

УДК 66.095.21;546.92;546.98;543.831

## Рt-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПИЛЛАРИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗОМ МОНТМОРИЛЛОНИТА В Na- И Ca-ФОРМАХ В ИЗОМЕРИЗАЦИИ *n*-ГЕКСАНА

© 2018 г. Н. А. Закарина<sup>1</sup>, О. К. Ким<sup>1</sup>\*, Л. Д. Волкова<sup>1</sup>, Д. А. Жумадуллаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского, Алматы, Казахстан

\*E-mail: kimolya82@mail.ru

Поступила в редакцию 15.01.2018 г.

Приведены данные по активности 0.1 и 0.35% Pt-катализаторов, нанесенных на пилларированный железом монтмориллонит в Na- и Ca-формах в реакции изомеризации *n*-гексана. Найдено, что уменьшение содержания платины до 0.1% приводит к увеличенному образованию диизомерных гексанов и гептанов. Активности катализаторов сопоставлены с их физико-химическими характеристиками, полученными методами БЭТ, ТПД аммиака, электронной микроскопии и Мессбауэровской спектроскопии. Высокая прочность предлагаемых катализаторов, повышенные выходы C<sub>6</sub>- и C<sub>7</sub>-ди- и триизомеров из *n*-гексана на низкопроцентных Pt-содержащих катализаторах с применением доступных и дешевых природных материалов, достаточно высокая конверсия *n*-гексана, говорят о возможности их использования в изомеризации низкооктановой легкой нефти с получением высокооктановых изомеров.

**Ключевые слова:** Pt-катализаторы, железо, пилларированные монтмориллониты, изомеризация.

**DOI:** 10.1134/S0028242118050180

Известно, что бензиновые фракции нефти в настоящее время остаются все еще наиболее востребованными при производстве моторных топлив. Если они получены при переработке высокопарафинистых нефтей, то содержат значительное количество алканов с преобладанием нормальных структур и, как следствие, характеризуются низкой детонационной стойкостью. Эффективный способ повышения детонационной стойкости легких бензиновых фракций является изомеризация содержащихся в них алканов [1–3].

В соответствии с бифункциональным механизмом изомеризации в катализаторах процесса должны присутствовать центры двух типов – для дегидрирования алканов в алкены и изомеризации алкенов с последующим гидрированием. Определяющими факторами при подборе носителя являются его кислотность и пористость. Микропоры ограничивают транспорт крупных молекул, приводя к снижению числа разветвленных алканов, недостаточная кислотность контактов способствует образованию монозамещенных изомеров. Широко известны Pt-содержащие катализаторы изомеризации на цеолитах – мордените [4–6], молекулярных ситах [7, 8]. В последние годы в изомеризации модельных алканов и легких бензиновых фракций широкое распространение получили катализаторы с использованием металлов платиновой группы в составе су-

перкислотных систем на основе диоксида циркония [9], сульфатированного диоксида циркония [10–14], пилларированного цирконием монтмориллонита [15–17]. Анализ данных литературы [18, 19] показал, что монтмориллониты, пилларированные железом, отличает достаточно высокая кислотность, что в [20] использовано в реакции изомеризации.

Цель данной работы – приготовление и исследование каталитической активности в реакции изомеризации низкопроцентных платиновых катализаторов на пилларированном железом монтмориллоните и определение их физико-химических характеристик.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления Pt-катализатора использовали пилларированный железом натриевый и кальциевый монтмориллониты (ММ) в H-форме. Пилларирование NaНММ и CaНММ осуществляли с использованием гидроксопроизводного железа по методике [21] с последующим отмыванием и термообработкой материала. Платину вводили из раствора H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> методом пропитки; содержание платины варьировали от 0.35 до 0.1 мас. %.

Текстульные характеристики образцов определяли методом БЭТ по низкотемпературной ад-

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики Pt/Fe(2.5)NaНММ- и Pt/Fe(2.5)СаНММ-катализаторов

Образец	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г	Радиус пор, Å	Содержание пор, %	
				микро 0–20 Å	мезо 20–80 Å
Fe(2.5)NaНММ	166.7	0.318	12.9–71.4	20.0	80.0
Fe(2.5)СаНММ	176.6	0.171	10.0–71.4	38.1	61.9
0.1Pt/Fe(2.5)NaНММ	150.6	0.201	11.1–72.2	20.9	79.1
0.35Pt/Fe(2.5)NaНММ	104.5	0.206	9.7–70.8	23.1	76.9
0.1Pt/Fe(2.5)СаНММ	152.3	0.172	9.7–72.2	37.7	62.3
0.35Pt/Fe(2.5)СаНММ	124.1	0.276	11.1–70.8	10.0	90.0

