

УДК 547.216:542.952:661.183.6

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ГЕПТАНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛАТИНОЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

А.З.Мамедова, С.Е. Мирзалиева, Э.И.Ахмедов, С.Э.Мамедов

Бакинский государственный университет
AZ 1148 Баку, ул.З.Халилова, 23; e-mail: eldar_akhmedov@mail.ru

В реакции изомеризации н-гептана установлены высокая активность и селективность платиновых катализаторов на основе ультрастабильного цеолита, модифицированного лантаном, оловом и фосфором, что обусловлено созданием оптимального соотношения их гидро-дегидрирующей и кислотной функций. Модифицированием платиновых катализаторов добавками с различным механизмом действия показана возможность приготовления биметаллических композиций, на которых глубина изомеризации (62-66%) достигается при сравнительно низких температурах (300-310⁰С).

Ключевые слова: н-гептан, изомеризация, ультрастабильный цеолит типа У, декатионирование, модифицирование

ВВЕДЕНИЕ

Изоалканы, необходимые для повышения октанового числа моторных топлив, получают изомеризацией нормальных алканов на бифункциональных катализаторах [1-4], среди которых особое место занимают металлцеолитные контакты, не требующие глубокой очистки сырья и устойчивого к коррозии оборудования. Их активность и селективность в изомеризации н-алканов зависит от сбалансированности дегидрирующей функции металла и кислотной

функции цеолита [5-6]. Эти функции непосредственно связаны с типом и способом модифицирования цеолитов в составе в Pt-содержащих катализаторов.

Цель настоящей работы – изучение влияния добавок лантана, олова и фосфора на активность и селективность платиновых катализаторов на основе декатионированного и ультрастабильного цеолита типа У в реакции изомеризации н-гептана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы готовили из цеолита NaY с мольным отношением SiO₂/Al₂O₃=5 производства ЗАО «Нижегородские Сорбенты».

Na-форму цеолита переводили в декатионированную H-форму методом катионного обмена на NH₄⁺ в 1N водном растворе NH₄Cl с последующим прокаливанием при 500⁰С в течение 4 ч.

Ультрастабильный цеолит USY был синтезирован в процессе dealюминирования декатионированного цеолита У водным раствором (NH₄)₂SiF₆ с последующими стадиями декатионирования и обработкой цеолита разбавленным раствором NaOH

(рН=9). Экструдаты носителей состава 70% цеолит и 30%Al₂O₃ диаметром 2 мм и длиной черенков 3-4 мм, были получены формованием смеси модифицированного цеолита со связующим гидрооксидом алюминия. Экструдаты сушили на воздухе при комнатной температуре, затем при 110-120⁰С и прокаливали на воздухе при 350 и 550⁰С по 4 ч. соответственно.

Нанесение на катализаторы 0.5% Pt осуществляли методом пропитки экструдатов раствором [Pt(NH₃)₄]Cl₂ с последующим выпариванием раствора, сушкой при 110⁰С и прокаливанием при 500⁰С в течение 4 ч. [2].

Модифицирование H-форм цеолитов лантаном проводили методом ионного обмена, а олова и фосфора - методом пропитки. Для нанесения олова использовали раствор двухлористого олова в изопропиловом спирте. Для введения фосфора в состав цеолита использовали водный раствор дигидрофосфата аммония [2].

Каталитическую активность образцов изучали в реакции изомеризации н-гептана в проточной установке при атмосферном давлении в интервале температур 280-320⁰С, объемной скорости подачи н-гептана равной 1.0 ч⁻¹ и мольном отношении H₂/н-С₇H₁₆=5:1. Перед опытом катали-

заторы дегидратировали в токе воздуха при 400-500⁰С в течение 2 ч., а затем восстанавливали водородом в течение 4 ч при 380⁰С. Продукты анализировали методом ГЖХ [2].

В образце ультрастабильного цеолита могут присутствовать внеструктурные соединения алюминия, в том числе в виде кластерных соединений алюминия, образующихся в процессе синтеза. Обработка ультрастабильного цеолита слабым раствором щелочи способствует вымыванию внеструктурных соединений из полостей ультрастабильного цеолита.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты изомеризации н-гептана приведены в табл.1, из которой следует, что платиновый катализатор на основе дека

тионированного и деалюминированного цеолита обладают сравнительно невысокой изомеризирующей активностью.

