

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ ТИПА Y НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ *n*-ГЕКСАНА

© 2000 г. Э. И. Ахмедов

Бакинский государственный университет им. М.Э. Расулзаде

Поступила в редакцию 23.04.99 г.

В реакции изомеризации *n*-гексана высокую каталитическую активность и селективность проявляют Pd-цеолитные катализаторы, содержащие два многозарядных катиона: кальция и редкоземельного элемента. Показано, что влияние количества и природы замещающих катионов на каталитические свойства образцов объясняется в основном изменением их кислотных свойств. Контролирующим участком спектра является $E_d = 132.2$ кДж/моль. Изомеризующая активность и селективность катализаторов зависит от количества и распределения активных центров данного участка.

Активность и селективность цеолитов типа фожазита в реакции изомеризации *n*-парафиновых углеводородов, как и в других реакциях карбоний-ионного типа, в большей степени определяется природой, силой и концентрацией кислотных центров [1–5]. Однако несмотря на то, что изучение кислотности было предметом многих исследований, механизм формирования активного центра изомеризации и его функции до настоящего времени не выяснены.

В процессе формирования кислотного центра цеолитных катализаторов определяющую роль играет ионообменный катион. С другой стороны, активность таких образцов в реакции изомеризации также определяется природой ионообменного катиона. Поэтому, очевидно, что изменяя состав катализатора, можно влиять на его кислотность, а следовательно, и на каталитическую активность. Известно, что натриевая форма цеолита типа Y, содержащая палладий, неактивна в реакции изомеризации. Слабую активность проявляют и кальцийсодержащие образцы [3].

Катализаторы, содержащие трехзарядные катионы, проявляют достаточно высокую активность, однако они менее селективны и стабильны [3].

Цель настоящей работы – исследование природы высокой активности и селективности Pd-содержащих цеолитов типа Y, модифицированных двумя многозарядными катионами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изомеризацию *n*-гексана проводили в проточной установке под давлением водорода по методике [3] при 280–350°C, общем давлении 3 МПа, мольном отношении $H_2 : n-C_6H_{14} = 3$ и объемной скорости по *n*-гексану 1 ч^{-1} .

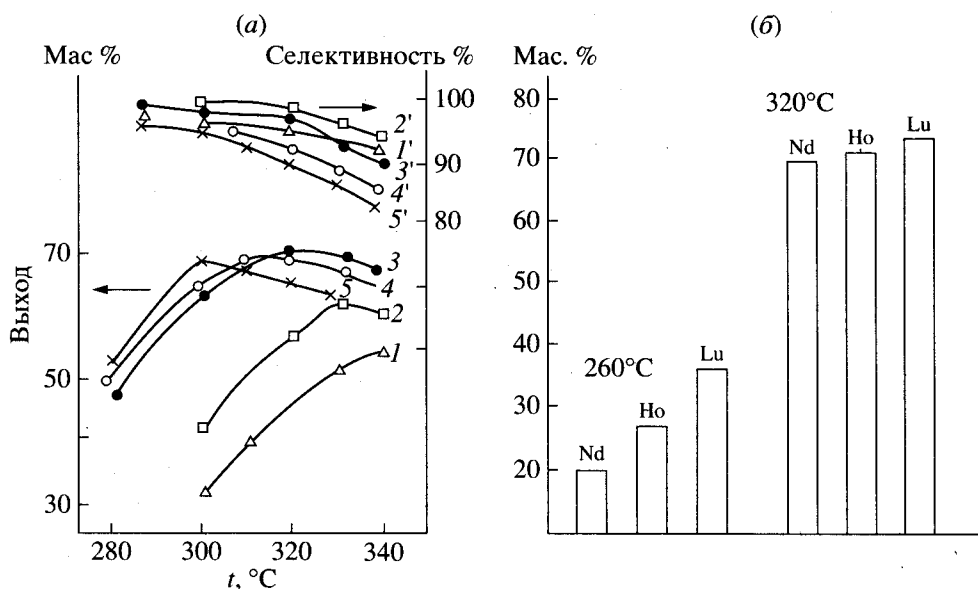
В качестве катализаторов использовали кальциевую и смешанные редкоземельно-кальциевые бикатионные формы цеолита типа Y с мольным отношением $SiO_2/Al_2O_3 = 5$, содержащие 0.5 мас.% Pd. Методика приготовления катализаторов и анализ продуктов реакции приведены в работе [1].