сорбции азота на приборе ACCUSORB. Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных столбчатых глин и катализаторов на их основе проводили на дифрактометре DRON-4\*0.7 с  $CoK_{\alpha}$ -излучением. Дисперсность частиц металлов определяли электронно-микроскопически (ЭМВ-125) методом реплик с экстракцией с применением микродифракции. Состав катализаторов определяли методом эмиссионного спектрального анализа на приборе ДФС-13. Для характеристики катализаторов были использованы методы Мессбауровской спектроскопии и электронной микроскопии, а также термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака. Расшифровка электронограмм электронной микроскопии проводилась по справочникам (JCPDS) наборов межплоскостных расстояний по 8 линиям.

Катализаторы испытывали в реакции гидроизомеризации модельного углеводорода – *n*-гексана, являющегося компонентом промышленной пентан-гексановой фракции прямогонного бензина, с целью получения высокооктановой составляющей бензина. Процесс проводили в проточном реакторе с объемом катализатора 5 см<sup>3</sup> в интервале температур 250–400°С при атмосферном давлении водорода, мольном соотношении  $H_2 : C_6H_{14} = 3.5$  и объемной скорости подачи гексана, составляющей 0.82 ч<sup>-1</sup>.

Анализ продуктов реакции проводили методом ГЖХ на хроматографе “3700” с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой, заполненной скваланом. Измерения прочности исследуемых катализаторов были проведены на приборе “Прочномер катализаторов” ПК-21-015 ОАО БСКБ “Нефтехимавтоматика”.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Текстульные характеристики синтезированных Pt-катализаторов –-pillарированных монтмориллонитов приведены в табл. 1. Удельные поверхности pillарированных железом монтмориллонитов Fe(2.5)NaНММ и Fe(2.5)СаНММ составляют 166.7 и 176.6 м<sup>2</sup>/г, соответственно.

Внесение 0.1% платины приводит к уменьшению  $S_{уд}$  для Fe(2.5)NaНММ-контакта до 150.6 м<sup>2</sup>/г, а для 0.35%-ных Pt-катализаторов – до 104.5 м<sup>2</sup>/г. При использовании Fe(2.5)СаНММ-носителя наблюдается уменьшение  $S_{уд}$  для 0.1% и 0.35% Pt-катализаторов до 152.3 и 124.1 м<sup>2</sup>/г, соответственно.

Число микропор при внесении 0.1% платины в Fe(2.5)СаНММ практически не меняется и уменьшается до 10% для 0.35%-ного Pt-катализатора. У Fe(2.5)NaНММ аналогичных изменений не наблюдается. Число микропор для Fe(2.5)NaНММ – 20.0%. 0.1 и 0.35% Pt- катализаторы на основе Fe(2.5)NaНММ имеют 20.9 и 23.1% микропор. Подобное различие между Na- и Са-формами, возможно, связано с меньшим объемом пор у исходного Fe(2.5)СаНММ – 0.171 см<sup>3</sup>/г. У Fe(2.5)NaНММ – эта величина составляет 0.318 см<sup>3</sup>/г. Таким образом, максимальным количеством мезопор отличаются 0.35 Pt/Fe(2.5)СаНММ- (90%) и 0.1 Pt/Fe(2.5)NaНММ (79.1%)-катализаторы.

По данным РФА в исходном и активированном ММ практически все рефлексы повторяются: 1.49–1.50; 1.68–1.69; 2.54–2.55; 4.42–4.46. При этом  $d_{001}$  составляет 9.6 Å – для исходной глины и 12.6 Å – для H-формы. Катализаторы отличаются довольно высокой прочностью; так, прочность Pt-контактов на основе Fe(2.5)NaНММ составляет 155.5 Н/см<sup>2</sup>, а на основе Fe(2.5)СаНММ – 135.5 Н/см<sup>2</sup>.

Согласно данным эмиссионного спектрального анализа (табл. 2) содержание платины в составе катализаторов составляет 0.37–0.35 мас. % при расчете 0.35 мас. %.