Табл.1.Изомеризация н-гептана на модифицированных ультрастабильных цеолитах типа У

№	Катализаторы	T ⁰ ,С	Выход продуктов, мас%			Селективность, %
			C ₂ C ₅	изо-С ₇ H ₁₆	н-С ₇ H ₁₆	
1	Pt /0.90НУ	280	6.1	49.4	44.5	89.0
		300	12.3	56.1	31.6	82.0
		320	20.4	50.4	29.2	71.1
2	Pt /0,95HUSY	270	7.3	52.1	40.6	87,7
		280	10.8	58.2	31.0	84.3
		290	14.1	56.4	29.5	80.0
		300	16.2	54.5	29.3	77.1
3	Pt /0.10 La 0,85HUSY	280	4.6	54.7	50.7	92.2
		300	9.4	62.1	28.3	86.8
		320	13.7	60.8	25.5	81.6
4	Pt /0.10 La 0,85 HUSY-0.2Sn	280	2.2	53.1	44.7	96.0
		300	4.7	64.7	30.6	93.3
		320	9.3	62.5	28.2	87.5
5	Pt /0.10 La 0.85 HUSY-0.3 P	280	1.7	49.5	48.8	96.7
		300	3.8	60.8	35.4	94.1
		310	5.3	67.1	27.6	92.6
		320	8.8	65.2	26.0	88.1

При 280⁰С содержание изогептанов составляет 49.4-58.2% при селективности 84,3-89.0%. Повышение температуры до 300⁰С заметно повышает изомеризирующую активность катализаторов (54.5-56.1%), однако при этом содержание продуктов крекинга составляет 12.3-16.1%, что приво-

дит к снижению селективности до 77.1%. Дальнейшее повышение температуры до 320⁰С приводит к снижению выхода изогептанов и селективности катализаторов.

Модифицирование платинового катализатора на основе ультрастабильного катализатора путем замещения 10% катио-

нов H^+ на катионы La^{3+} (обр.3) значительно увеличивает его изомеризующую активность (содержание изогептанов 62.1%) и селективность (88.0%) по сравнению с образцами 1 и 2.

При модифицировании платинового катализатора на основе лантансодержащего ультрастабильного цеолита оловом в количестве 0.2 мас.%. (обр.4) изомеризующая активность возрастает незначительно (с 62.1 до 64.7%), однако олово оказывает существенное влияние на гидрокрекирующую активность катализатора. Модифицирование катализатора оловом снижает выход продуктов крекинга до 4.7% и увеличивает селективность изомеризации до 93.3%.

Модифицирование биметаллического оловосодержащего катализатора (обр.5) фосфором в количестве 0.3 мас.% несколько снижает активность катализатора при температуре 280°C, однако в интервале 300-310°C наблюдается существенное увеличение изомеризующей активности и селективности. При 310°C содержание изогептанов составляет 67.1% при селективности 92.6%.

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что модифицированные платиновые катализаторы, содержащие лантан, олово и фосфор, проявляют высокую активность в реакции изомеризации н-гептана. На всех модифицированных катализаторах преимущественным направлением процесса является изомеризация, вклад гидрокрекинга зависит от природы модифицирующей добавки, так и от температуры. Поскольку присутствие небольшого количества (0.2 мас.%) олова в платиноцеолитных катализаторах, вероятно, не оказывает существенного влияния на

изменение кислотных свойств последнего, то можно предположить, что введение олова приводит к модифицированию структурных и электронных свойств платины, что обуславливает изменение каталитической активности [5-6].

Методом РФЭС показано, что степень окисления олова в (Pt-Sn)-катализаторах зависит от природы носителя [7]. В катализаторе Pt-Sn/SiO₂ при 550°C около 50% ионов олова восстанавливается до Sn⁰, что может приводить к образованию сплава с платиной, в то время как в Pt-Sn/Al₂O₃ ионы олова не восстанавливаются ниже Sn²⁺[7]. В изученных нами катализаторах, которые после введения олова в виде Sn²⁺ прокаливались при 550°C на воздухе, по-видимому, олово окисляется до Sn⁴⁺. Можно полагать, что при 380°C восстановление ионов олова затруднено вследствие взаимодействия последних с носителем. К тому же при модифицировании платиноцеолитного катализатора может иметь место образование кластеров платины, стабилизированных взаимодействием с низковалентными ионами олова [6-7]. В результате изменения эффективного заряда на платине, взаимодействующей с оловом, возможно изменение прочности связи адсорбированного н-гептана с платиной, что в свою очередь должно привести к изменению каталитических свойств. Полученные нами данные свидетельствуют о том, что в присутствии олова снижается активность в реакции, протекающей через прочно адсорбированные поверхностные соединения (гидрогенолиз), и повышается вклад реакции изомеризации, идущей через слабосвязанные соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Закумбаева Г.Д., Газизова А.Д., Данилов А.В., Чанышева И.С., Комашко Л.В. Превращение н-алканов C₆-C₁₀ на полифункциональном катализаторе КТ 22. // Нефтехимия. 2008, т.22, №2, с. 87-91.
2. Мамедова А.З., Ахмедов Э.И., Мирзалиева С.Э., Мамедов С.Э. Гидроизомеризация н-гептана и н-нонана на Pd-цеолитном катализаторе, модифицированном гольмием. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013, №3, с.26-27.
3. Vasilyev A.N., Galich P.N. Isomerization of n-paraffinic hydrocarbons over zeolitic catalysts. // Chemistry and Technology of fuels and oils. 1996, vol.32, pp. 217-

