

УДК 541.183

# ВЛИЯНИЕ $PW_{12}$ -ГПК НА КИСЛОТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Ni-, Pd-, Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ПИЛЛАРИРОВАННЫЙ Al МОНТМОРИЛЛОНИТ

Д.А. Жумадуллаев, Н.А. Корнаухова, Н.А. Закарина, А.И. Ниязбаева

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,  
г. Алматы, Республика Казахстан, e-mail: [dauletmmm@mail.ru](mailto:dauletmmm@mail.ru)  
КазНУ им. аль-Фараби, г.Алматы, Казахстан

*Изучены кислотные характеристики Ni-, Pd-, Pt-катализаторов, нанесенных на пилларируемый алюминием CaH-монтмориллонит, модифицированных гетерополикислотой  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$  ( $PW_{12}$ ) методом термодесорбции аммиака.*

Применение гетерополикислот 12-го ряда (ГПК) представляет собой перспективное направление создания новых катализаторов для реакций, катализируемых кислотами средней и слабой силы. На металлнанесенных катализаторах, модифицированных ГПК, реализуется классический бифункциональный механизм изомеризации n-алканов [1].

Целью данной работы было изучение влияния ГПК  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$  ( $PW_{12}$ ) на кислотные свойства Ni-, Pd-, Pt-катализаторов, нанесенных на пилларируемый алюминием монтмориллонит в Ca-форме (AlCaHMM).

Для определения кислотных центров и их распределения использовался метод термодесорбции аммиака (ТПД  $NH_3$ ). Концентрация алюминия составляла 2,5; 5,0 и 7,5 ммоль/г. Количество ГПК в катализаторах варьировали в диапазоне 10-20%. Условия испытания каталитической активности катализаторов ( $5cm^3$ ) в проточном реакторе:  $p=1$  атм;  $T=250-400^\circ C$ ;  $H_2:C_6H_{14}=3,5$ ;  $W_{H-C_6H_{14}}=0,82$  час<sup>-1</sup>.

При нанесении Ni на исходный неактивированный CaHMM методом ТПД было показано, что суммарное количество КЦ на данном образце составляет 15,1%, процентное соотношение слабых и средних кислотных центров примерно одинаковое (табл. 1).

Пилларирование катализатора данного состава алюминием приводит к резкому росту суммарного количества КЦ. На катализаторе с концентрацией алюминия 2,5 ммоль/г.глины общее количество кислотных центров растет до 95 Мкмоль $NH_3$ /г Кт. 84,5% кислотных центров относится к средним, остальные 15,5% к слабым. При увеличении концентрации алюминия до 7,5 ммоль/г.глины соотношение средних и слабых КЦ сохраняется примерно таким же, как на катализаторе с Al=2,5 ммоль/г.глины, а суммарное количество КЦ растет до 104,4 Мкмоль $NH_3$ /г Кт. Введение 5,0 ммоль  $Al^{3+}$  /г.глины приводит к увеличению суммарного количества кислотных центров до 121,1 Мкмоль $NH_3$ /г Кт, а так же образованию небольшого высокотемпературного пика (6,0 Мкмоль $NH_3$ /г Кт), соответствующего сильным кислотным центрам. Основная доля приходится на средние КЦ (88,2%) (табл. 1).

Далее были определены кислотные свойства катализаторов аналогичного состава, на нанесенных на активированный кислотой монтмориллонит (CaHMM). Экспериментальные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние концентрации пилларируемого оксида алюминия на распределение КЦ Ni/AlCaMM и Ni/AlCaHMM-катализаторов

№ Кт	$Al^{3+}/MM$ (ммоль/г)	$T_{дес}, ^\circ C$	Кол-во КЦ, мкмоль $NH_3$ /г кт	Относительное кол-во КЦ, %	$\Sigma$ кол-во КЦ (мкмоль $NH_3$ /г.кт)
328	Ni /CaMM	103,8	7,94	52,5	15,1
		221,7	7,18	47,5	
346	Ni/CaAl(2,5)MM	100,9	14,9	15,7	95,0
		227,9	80,1	84,3	

347	Ni/CaAl(5,0)MM	112,9 259,1 435,7	8,2 106,8 6,1	6,7 88,2 5,1	121,1
348	Ni/CaAl(7,5)MM	112,6 242,2	17,2 87,8	16,4 83,6	104,0
340	Ni/CaHMM	104,1 216,4 351,9	24,3 119,2 24,2	14,6 71,0 14,4	168,0
349	Ni/Al(2,5)/CaHMM	106,8 220,2	19,0 120,7	13,6 86,4	139,7
350	Ni/Al(5,0)/CaHMM	98,3 136,5 261,3	5,2 29,8 35,8	7,3 42,1 50,6	70,8
351	Ni/Al(7,5)/CaHMM	113,9 237,2	34,7 79,7	30,3 69,7	114,4