Известно, что катализатор гидроизомеризации должен отличаться сбалансированной кислотной и гидрирующе-дегидрирующей функциями, которые бы позволили бы минимизировать побочные реакции гидрокрекинга, гидрогенолиза и др. Кислотные характеристики исследуемых катализаторов, полученные методом ТПД аммиака, а также рассчитанные по ним количества слабых, средних и сильных кислотных центров (методика [22]), приведены на рис. 1 и в табл. 3.

**Таблица 2.** Элементный состав 0.35%-ного Pt/Fe(2.5)NaНММ+ и 0.35%-ного Pt/Fe(2.5)CaНММ-катализаторов, %

Образец	Na <sub>2</sub> O	Mg O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si O <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PtO <sub>2</sub>
0.35Pt/Fe(2.5)NaНММ	0.15	2.59	20.79	62.68	0.13	0.23	0.08	13.1	0.43
0.35Pt/Fe(2.5)CaНММ	0.2	2.53	17.65	60.28	0.10	0.17	0.27	18.4	0.4

**Таблица 3.** Кислотные характеристики 0.1 и 0.35% Pt/Fe(2.5)NaНММ и Fe(2.5) CaНММ-катализаторов

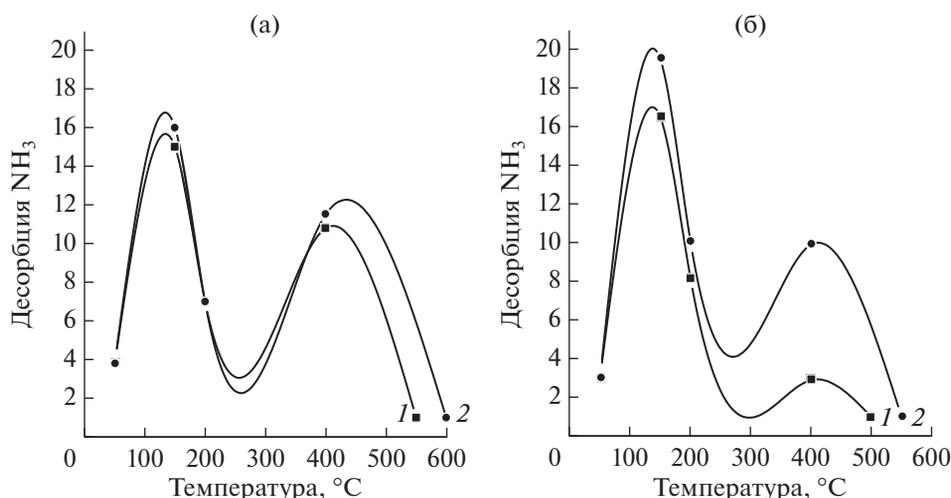
Катализатор	Содержание к.ц.	Слабые к.ц. до 200°С	Средние к.ц. 200–300°С	Сильные к.ц. >350°С	Общая кислотность
NaНММ [23]	%	32.4	27.7	39.9	100
	мкмоль NH <sub>3</sub> /г	72.9	62.1	89.5	224.5
0.35% Pt/NaНММ [23]	%	42.2	30.1	27.7	100
	мкмоль NH <sub>3</sub> /г	129.1	92.1	84.7	305.9
0.1% Pt/Fe(2.5)NaНММ	%	38.7	17.6	43.7	100
	мкмоль NH <sub>3</sub> /г	88.1	40.1	99.4	227.6
0.35% Pt/Fe(2.5)NaНММ	%	13.5	19.8	66.7	100
	мкмоль NH <sub>3</sub> /г	33.7	50.0	166.3	250
0.1% Pt/Fe(2.5)CaНММ	%	62.5	10.8	26.7	100
	мкмоль NH <sub>3</sub> /г	108.9	18.8	46.5	174.2
0.35% Pt/Fe(2.5)CaНММ	%	40.2	25.4	34.4	100
	мкмоль NH <sub>3</sub> /г	81.6	51.5	69.8	202.9

В табл. 3 включены также данные по кислотности NaНММ-матрицы и 0.35%-ного Pt/NaНММ-катализатора [23].

Термодесорбционные кривые характеризуются двумя ярко выраженными пиками в низкотемпературной и высокотемпературной областях.

В высокотемпературной области это пики  $\approx 400^\circ\text{C}$  – у Fe(2,5)NaНММ и  $\approx 350^\circ\text{C}$  – у Fe(2,5)CaНММ.

