

УДК: 544.47

**ИЗУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ПАЛЛАДИЯ НА ЦЕОЛИТНЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ МЕТОДОМ ТЕРМОПРОГРАММИРОВАНИЯ
(ТПВ И ТПД H₂)**

С.Б.Агаева

*Институт нефтехимических процессов Национальной АН Азербайджана
e-mail: anipcp@dcasc.ab.az*

Методами термoproграммированного восстановления палладия (ТПВ) и термoproграммированной десорбции водорода (ТПД H₂) изучена дисперсность палладия в цеолитных катализаторах HFAU, HZSM-5 и HM активации низших алканов. Установлено, что с повышением дисперсности металла в цеолитах различного типа селективность по изопродуктам в активации н-пентана снижается, что, по-видимому, связано с увеличением дегидрирующей активности палладия с ростом дисперсности в ряду цеолитов Pd HFAU > Pd HM > Pd HZSM-5.

Ключевые слова: *цеолитные катализаторы, термoproграммированное восстановление палладия, термодесорбция водорода*

Разработка катализаторов, обладающих высокой активностью в скелетной изомеризации н-алканов, основана на модифицировании различных цеолитов с целью придания им необходимых каталитических функций. Исследования, проведенные на H-формах цеолитов (FAU, M, ZSM-5) показали, что только H-формы морденита способны активировать изомеризацию н-алканов, в частности н-пентана [1]. Для протекания скелетной изомеризации н-алканов на цеолитах FAU и ZSM-5 требуется введение металлических

компонентов, обладающих дегидрирующими свойствами. При этом, как показано в [2-4], в зависимости от типа цеолита и концентрации нанесенного металла изомеризирующая активность катализаторов различна. Учитывая различное поведение металлсодержащих цеолитных катализаторов при варьировании концентраций металлов в их составе, в частности палладия, представляет интерес выявить роль дисперсности нанесенного металла на активацию низкомолекулярных алканов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

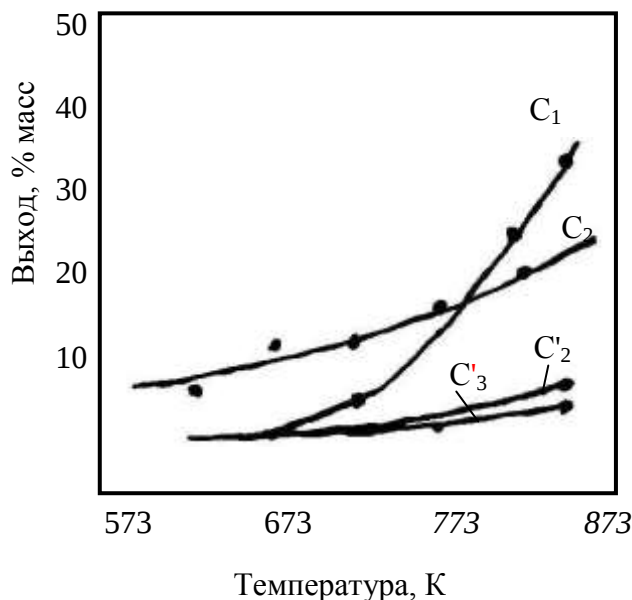
Вышеуказанные цеолиты были исследованы в превращениях н-пентана в интервалах температур, близких к температурам дегидроциклоолигомеризации (ДГЦО) пропана. Результаты исследований показали, что повышение температуры до 773 К и выше приводит к деструкции н-пентана на HFAU и сильной его закоксованности. На HZSM-5, наряду с продуктами деструкции, алифатическими углеводородами C₁-C₃, образуются ароматические углеводороды (АрУ), в основном бензол и толуол, выход которых с ростом температуры возрастает (рис.1). Исследо-

вания активности синтетического морденита (НМС) в превращении пентана при температурах, превышающих 603 К, показали рост продуктов деструкции этого алкана и уменьшение выхода изо-пентана.

