

Поступила в редакцию: 25.12.2012 г.

Подписано к печати: 14.02.2013 г.

**BAKİ UNIVERSİTETİNİN XƏBƏRLƏRİ**

**№4**

**Təbiət elmləri seriyası**

**2012**

**УДК 542.971.3**

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Pd-СОДЕРЖАЩИХ  
ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
ЛАНТАНОМ И ХРОМОМ, В РЕАКЦИИ  
ИЗОМЕРИЗАЦИИ n-ГЕПТАНА**

**А.З.МАМЕДОВА, Э.И.АХМЕДОВ,  
С.Э.МАМЕДОВ, С.Э.МИРЗАЛИЕВА**  
*Бакинский Государственный Университет*  
*eldar\_akhmedov@mail.ru*

*Изучены каталитические свойства поликатионных форм цеолита типа У, содержащих палладий в реакции изомеризации n-гептана. Установлено, что замещение 5% катионов  $La^{+3}$  на катионы  $Cr^{+3}$  в составе LaCa-формы цеолита увеличивает его изомеризующую активность и селективность. Дальнейшее замещение катионов  $La^{+3}$  на катионы  $Cr^{+3}$  снижает изомеризующую активность и селективность катализатора. Выявлено, что промотирующее влияние небольших количеств хрома на активность и селективность Pd-содержащего катализатора, обусловлено стабилизацией льюисовского кислотного центра и образованием ещё одного типа протонных центров менее кислотной природы.*

**Ключевые слова:** n-гептан, цеолит типа У, изомеризация, промотор.

Модифицированные Pd и Pt-содержащие катализаторы на основе цеолитов типа У – перспективные катализаторы изомеризации n-алканов  $C_5-C_7$ , которые находят широкое применение в производстве высокооктановых компонентов моторных топлив [1,2]. Однако недостатком известных цеолитных катализаторов является низкая стабильность работы вследствие постепенного закоксовывания и дезактивации.

Одним из возможных путей увеличения стабильности и селективности цеолитных катализаторов является направленное модифицирование кислотных свойств цеолита и изменение его природы [3,4]. В этом отношении перспективным оказывается путь химического модифицирования цеолитов катионами переходных металлов.

Целью настоящей работы является изучение влияния концентрации лантана и хрома на активность и селективность Pd-цеолитного катализатора в реакции изомеризации n-гептана.

### **Экспериментальная часть**

В качестве основы для получения катализаторов был использован цеолит NaY (содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  13,4 % с мольным соотношением  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  равным 5). На первой стадии модифицирования была получена Ca-форма цеолита со степенью обмена 86 % [2]. Далее последовательным обменом по методике [5] получали LaCa- и CrLaCa-формы цеолита. Нанесение палладия (0,5 мас.% на катализатор) осуществляли из раствора тетрааммониаката аммония.

Модифицированные цеолиты формовали со связующим, в качестве которого использовали пасту гидрооксида аммония. Соотношение цеолита и оксида алюминия в катализаторе составляло 3:1.

Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора в реакторе идеального вытеснения в среде водорода при атмосферном давлении и мольном соотношении  $\text{H}_2:\text{C}_7\text{H}_{16}=3:1$ . Во всех опытах использовали катализатор с частицами с размером 1-2мм. Продукты реакции анализировали хроматографическим методом [5].

### **Результаты и их обсуждение**

Как видно из данных, при температуре 553К Ca-форма цеолита обладает низкой активностью в реакции изомеризации n-гептана.

Повышение температуры реакции до 583К существенно увеличивает выход изогептанов с 30,8 до 48,8 мас.%. Однако при этом происходит снижение селективности катализатора (с 86,0 до 82,9%). Замещение 15% катионов кальция на катионы лантана способствует резкому увеличению его активности. Следует отметить, что наиболее сильное промотирующее действие катионов лантана сказывается при низкой температуре реакции. Например, при 553К выход изогептанов возрастает с 30,8 до 55,6 мас.%. Дальнейшее увеличение температуры реакции до 583К увеличивает выход изопентанов до 64,1 мас.%. Увеличение температуры реакции с 553К до 583К снижает селективность с 89,2 до 85,3мас.%. Увеличение содержания лантана (степень обмена 30%) в цеолите CaY хотя и снижает температуру реакции изомеризации на 30К, но не приводит к увеличению его активности.

Промотирующее влияние катионов лантана на каталитические свойства Pd /CaY, очевидно, связано с изменением соотношения льюисовских и бренстедовских центров, входящих в состав активного центра.

Согласно работам [ ], льюисовскими кислотными центрами являются катионы  $\text{La}^{+3}$ , обладающие большим числом электронных вакансий, а также  $\text{La}(\text{OH})^{+2}$  (I),  $-\text{Al}-$  (II),  $\text{Si}^{+}$  (III). Образование центров (I) связывают с расщеплением воды в электрическом поле катиона на протон и гидрок-

сильную группу, причём протон образует брэнстедовский кислотный центр. Поэтому La-форма всегда содержит две OH-группы  $-La(OH)^{+2}(III)$ . Последний локализован возле центрального из трёх атомов алюминия, отрицательные заряды которых компенсируют катионы лантана с одновременным образованием двух кислотных центров Бренстеда. Поэтому на катионнообменных формах LaCa-формы цеолита возникновение брэнстедовских центров обусловлено наличием центров Льюиса в виде катионов лантана и присутствием молекул воды в их окружении.