Наибольшей кислотностью отличаются контакты на основе Fe(2.5)NaНММ. На долю сильных к.ц. у 0.1%-ного Pt/Fe(2.5)NaНММ приходится 43.7%, а у 0.35%-ного Pt-катализатора – 66.7%. Для Pt-ката-

**Рис. 1.** Термодесорбционные кривые 0.1%- (1) и 0.35%-ного (2) Pt-катализаторов на Fe(2.5)NaНММ (а) и Fe(2.5)CaНММ (б).

**Таблица 4.** Изомеризация *n*-гексана на 0.1%-ном Pt/Fe(2.5)CaHMM и Pt/Fe(2.5)NaHMM-катализаторах при различных температурах

Кат.	<i>T</i> , °C	$\alpha$ , %	$S_{C_6}$ , %	$S_{C_6+}$ , %	Выход продуктов реакции, %												
					$\Sigma C_1-C_4$	<i>изо-Б</i>	2МБ	<i>n</i> -C <sub>5</sub>	2,2-ДМБ	2,3-ДМБ	3- и 2-МП	2,2-ДМП	2,3-ДМП	2,2,3-ТМБ	3МГ	3ЭП	<i>n</i> -C <sub>7</sub>
Pt/ Fe CaH MM	250	3.6	22.2	100	—	—	—	—	0.4	—	0.4	—	—	2.7	0.1	—	—
	300	10.3	73.8	98.9	—	—	—	0.1	4.4	—	3.2	0.03	0.02	2.5	0.03	0.01	0.01
	350	16.2	75.4	97.9	0.04	—	—	0.2	—	7.3	4.9	0.5	0.1	2.9	0.04	0.1	0.1
	400	19.9	74.5	97.9	0.2	—	0.2	—	0.1	8.8	6.0	1.4	0.3	2.7	0.2	0.03	0.01
Pt/ Fe NaH MM	300	10.3	73.5	100	—	—	—	—	4.4	—	3.2	0.03	—	2.5	0.1	0.1	—
	350	28.7	88.4	98.5	—	—	0.02	0.3	15.1	—	10.3	0.2	0.2	2.4	0.1	—	0.1
	400	36.4	88.9	97.8	—	0.1	0.1	0.5	19.1	—	13.3	0.7	0.2	2.1	0.2	0.03	0.1

**Таблица 5.** Изомеризация *n*-гексана на 0.35%-ном Pt/Fe(2.5)CaHMM и Pt/Fe(2.5)NaHMM-катализаторах при различных температурах

Кат.	<i>T</i> , °C	$\alpha$ , %	$S_{C_6}$ , %	$S_{C_6+}$ , %	Выход продуктов реакции, %									
					$\Sigma C_1-C_4$	<i>изо-Б</i>	2МБ	<i>n</i> -C <sub>5</sub>	2,2-ДМБ	2-МП	3-МП	2,2-ДМП	2,4-ДМП	
Pt/Fe CaH MM	250	9.4	74.5	100	—	—	—	—	—	—	3.9	3.1	—	2.4
	300	11.1	80.2	100	—	—	—	—	—	5.4	3.5	—	2.2	
	350	19.6	85.7	96.4	—	0.7	—	—	1.8	8.9	6.1	—	2.1	
	400	31.9	76.8	85.9	2.4	0.6	0.8	0.7	1.7	13.8	9.0	0.8	2.1	
Pt/Fe NaH MM	250	20.7	86.7	99.0	—	—	0.1	0.1	0.1	13.5	4.0	0.1	2.4	
	300	17.7	84.7	100	—	—	—	—	—	10.0	5.0	—	2.7	
	350	21.4	84.1	95.3	—	1.0	—	—	3.3	8.6	6.1	—	2.4	
	400	40.2	73.1	78.4	4.9	1.2	1.5	1.1	3.0	16.4	10.0	—	2.1	

лизаторов на основе Fe(2.5)CaHMM эти величины составляют 26.7 и 34.4% соответственно. У Pt-контактов на основе NaHMM [23] при высокой общей кислотности содержание сильных к.ц. составляет 27.7%.

В табл. 4 и 5 приведены активности синтезированных 0.1- и 0.35%-ных платиновых катализаторов в интервале температур 250–400°C.