В работах [2-4] исследована зависимость активности палладийцеолитных катализаторов в изомеризации н-пентана от концентрации палладия в HFAU, НМС и HZSM-5; содержание металла варьировали от 0.001 до 1.0% масс. На HFAU выход изопентана увеличивается с изменением концентрации палладия от 0.001 до 0.1%, а далее практически остается без изменения.

Предполагается, что в этом цеолите при концентрации Pd, равной 0.1% масс., гидро-дегидрирующая функция перестает лимитировать общую активность катализатора [3]. Иной тип зависимости наблю-

дается для палладиевых катализаторов, приготовленных на основе HZSM-5. В этом случае изомеризирующая активность непрерывно повышается с увеличением содержания введенного в цеолит



Влияние температуры на превращение пентана на HZSM-5
($V=2 \text{ ч}^{-1}$, $p=0,1 \text{ МПа}$)

палладия. При этом даже при концентрации палладия 1%, гидро-дегидрирующая функция, по мнению авторов, не обеспечивает возможностей изомеризирующей функции этого цеолита. По всей видимости, стадия дегидрирования исходного алкана лимитирует процесс изомеризации на цеолите HZSM-5 во всем исследованном диапазоне концентраций нанесенного палладия. В отличие от HFAU, на HMC, по данным [3], изомеризирующая активность снижается с увеличением концентрации палладия. Это объясняется особенностью H-формы морденита и без металла проявлять активность в изомеризации углеводородов. Добавление же палладия, который располагается в узких, не пересекающихся каналах этого цеолита, по видимому, создает дополнительные препятствия для проникновения в них молекул углеводородов, что и приводит к снижению активности этих катализаторов с увеличением концентрации металла. В [5] показана взаимосвязь изомеризирующей и

гидрирующей активности Pd-содержащих катализаторов на основе различных цеолитов. Вместе с тем стоит отметить, что морденит по диаметру входных окон занимает промежуточное положение между FAU и ZSM-5. Поэтому, если предположить, что процесс изомеризации н-алканов лимитируется только дегидрирующей функцией, то в случае FAU этот процесс идет внутри широких пор и избыток нанесенного Pd, превышающего 1.0%, оказывает лимитирующее влияние на этот процесс. Затрудненность образования изо-продукта внутри узких пор ZSM-5 предполагает протекание реакции во внешней поверхности и поэтому избыток концентрации Pd приводит к росту изомеризирующей активности этого цеолита, т.е. действия различных функций бифункционального катализатора симбатны. В случае морденитного катализатора, благодаря способности этого цеолита, непосредственно образовывать изопродукт во внутреннем пространстве, избыток

нанесенного Pd может блокировать выход продукта из канала, в результате которого выход изопродуктов резко снизится. Такое объяснение подтверждено работами [6,7]. Что касается модифицирующих элементов, которые легко восстанавливаются в условиях реакции как углеводородами, так и выделяющимся водородом, то для них характерно лишь распределение металлической фазы.

Промотирование катализаторов, приготовленных на основе цеолитов FAU, MOR и ZSM-5, в зависимости от концентрации металлов приводит к различным результатам в изомеризации парафинов и одной из возможных причин может быть разная дисперсность нанесенного металла.

Для определения дисперсности палладий-содержащие катализаторы на основе HFAU, HM и HZSM-5 были исследованы методами термопрограммированного восстановления (ТПВ) палладия и термопрограммированной десорбции водорода (ТПД H_2) [8]. Эксперименты проводились в реакторе, заполненном 0.5 г исследуемого образца и помещенном в термостат хроматографа LXM-8МД с детектором по теплопроводности. В качестве газа носителя при ТПВ палладия использовалась смесь аргона и H_2 (15%), а при ТПД H_2 - аргон со скоростью подачи 40 мл/мин, скорость нагрева составляла

283К/мин. Полученные результаты показали, что дисперсность палладия, определенная из экспериментальных данных как величина $D=A_1/A_2$ на катализаторах 0.5%Pd/HMC и 0.5%Pd/HZSM-5 находится на уровне 0.2-0.4, а наибольшей дисперсностью обладает широкопористый образец 0.5%Pd/HFAU(0.8), т.е катализаторы по уменьшению дисперсности палладия располагаются в следующий ряд: Pd/HFAU>Pd/HMC>Pd/HZSM-5.

