Л., Мороз Э.М., Лихолобов В.А., Матвеев К.И. Получение коллоидных растворов благородных металлов, стабилизированных полиоксометаллатами, и нанесенных катализаторов на их основе // *Кинетика и катализ*. - 2004. - Т. 45, -№ 6. - С. 921-929.
- 139 Закарина Н.А., Акурпекова А.К., Джумабаева Л.С., Жумадуллаев Д.А. Изомеризация н-гексана на Pd катализаторах, нанесённых на пилларированный Al-Zr монтмориллонит // *Известия НАН РК*. - 2017. -Vol. 4, № 424. - С. 56-64.
- 140 Борисов Р.В., Белоусов О.В. Формирование нанокристаллических фаз

палладия и платины на углеродных носителях в автоклавных условиях // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 3. - 2014. - №7. - С 331-339.

141 Ханхасаева С.Ц., Дашинамжилова Э.Ц., Рампилова В.В. Влияние термообработки на текстурные свойства монтмориллонита // Вестник Бурятского государственного университета. - 2011. - № 3. - С. 134-137.

142 Закарина Н.А., Акурпекова А.К. Изомеризация пентан-гексановой фракции на Pt - катализаторе, нанесённом на пилларированном цирконием Таганском монтмориллоните//Вестник НАН РК. - 2017. - Vol. 1, № 365. - С. 59-68.

143 Djumabaeva L. S., Zakarina N. A., Eligbaeva G. Zh. Isomerization of n-hexane on Pd catalysts inflicted to acid-activated montmorillonite in Ca-form // Вестник НАН РК. - 2018. - Vol. 3, № 373. - С. 56-63.

144 Zakarina N.A. Akurpekova A.K., Volkova L.D. Grigor'eva V.P. Sharovalov A.A. Изомеризация n-гексана на Pd-содержащем столбчатом алюминиевом монтмориллоните //Известия НАН РК, Серия химическая. - 2005. - №5. - Р 3-7.

145 Gil A., Massinon A., Grange P. Analysis and comparison of the microporosity in Al-, Zr- and Ti-pillared clays //Microporous Materials. – 1995. - Vol. 4, №5. - Р. 369-378.

146 Малимбаева М.М., Закарина Н.А., Акулова Г.В. Pt- катализаторы на столбчатом цирконий содержащем монтмориллоните в изомеризации n-гексана// Известия НАН РК. Сер.хим.- 2007. - №3. - Р. 27-31.

147 Закарина Н.А., Акурпекова А.К., Джумабаева Л.С., Жумадуллаев Д.А. Изомеризация n-гексана на нанодисперсных Pd- катализаторах, нанесённых на пилларированный AlZr монтмориллонит. //Доклады НАН РК. - 2017. - Vol. 5, № 315. - С. 83-92.

148 Djumabaeva L.S., Zakarina N. A., Tretyakov V. F., Yeligbayeva G. Zh., Zhumadullaev D. A., Egorova T. B. N-hexane isomerization in the presence of nanodispersed catalysts supported on acid-activated montmorillonite in the sodium form // Petroleum Chemistry. – 2019. - Vol. 59, № 2. - Р. 160–166.

149 Джумабаева Л.С., Закарина Н.А., Третьяков В.Ф., Елигбаева Г. Ж., Жумадуллаев Д. А., Егорова Т. Б. Изомеризация n-гексана на нанодисперсных катализаторах, нанесённых на кислотно-активированный монтмориллонит в Na-форме// Нефтехимия. - 2019. - Т. 59, № 2. - С. 152–158.

150 Zakarina N. A., Djumabaeva L.S., Akulova G. V. Synthesis of nanosized Pd-catalysts on activated and Al–Zr-pillared montmorillonite and their catalytic behavior in the isomerization of n-hexane // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. - 2020. –Vol. 20, № 7. - Р. 4601-4605.

151 Djumabaeva L.S., Zakarina N.A., Yeligbayeva G. Zh., Tretykov V. Ph., Nurmakanov E., Komashko L. V. Effect of mordenite on isomerization activity of nanodispersed Pd catalysts supported on activated montmorillonite (CAHMM) // Processes of Petrochemistry And Oil Refining. -2018. - Vol. 19, № 4. - Р. 380-388.

152 Джумабаева Л.С., Закарина Н.А., Елигбаева Г. Ж. Pd-катализаторы, нанесенные на активированный монтмориллонит в Na-форме, в изомеризации n-

гексана // XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии. – Звенигород: - 2018. С. 272-276.