При 250 и 300°C для 0.1%-ных катализаторов конверсия *n*-гексана невелика. Повышение температуры реакции до 350 и 400°C ведет к росту гидроизомеризирующей активности. Максимальная конверсия *n*-гексана (36.4%) наблюдается при 400°C на 0.1%-ном Pt/Fe(2.5)NaHMM-катализаторе. На Pt/Fe(2.5)CaHMM-контакте конверсия снижается до 19.9%. Среди продуктов реакции на 0.1%-но Pt-катализаторах обоих типов при 350 и 400°C отмечено повышенное содержание C<sub>6</sub>- и C<sub>6+</sub>-изомеров, так что селективность процесса по C<sub>6+</sub>-изомерам составляет 97.8–

98.5%. Весьма показателен для 0.1%-ных Pt-катализаторов состав продуктов изомеризации. Так у композита на основе Fe(2.5)NaHMM при 350 и 400°C наряду с моноизомерными 2- и 3-метилпентанами (10.3 и 13.3%), характеризующими традиционный набор продуктов гидроизомеризации *n*-гексана на бифункциональных катализаторах, отмечено образование 15.1 и 19.1% диметилбутанов и 2.8 и 3.0% ди- и три-изомерных гептанов. На 0.1%-ном Pt/Fe(2.5)CaHMM при 350 и 400°C количество диметилбутанов составляет 7.3 и 8.8%, метилпентанов – 4.9–6%. На долю C-7 изомерных диметилпентанов и триметилбутана приходится 3.5 и 4.4%, что понижает селективность по C<sub>6</sub>-изомерам.

Увеличение количества платины в составе катализаторов до 0.35% (табл. 5) приводит к росту как общей кислотности, так и конверсии *n*-гексана, которая составляет при 400°C 31.9% для Pt/Fe(2.5)CaHMM и 40.2% – для Pt/Fe(2.5)NaHMM. Состав продуктов гидроизо-

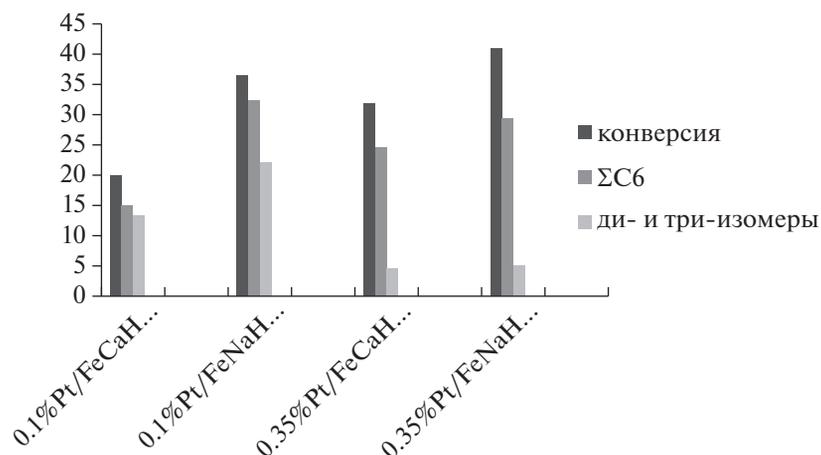


Рис. 2. Изменение конверсии, количества C<sub>6</sub>-изомеров и суммы ди- и три- метилизомеров при изомеризации *n*-гексана (400°C) на Pt/Fe(2.5)NaHMM и Pt/Fe(2.5)CaHMM от содержания платины.

меризации близок к традиционному с преобладающим содержанием метилзамещенных пентанов. Содержание продуктов гидрокрекинга и гидрогенолиза при 400°C на 0.35%-катализаторе практически в несколько раз больше, чем на 0.1%Pt-контактах.

Сравнительные данные по конверсии *n*-гексана, выходу C<sub>6</sub>-изомеров, ди и три-изомеров на Pt-контактах на Fe(2.5)NaHMM и Fe(2.5) CaHMM представлены на диаграмме (рис. 2).

Из анализа диаграммы следует, что оптимальным из исследованных катализаторов по выходу ди- и три-изомеров при изомеризации *n*-гексана (22.1%) является 0.1% Pt/Fe(2.5)NaHMM. На этом же катализаторе самое большое содержание C<sub>6</sub>-изомеров. Увеличение концентрации платины вызывает рост конверсии *n*-гексана с образованием значительных количеств метилпентанов. Содержание ди- и три-изомеров уменьшается в 3 и 4 раза для Fe(2.5) CaHMM и Fe(2.5)NaHMM-контактов.