Таблица

**Каталитические свойства Pd-содержащих поликатионных форм  
цеолитов в реакции изомеризации n-гептана**

№	Катализаторы	Т, К	Выход продуктов реакции			Селективность, %
			C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	Изо-C <sub>7</sub> P <sub>16</sub>	n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	
1	0,86CaY	553	4,9	30,8	64,3	86,0
		583	9,8	48,8	41,4	82,9
2	0,15La 0,74CaY	553	6,4	55,6	38,0	89,2
		583	11,1	64,1	24,8	85,3
3	0,30La 0,61CaY	553	7,2	56,1	36,7	88,3
		583	13,3	62,8	23,9	82,1
4	0,05 Cr 0,10La 0,74CaY	553	4,1	56,8	39,1	93,3
		583	8,7	66,7	25,1	88,3
5	0,1Cr 0,05 La 0,74CaY	553	4,9	52,3	42,8	91,4
		583	9,3	60,7	30,0	86,8

Введение небольших количеств катионов хрома (степень обмена 5%) в состав LaCa-формы цеолита заметно повышает его изомеризующую активность и селективность. При 583 К выход изогептанов на этом образце составляет 66,2 % при селективности Pd-цеолитного катализатора. На этом образце при 583К селективность снижается до 86,8 %.

Влияние промотирующего эффекта небольших количеств катионов хрома на формирование каталитических свойств Pd-цеолитного катализатора сводится к стабилизации льюисовского кислотного центра и образование ещё одного типа протонных центров менее кислой природы, способных протонизировать пиридин.

Отрицательное влияние больших количеств хрома на каталитические свойства Pd-цеолитного катализатора связано, по-видимому, не только с изменением концентрации и силы брэнстедовских и льюисовских центров, а также влиянием хрома на гидрогенизирующие свойства палладия.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Исаков Я.И.. Применение цеолитов в органическом катализе //Нефтехимия, 1998, т.38, с. 404.

2. Мирзалиева С.Э., Мамедов С.Э. Кобальтсодержащие цеолитные катализаторы в реакции изомеризации n-гексана // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2006, №1, с.107-109.
3. Абрамова А.В., Сливинский Е.В. Направленное модифицирование кислотных характеристик ультрастабильного цеолита Y// Нефтехимия. 2000, т.40, №3.
4. Tromp M., Van Bokhoven F.A.// J. Catalysis. 2000. v.190. №2, p.204.
5. Ахмедов Э.И., Мамедов С.Э. Новые бицеолитные катализаторы, содержащие палладий, для реакции изомеризации n-парафинов C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2003, №3 (14), с.67-70.
6. Михайлов М.Н., Мишин И.В., Кустов Л.М. Состояние металла и механизм превращения алканов на Pt-содержащих цеолитных катализаторах// Нефтехимия, 2009, т.49, №1, с.56-61.
7. Коннов С.В., Монахова Ю.В., Князева Е.Е., Ющенко В.В. Гидроизомеризация n-октана на палладийсодержащих микро-мезопористых молекулярных ситах// Нефтехимия, 2009, т.49, №1, с.83-89.

## **LANTAN VƏ XROMLA MODİFİKASIYA OLUNMUŞ Pd-SEOLİT KATALİZATORLARININ n-HEPTANIN İZOMERLƏŞMƏSİ REAKSİYASINDA KATALİTİK XASSƏLƏRİ**

**A.Z.MƏMMƏDOVA, E.İ.ƏHMƏDOV,  
S.E.MƏMMƏDOV, S.E.MİRZƏLİYEVƏ**

n-Heptanın izomerləşməsi reaksiyasında Pd tərkibli Y növlü seolitın polikation formalarının katalitik xassələri öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, seolitın LaCa-formasının tərkibində La<sup>3+</sup> kationlarının 5%-nin Cr<sup>3+</sup> kationları ilə əvəz olunması onun izomerləşmə aktivliyini və seçiciliyini artırır. La<sup>3+</sup> kationlarının Cr<sup>3+</sup> kationlarla 5%-dən çox əvəz olunması izomerləşmə aktivliyini və seçiciliyini aşağı salır.

Müəyyən olunmuşdur ki, xromun az miqdarının Pd-seolit katalizatorunun aktivliyinə və seçiciliyinə promotorlaşdırıcı təsiri Lyuis turşu mərkəzlərinin stabilləşməsi və turşuluğu daha az olan yeni növ proton mərkəzlərinin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır.

**Açar sözlər:** n-heptan, Y növlü seolit, izomerləşmə, promotor

## **CATALYTIC PROPERTIES OF Pd-CONTAINING ZEOLITE CATALYSTS MODIFIED BY LA AND CR IN N-NONANE ISOMERIZATION**

**A.Z.MAMMADOVA, E.I.AHMADOV, S.E.MAMMADOV, S.E.MIRZALIYEVA**

### **SUMMARY**

Catalytic properties of polycation forms of Pd-containing Y-type zeolite in n-heptane isomerization have been studied. It has been confirmed that substitution of 5% of La<sup>3+</sup> cations onto Cr<sup>+2</sup> cations in LaCa- forms of zeolite leads to increasing of the isomerization activity and selectivity of zeolite. The further substitution of La<sup>3+</sup> cations onto Cr<sup>3+</sup> cations promotes a decrease in the catalysts isomerization activity and selectivity. It has been determined that the reasonable amount of Cr promotes the activity and selectivity of Pd-containing catalyst that can be related with the stabilization of Lewis acidic centers and formation of another type of proton center with less acidic nature.