- 223.
4. Харламов В.В. Гидрирование и изомеризация углеводородов на цеолитных катализаторах. // Нефтехимия. 1998, №6, с. 439-457.
5. Pones V., Bond G. Catalysts by metals and alloys. Elsevier, 1995. p.723.
6. Михайлов М.Н., Мишин И.В., Кустов Л.М., Стахеев А.Ю. Состояние металла и механизм превращения алканов на Pt-содержащих цеолитных катализаторах. // Нефтехимия, 2009, т.4, №1, с.56-61.
7. Verbek H., Sachtler W.M.H. The study of the alloys of platinum and ten chemisorptions. // J.Catalysis, 1976, vol. 42, pp.257-262.

REFERENCES

1. Zakumbaeva G.D., Gazizova A.D., Danilov A.V., Chanyшева I.S., Komashko L.V. Conversion of C₆-C₁₀ n-alkanes on poly-functional catalyst KT-22. *Neftehimija - Petroleum Chemistry*. 2008, vol.22, no.2, pp. 87-91. (In Russian).
2. Mamedova A.Z., Ahmedov Je.I., Mirzaliyeva S.Je., Mamedov S.Je. Hydroisomerization of n-heptane and n-nonane on holmium-modified Pd-zeolite catalysts. *Neftepererabotka i neftehimija - Oil Processing and Petrochemistry*. 2013, no.3. pp.26-27. (In Russian).
3. Vasilyev A.N., Galich P.N. Izomerization of n-paraffinic hydrocarbons over zeolitic catalysts. *Chemistry and Technology of fuels and oils*. 1996, vol.32, pp. 217-223.
4. Harlamov V.V. Hydration and isomerization of hydrocarbons on zeolite catalysts. *Neftehimija - Petroleum Chemistry*. 1998, no.6, pp. 439-457. (In Russian).
5. Pones V., Bond G. Catalysts by metals and alloys. Elsevier, 1995. p.723.
6. Mihajlov M.N., Mishin I.V., Kustov L.M., Staheev A.Ju. State of metal and mechanism of conversion of alkanes on Pt-containing zeolite catalysts. . *Neftehimija - Petroleum Chemistry*. 2009, vol.4, no.1. pp.56-61.
7. Verbek H., Sachtler W.M.H. The study of the alloys of platinum and ten chemisorption. *Journal of Catalysis*. 1976, vol. 42, no. 2, pp. 257-267.

ISOMERIZATION OF n-HEPTANE ON MODIFIED Pt - ZEOLITE CATALYSTS

A.Z.Mammadova, S.E.Mirzaliyeva, E.I.Akhmadov, S.E.Mammadov

*Baku State University
Z.Xalilov str., 23, Baku AZ 1148, Azerbaijan Republic
e-mail: eldar_akhmedov@mail.ru*

n-Heptane isomerization reaction revealed high activity and selectivity of La, Sn and P-modified platinum catalysts on the basis of ultra stable zeolites. It came as a result of the creation of optimal proportion of hydro-dehydration and acidic functions., Opportunity of making bimetallic compositions became possible due to varied mechanism of effect of additives in terms of modification of platinum catalysts. Note that isomerization depths (62-66%) are achieved at comparatively low temperatures (573-583 K).

Keywords: *n-heptane, isomerization, ultra stable zeolites of U-decation type, modifying, bi-functional catalysts*

n-HEPTANIN MODİFİKASİYA OLUNMUŞ PLATİNLİ SEOLİT KATALİZATORLARI İŞTİRAKINDA İZOMERLƏŞMƏSİ

A.Z.Məmmədova, S.E.Mirzəliyeva, E.İ.Əhmədov, S.E.Məmmədov

Bakı Dövlət Universiteti

AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: eldar_akhmedov@mail.ru

n-Heptanın izomerləşməsi reaksiyasında lantan, qalay və fosforla modifikasiya olunmuş ultrastabil seolit əsaslı platinli katalizatorların dehidrogenləşdirici və turşuluq funksiyalarının optimal nisbətinin yaradılması hesabına yüksək aktivliyi və seçiciliyi müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, platinli katalizatorların müxtəlif təsir mexanizmlə modifikasiyası ilə nisbətən aşağı temperaturlarda (300-310⁰C) 62-67% izomerləşmə dərinliyinə imkan verən bimetallik kompozisiyaların hazırlanması mümkündür.

Açar sözlər: n-heptan, izomerləşmə reaksiyası, ultrastabil seolit, dakationlaşma, modifikasiya

Поступила в редакцию 17.03.2016.