Представляет интерес сопоставление активности и выхода продуктов реакции изомеризации с кислотностью контактов. На 0.35%-ном Pt/NaHMM-катализаторе, например, характеризующимся высокой общей кислотностью и малым содержанием сильных к.ц. [23], при высокой конверсии гексана выход диметилбутанов невелик.

У 0.35%-ного Pt/Fe(2.5)NaHMM-катализатора общая кислотность, равная 250 мкмоль NH<sub>3</sub>/г, как и конверсия *n*-гексана, больше, чем у композита на основе CaHMM. Аналогичная картина наблюдается и для 0.1%-ных Pt-катализаторов. Кислотность Pt/Fe(2.5)NaHMM в 1.5 раза превышает кислотность и в 1.8 раза активность Pt/Fe(2.5)CaHMM-контакта. Число сильных к.ц. ( $T_{\text{dec}} > 350^\circ\text{C}$ ) у 0.35%-ного Pt/Fe(2.5)NaHMM

(66.7%) в 1.9 раза больше, а у 0.1%-ного Pt/Fe(2.5)NaHMM в 1.6 раза больше чем у Pt/Fe(2.5)CaHMM. Композиты на основе CaHMM заметно уступают композитам на основе NaHMM по суммарному количеству сильных и средних к.ц. (в 1.6 раза). Видимо по этой причине у композитов на основе NaHMM процесс крекинга занимает большее место.

Кроме кислотных центров определенной силы, катализаторы изомеризации должны иметь достаточное количество металлических центров вблизи кислотных. Природа этих центров и их ко-

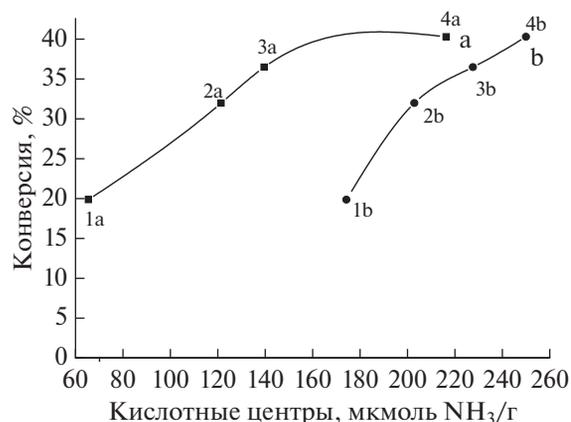


Рис. 3. Зависимость активности 0.1%- и 0.35%-ных Pt-катализаторов на Fe(2.5)NaHMM и Fe(2.5)CaHMM при 400°C от суммарного содержания сильных и средних к.ц. (а) и общей кислотности (б); 1a – 0.1%-ный Pt /Fe(2.5)CaHMM, 2a – 0.35%-ный Pt/Fe(2.5)CaHMM, 3a – 0.1% Pt /Fe(2.5)NaHMM, 4a – 0.35% Pt /Fe(2.5)NaHMM, 1b – 0.1% Pt/Fe(2.5)CaHMM, 2b – 0.35% Pt /Fe(2.5)CaHMM, 3b – 0.1% Pt /Fe(2.5)NaHMM, 4b – 0.35% Pt/Fe(2.5)NaHMM.

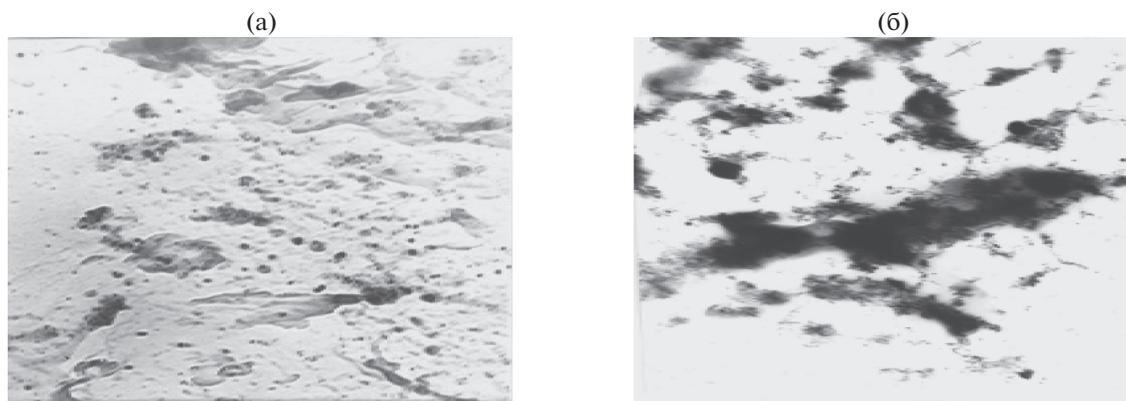


Рис. 4. Электронномикроскопический снимок 0.1%-ного Pt/FeCaHMM (а) 0.35%-ного Pt/FeCaHMM (б). (Увеличение 66000).