Как видно из таблицы 1, пилларирование оксидом алюминия активированного кислотой монтмориллонита приводит к исчезновению высокотемпературного пика десорбции аммиака. Вследствие этого, Ni/AlCaHMM-катализаторы характеризуются меньшей гидрокрекирующей активностью. Введение оксида алюминия способствует снижению суммарного количества кислотных центров по сравнению с Ni/CaHMM. Катализатор с концентрацией оксида алюминия 7,5 ммоль  $Al^{3+}$ /г имеет промежуточное по сравнению с катализаторами с 2,5 и 5,0 ммоль  $Al^{3+}$ /г суммарное количество кислотных центров (114,4 ммоль  $NH_3$ /г.кт) с максимумами десорбции аммиака при 113,9 и 237,2 $^{\circ}C$ . Известно, что процессу изомеризации н-гексана способствует наличие мезопор (20-100 Å) и формирование кислотных центров средней силы. Совокупность этих свойств характерна для Ni/Al(7,5)CaHMM-катализатора, который при 250 $^{\circ}$  проводит селективную изомеризацию н-гексана с выходом изомеров 12,9% при температуре 250 $^{\circ}C$  [2].

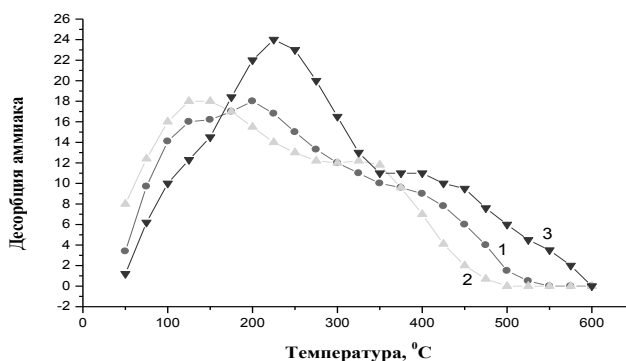
Концентрацию алюминия 7,5 моль/г.гл использовали в дальнейших исследованиях для приготовления AlCaHMM катализаторов, модифицированных тремя концентрациями гетерополикислоты  $PW_{12}$  (10, 15 и 20%). Данные по кислотным свойствам и модифицированных ГПК катализаторов показаны в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние концентрации  $PW_{12}$ -ГПК на распределение КЦ на Ni/Al(7,5)CaHMM - катализаторах

Катализатор	$T_{дес}, ^{\circ}C$	Кол-во К. Ц, Мкмоль $NH_3$ /г Кт	Относительное кол-во К. Ц, %	$\Sigma$ кол-во КЦ
Ni/Al(7,5)CaHMM+ $PW_{12}$ (10%)	102,7	27,3	10,1	270
	201,3	168,5	62,4	
	384,5	73,8	27,5	
Ni/Al(7,5)CaHMM+ $PW_{12}$ (15%)	145,37	180,8	66,1	273,3
	333,12	92,5	33,9	
Ni/Al(7,5)CaHMM+ $PW_{12}$ (20%)	224,5	251,0	76,4	328,4
	442,3	77,4	23,6	

Из таблицы 2 видно, что при введении ГПК существенно растет суммарное количество КЦ, которое колеблется от 270 до 328 ммоль/г, в зависимости от концентрации модифицирующей добавки.

При введении 10%  $PW_{12}$  наблюдается три пика десорбции аммиака, 27,5% из которых соответствуют сильным КЦ (рис.1). На Ni/Al(7,5)CaHMM+ $PW_{12}$  15% и 20% образуется по два пика десорбции, но при 15% они соответствуют КЦ только средней силы, а при 20% средние и сильные КЦ (рис. 1).



- 1 – Ni/Al(7,5)CaHMM+PW<sub>12</sub> (10%)  
 2 – Ni/Al(7,5)CaHMM+PW<sub>12</sub> (15%)  
 3 – Ni/Al(7,5)CaHMM+PW<sub>12</sub> (20%)

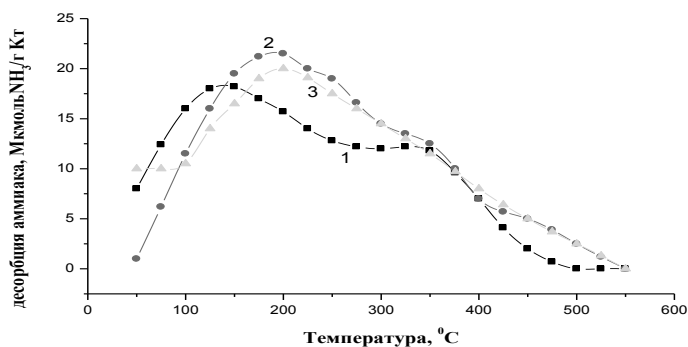
Рисунок 1 - Кривые термодесорбции NH<sub>3</sub> с Ni-катализаторов на пилларированном алюминии СаНММ, модифицированных тремя концентрациями РW<sub>12</sub>-ГПК

Так как для процесса изомеризации, в котором используются данные катализаторы, предпочтительны слабые и средние кислотные центры, а сильные увеличивают газообразование [3], то в дальнейших испытаниях Pd- и Pt-нанесенные катализаторы модифицировали 15% ГПК. Результаты измерения КЦ показаны в таблице 3.