153 Djumabaeva L.S., Zakarina N. A. Komashko L., Akulova G. Synthesis of nanosized Pd-catalysts on activated and Al-Zr-pillared montmorillonite and their catalytic behavior in the isomerization of n-hexane //25th International symposium on metastable, amorphous and nanostructured materials. Roma, -2018. – С. 204.

154 Акурпекова А.К., Джумабаева Л.С., Жумадулаев Д.А., Закарина Н.А., Влияние морденита на изомеризующие свойства Pd-катализаторов, нанесённых на Al-Zr столбчатый монтмориллонит // Материалы II Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы адсорбции и катализа». - Иваново: - 2017. – С. 206-207.

155 Djumabaeva L., Zakarina N. Isomerization of n-hexane on Pd- catalysts on pillared aluminum-zirconium montmorillonite// 6-th International Congress on Microscopy & Spectroscopy INTERM -2019. – Fethiye: - 2019. - С. 145-146.

156 Дроздов В.А., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Гуляева Т.И., Дуплякин В.К.Текстурно-прочностные свойства композиции оксид алюминия-монтмориллонит// Кинетика и катализ. - 2001. -Т. 42, №1. -С. 129-138.

157 Харламов В. В. Гидрирование и изомеризация углеводородов на цеолитных катализаторах// Нефтехимия. -1998. – Т. 38, №6. - С. 439-457.

158 Бухтияров В. И., Слинько М. Г. Металлические наносистемы в катализе // Успехи химии. – 2000. – Т. 70, №2. - С. 167-181.

159 Солодова Н. Л., Терентьева Н. А. Наноматериалы и нанотехнологии в нефтепереработке // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. - № 3. – С. 209-216.

160 Рид С. Электронно- зондовый анализ. –М.: Мир, - 1979. – 423 с.

161 Малимбаева М.М. Pt и Pd – катализаторы на пилларированных цирконием Таганском монтмориллоните в реакции изомеризации н-гексана: автореф.... дис.канд.хим. наук: 02.00.13. /АО ИОКиЭ им. Д.В. Сокольского. – Алматы, - 2010.- 21 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
Катализатор изомеризации н - гексана



(19) **МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН**

ПАТЕНТ

(11) **№ 2978**

(12) **НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ**

(54) **НАЗВАНИЕ:** Катализатор изомеризации н-гексана

(73) **ПАТЕНТООБЛАДАТЕЛЬ:** Акционерное общество "Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского" (KZ)

(72) **АВТОР (АВТОРЫ):** Закарина Нэлли Аскарровна (KZ); Джумабаева Лайла Саламатовна (KZ); Акурпекова Алтынай Кадыржановна (KZ)

(21) **Заявка №** 2017/0827.2

(22) **Дата подачи заявки:** 08.12.2017

Зарегистрирован в Государственном реестре полезных моделей Республики Казахстан 25.06.2018.

Действие патента распространяется на всю территорию Республики Казахстан при условии своевременной оплаты поддержания патента в силе.

**Вице-министр юстиции
Республики Казахстан**

Н. Пан

Сведения о внесении изменений приводятся на отдельном листе в виде приложения к настоящему патенту

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
Нанодисперсный катализатор изомеризации n-гексана

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  **РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН**

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ
PATENT

№ 3497

ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL



(21) 2018/0683.2

(22) 26.09.2018

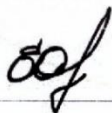
Қазақстан Республикасы пайдалы модельдер мемлекеттік тізілімінде тіркеу күні / Дата регистрации в Государственном реестре полезных моделей Республики Казахстан / Date of the registration in the State Register of Utility Models of the Republic of Kazakhstan: 20.12.2018

(54) Н-гексан изомеризациясының нанодисперстік катализаторы
Нанодисперсный катализатор изомеризации n-гексана
Nanodispersed catalyst of n-hexane isomerization

(73) "Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты" акционерлік қоғамы (KZ)
Акционерное общество "Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского" (KZ)
"D.V.Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry" Joint-Stock Company (KZ)

(72) Закарина Нэлли Аскарловна (KZ) Zakarina Nelli Askarovna (KZ)
Джумабаева Лайла Саламатовна (KZ) Dzhumabayeva Layla Salamatovna (KZ)





«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of RSE «National institute of intellectual property»