Сопоставление с каталитическими данными [9] показывает повышенное коксообразование на FAU цеолите. С увеличением дисперсности палладия усиливаются процессы глубокого дегидрирования, приводящие к образованию поликонденсированных продуктов с дальнейшим образованием кокса. Кроме того, при этом увеличивается способность исходного парафина к гидрогенолизу. Все вышеуказанные факторы и способствуют расположению катализаторов по возрастанию селективности в изомеризации н-пентана в ряд: Pd/HZSM-5>Pd/HMC>Pd/HFAU. Таким образом, с повышением дисперсности металла в цеолитах различного типа селективность по изопродуктам в активации н-пентана снижается, что, по-видимому, связано с увеличением дегидрирующей активности палладия с ростом дисперсности в вышеуказанному ряду цеолитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Домергн Бруно, Вотрилон Лоран. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. № 4.С.15.
2. Бурсиан Н.Р. Технология изомеризации углеводородов. Л.: Химия. 1985. С.189.
3. Харламов В.В. // Нефтехимия. 1998. Т. 38. № 6. С.449 .
4. Anupk T., Bhatbachaz K.G., Toshhide B. et al. // Appl. Catal. A: General. 2001. V. 213.No 2. P.239.
5. Миначев Х.М., Харламов В.В., Фомин А.С. // Нефтехимия.1993. №4. С.238.
6. Agayeva S.B., Dadashev B.A., Abasov S.I. et al. / Proc. 13 International zeolite congress. Montpellier, France. 2001. 23-P-15.
7. Agayeva S.B. // Processes of petrochemistry and oil refining. 2003. № 2. P.61.
8. Smirnov A.V., Mazin E.V., Fushenko V.V. et al. // J. Catal. 2000. V. 194. P. 266.
9. Агаева С.Б., Дадашев Б.А., Тагиев Д.Б. и др. // Нефтехимия. 2008. № 3.С.163.

**SEOLİT KATALİZATORLARIN ÜZƏRİNDƏ PALLADIUMUN SƏPƏLƏNMƏSİNİN
TERMOPROQRAM USULU İLƏ (TPB VƏ H₂ TPD) TƏDQIQI**

S.B.Ağayeva

HFAU, HMS və HZSM-5 seolitlərin üzərində palladiumun səpələnməsi termoproqram usulu ilə (palladiumun termoproqrambərpası və H₂ termoproqram desorbsiyası) tədqiq olunmuşdur (aşağı molekullu alkanların aktivləşmə reaksiyası). Müəyyən olunmuşdur ki, palladiumun səpələnməyinin artması katalizatorların n-alkanların izomerləşmə prosesində selektivliyin azalması ilə müşaidə olunur. Bu da, palladiumun dehidrogenləşmə aktivliyinin coxalması ilə və onun səpələnməyinin artmasına görə Pd HFAU > Pd HM > Pd HZSM-5 sırasında düzülməsi ilə əlaqədardır.

STUDY OF PALLADIUM DISPERSION ON ZEOLITE CATALYSTS BY THE THERMO-PROGRAMMING METHOD (TPR AND TPD H₂)

S.B.Agayeva

Using methods of thermo-programmable palladium reduction (TPR) and hydrogen desorption (TPD H₂) the palladium dispersion in the HFAU, HZSM-5 and HM zeolite catalysts n-alkanes isomerization has been studied. With the rise in metal dispersiveness the selectivity of the isoparaffins in n-pentane activation dropped, which is apparently due to the increase of the dehydrogenating palladium activity and dispersiveness increase in a zeolites row Pd HFAU > Pd HM > Pd HZSM-5.