Кислотность цеолитов изучали методом программированной термодесорбции аммиака [6] в интервале температур 100–200, 200–300, 300–400, 400–500°C. Для каждого температурного интервала определяли количество и силу кислотных центров: первое оценивали по массе хемосорбированного аммиака, а вторую – по энергии активации десорбции E_d .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по влиянию состава исследованных катализаторов на их активность и селективность в реакции изомеризации *n*-гексана представлены на рисунке (а).

Ранее показано [3, 4], что применение монокатионных форм цеолита Y содержащих палладий в данной реакции характеризуются низкими показателями активности: выход изогексанов при 350°C и 1 ч^{-1} составляет 45–59 мас.% при селективности 88–90%. Однако при замещении части катионов кальция на катионы редкоземельных элементов резко повышается изомеризующая активность Pd-цеолитного катализатора. При замещении до 5% катионов кальция на катионы редкоземельных элементов суммарный выход изогексанов возрастает до 71 мас.%. Выход изогексанов на Pd-цеолитных катализаторах, содержащих катионы редкоземельных элементов, заметно зависит от их природы вдали от равновесия, т.е. при температурах ниже 280°C, когда степень превращения *n*-гексана < 40 мас.%. При



Влияние концентрации (а) и природы катионов редкоземельных элементов (б) на выход изогексанов и селективность Pd-цеолитных катализаторов в изомеризации *n*-гексана ($p = 3$ МПа, $V = 1$ ч⁻¹, $H_2/C_6H_{14} = 3$)

1,1' – Pd/0.86 CaY; 2,2' – Pd/0.02Ho0.84CaY; 3,3' – Pd/0.05Ho0.81CaY; 4,4' – Pd/0.09Ho0.77CaY; 5,5' – Pd/0.13Ho0.73CaY.

условиях близких к равновесию выход изогексанов не зависит от природы катионов редкоземельных элементов (рисунок (б)).

Следует отметить, что замещение части катионов кальция на катионы, редкоземельных элементов заметно снижает температуру (на 30–50 °C) проведения реакции изомеризации, что благоприятно влияет на выход 2,2-диметилбутана (2,2-ДМБ). (Выход 2,2-ДМБ возрастает примерно в 2 раза и составляет 15 мас. %.)

Дальнейшее замещение катионов кальция на катионы редкоземельных элементов (до 13 мас. %) несколько снижает изомеризующую активность и селективность Pd-цеолитного катализатора. Таким образом, катионный состав существенно влияет на изомеризующую активность и селективность Pd-цеолитных катализаторов. Pd-цеолитные катализаторы, содержащие комбинации катионов Ca и РЗЭ, обладают высокой каталитической активностью и селективностью в изомеризации *n*-гексана.

Каталитические свойства исследованных образцов были сопоставлены с их кислотными свойствами. Спектры кислотности катализаторов разделили на четыре участка центров с различной силой (таблица). Условно назвали участки спектра с $E_d = 106.7$ кДж/моль слабыми кислотными центрами; 132.5 – средними; 160.3 – сильными и 189.2 кДж/моль – очень сильными кислотными центрами. Четкой корреляции между суммарной хемосорбцией аммиака и активностью образцов в реакции изомеризации *n*-гексана не наблюдается, поэтому следующим этапом исследований было

сопоставление каталитических свойств образцов со спектрами распределения кислотных центров по силе. Анализ проведенных исследований показал, что в реакции изомеризации *n*-гексана в основном участвует участок с $E_d = 132.5$ кДж/моль.