Таблица 3 – Влияние металла на распределение КЦ на Al(7,5)CaHMM/PW<sub>12</sub>-катализаторах

Катализатор	T <sub>дес</sub> , °C	Кол-во К. Ц, МкмольNH <sub>3</sub> /г КТ	Относительное кол-во К. Ц, %	Σ кол-во КЦ МкмольN H <sub>3</sub> /г КТ
Ni/Al(7,5)CaHMM+PW <sub>12</sub>	145,4	181,0	66,0	273,5
	333,0	92,5	34,0	
Pd/Al(7,5)CaHMM+PW <sub>12</sub>	164,6	97,0	33,0	194,0
Pt/Al(7,5)CaHMM+PW <sub>12</sub>	282,4	197,0	67,0	286,0
	232,0	286,0	100	

На рисунке 2 показано распределение кривых термодесорбции NH<sub>3</sub> на металланесенных катализаторах на Al CaHMM, модифицированном РW<sub>12</sub>-ГПК.



- 1 - Ni/Al(7,5)CaHMM+PW<sub>12</sub>  
 2 - Pd/Al(7,5)CaHMM+PW<sub>12</sub>  
 3 - Pt/Al(7,5)CaHMM+PW<sub>12</sub>

Рисунок 2 - Кривые термодесорбции NH<sub>3</sub> с Me-катализаторов на пилларированном алюминии СаНММ, модифицированном РW<sub>12</sub>-ГПК

Изучение данных образцов методом ТПД  $\text{NH}_3$  показало, что на Ni-катализаторе фиксируется самый высокотемпературный пик десорбции аммиака, при  $T=333^\circ\text{C}$  (34%) (табл.3, рис.2), что объясняет наиболее высокие выходы  $\text{C}_1\text{-C}_3$ - УВ из н-гексана по сравнению с двумя другими образцами. На Pd-катализаторе зафиксировано два пика десорбции, относящихся к КЦ средней силы, при  $165^\circ\text{C}$  (33%) и при  $282^\circ\text{C}$  (67%), а на Pt-катализаторе 100% аммиака десорбируется при  $T=232,0^\circ\text{C}$  и максимальное суммарное количество кислотных центров - 286 мкмоль  $\text{NH}_3/\text{г}$  кт. (табл.3, рис.2). На Pd и Pt-катализаторах заметно снижается процесс гидрокрекинга и увеличивается изомеризирующая активность, особенно при высоких температурах, что находится в соответствии с кислотными характеристиками изученных систем.

### Литература

- 1 Костенко А.В., Гоев М.М., Феркель Е.В., Соловых А.И., Шакун А.Н., Федорова М.Л. Освоение низкотемпературного процесса изомеризации легких бензиновых фракций «Изомалк-2» // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 2. С. 58-60
- 2 Корнаухова Н.А., Закарина Н.А., Шаповалов А.А., Григорьева В.П. Влияние концентрации алюминия на каталитическую активность, структурные и кислотные характеристики Ni катализаторов, нанесенных на пилларированный Al монтмориллонит. // Известия НАН РК Сер. хим.- 2007.- № 4.- С. 12 – 18.
- 3 Корнаухова Н.А., Закарина Н.А., Комашко Л.В. Влияние типа цеолита и гетерополиокислоты на кислотные характеристики Ni/CaHMM-катализаторов и направление превращения н-гексана. // Влияние типа цеолита и гетерополиокислоты на кислотные характеристики Ni/CaHMM-катализаторов и направление превращения н-гексана. // Известия НТО «Кахак» Сер. хим.- 2007.- № 2 (18).- С. 56 – 62.

### ПИЛЛАРИРЛЕНГЕН АІ МОНТМОРИЛЛОНИТКЕ ЖАҒЫЛҒАН Ni-, Pd-, Pt-ӨРШІТКІЛЕРІНІҢ ҚЫШҚЫЛДЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫНА PW<sub>12</sub>-ГПК ӘСЕРІ

Д.А. Жұмадуллаев, Н.А. Корнаухова, Н.А. Закарина, А.И. Ниязбаева

*H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·xH<sub>2</sub>O (PW<sub>12</sub>) гетерополиқышқылымен модифицирленген, алюминиймен пилларирленген CaH-монтмориллонитке жағылған Ni-, Pd-, Pt- өршіткілерінің қышқылдық сипаттамалары аммиактың термодесорбциясы әдісімен қарастырылды.*

### INFLUENCE OF PW<sub>12</sub> – GPK TO ACID CHARACTERISTICS OF NI-, PD-, INFLUENCE OF PW<sub>12</sub>-GPK TO ACID CHARACTERISTICS OF NI-, PD-, PT- CATALYZERS, DEPOSITED TO PYLLARYED AL MONTMORILLONITE

D.A. Zhumadullaev, N.A. Kornauhova, N.A. Zakarina, A.I. Niyazbaeva

*Acid characteristics of Ni-, Pd-, Pt- catalyzers , deposited to Al pyllaryed CaH montmorillonite modified by heteropolyacid H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·xH<sub>2</sub>O (PW<sub>12</sub>) by ammonia thermoadsorbition method has been studied.*