При увеличении количества и доли средних кислотных центров наблюдается тенденция роста активности и селективности катализаторов по выходу изомеров гексана. Доля средних кислотных центров у образцов, отличающихся природой редкоземельного катиона, высока и примерно, одинакова. Поэтому активность этих образцов не зависит от природы обменного катиона. Наличие корреляции между концентрацией средних кислотных центров в спектре кислотности и содержанием изогексанов в катализате свидетельствует об ответственности средних кислотных центров за изомеризующую активность Pd-цеолитных катализаторов. Увеличение же концентрации сильных и очень сильных кислотных центров выше 0.095 ммоль/г и 0.06 ммоль/г соответственно, заметно усиливает их крекирующие свойства и тем самым снижает изомеризующую активность катализатора. Сравнение каталитических свойств цеолитов с количеством и долей активных центров участка $E_d = 106.7$ кДж/моль позволяет сделать вывод, что слабые кислотные центры не вносят вклада в повышение выхода изомеров гексана. Более того, наиболее активные образцы Pd/0.05PЗЭ0.81CaY хемосорбируют минимальные количества аммиака с $E_d = 106.7$ кДж/моль.

Таким образом, изменение активности и селективности Pd-содержащих цеолитных катализато-

Количество NH_3 , десорбированного из цеолитных катализаторов с разной E_0 , кДж/моль

Катализатор	106.7		132.5		160.3		189.2		Общая кислотность, ммоль/г
	ммоль/г	отн %	ммоль/г	отн %	ммоль/г	отн %	ммоль/г	отн %	
Pd/0.86CaY	0.22	51.2	0.11	25.8	0.06	13.9	0.04	9.1	0.43
Pd/0.05H ₀ 0.81CaY	0.15	27.5	0.24	44.0	0.095	17.4	0.06	11.1	0.545
Pd/0.025H ₀ 0.84CaY	0.19	39.9	0.16	33.4	0.08	16.7	0.05	10.0	0.48
Pd/0.09H ₀ 0.77CaY	0.19	31.6	0.18	30.0	0.13	21.7	0.10	16.7	0.60
Pd/0.05Nd0.81CaY	0.17	31.0	0.21	39.6	0.09	17.0	0.06	11.3	0.53
Pd/0.05Lu0.81CaY	0.14	24.6	0.25	43.8	0.11	19.3	0.07	12.3	0.57

ров в зависимости от состава связано в основном с их кислотными свойствами. Высокая активность и селективность Pd-цеолитных катализаторов, содержащих два многозарядных катиона, обусловлена преобладанием на их поверхности кислотных центров средней силы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дадашев Б.А., Мамедов С.Э. Реакция изомеризации *n*-гексана на Pd-цеолитных катализаторах с редкоземельными катионами // Нефтехимия. 1980. Т. 20. № 6. С. 655.
2. Бурсиан Н.Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов. Л.: Химия, 1985. С. 75.
3. Мамедов С.Э., Дадашев Б.А. Изомеризация *n*-гексана на Pd-цеолитных катализаторах, содержащих редкоземельные и переходные элементы. // Нефтехимия. 1985. Т. 25. № 1. С. 236.
4. Фомин А.С., Харламов В.В., Гаранин В.И., Миначев Х.М. Изомеризация *n*-пентана и тетрагидродипентана на палладийцеолитных катализаторах. Применение цеолитов в катализе // Тез. Докл. IV Всесоюз. конф. 1989. С. 104.
5. Капустин В.М., Ассад Т. Влияние ионов лантана на активность палладийцеолитного катализатора изомеризации *n*-октана и *n*-гексана. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1986. № 8. С. 21.
6. Topsoe N.Y., Pedersen K., Derouane E.G. Infrared and temperature-programmed desorption study of the acidic properties of ZSM-5-type zeolites // J. Catal. 1981. V. 70. № 1. P. 41.
7. Дадашев Б.А., Мамедов С.Э. Исследование влияния природы поливалентных катионов и степени ионного обмена на активность Pd-цеолитного катализатора в реакции изомеризации *n*-гексана / Азерб. хим. журн. 1979. № 5. С. 53.