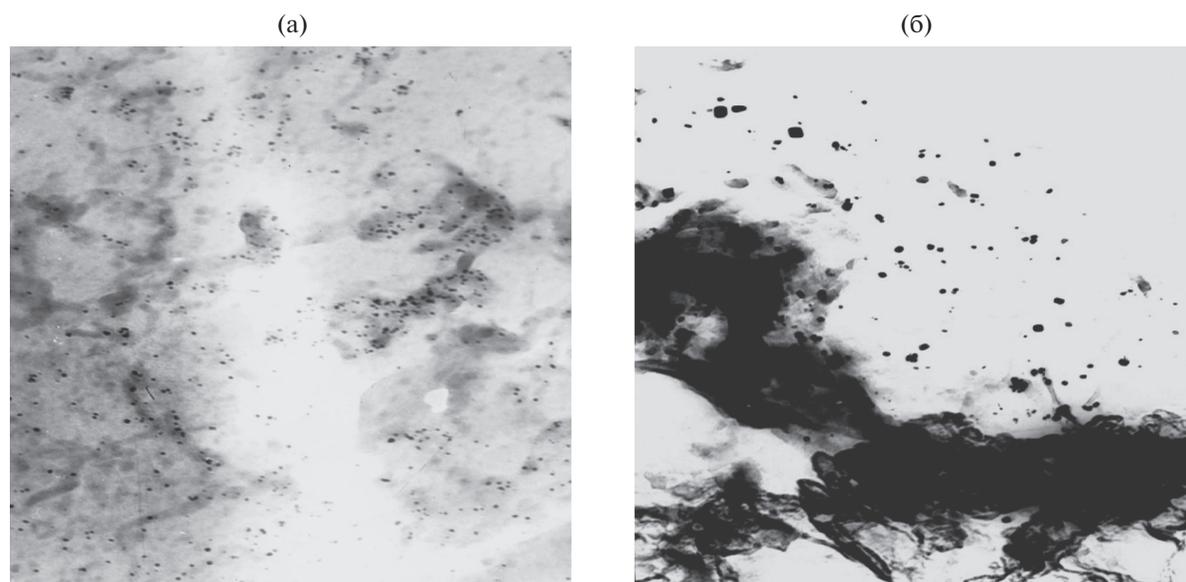


Рис. 5. Электронномикроскопический снимок 0.1%-ного Pt/FeNaHMM (а) и 0.35%-ного Pt/FeNaHMM (б). (Увеличение 66000).

личество могут сказаться на активности и направлении реакции.

Методом просвечивающей электронной микроскопии ранее нами в работе [24] изучена дисперсность Pt/FeCaHMM- (а) и Pt/FeNaHMM- (б) катализаторов с различным содержанием платины (рис. 4 и 5). Микродифракционные картины электронномикроскопических снимков представлены широкими наборами колец и рефлексов. Значения расчетных межплоскостных расстояний приведены для каждой фазы.

Электронномикроскопический снимок 0.1%-ного Pt/FeCaHMM-катализатора представлен обширными скоплениями мелких плотных частиц с размерами 70–90 Å, расположенных на поверхности носителя. Плотные частицы кольца

микродифракционной картины соответствуют металлической платине (JCPDS, 4-802): 2.27; 1.96; 1.39; 1.18. Наряду с металлической Pt на поверхности носителя найдено обширное скопление мелких плотных частиц размером 40–100 Å, которые по микродифракционной картине были идентифицированы как Pt<sub>3</sub>Fe – Isoferroplatinum ((JCPDS, 29-716): 2.23; 1.93; 1.37; 1.17. 0.1%-ный Pt-контакт содержит также α-Fe (JCPDS, 6-696): 2.03; 1.43; 0.91; 0.83 и смесь фаз Fe(Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS, 28-491); βPtO<sub>2</sub> (JCPDS, 371-281), Al<sub>2</sub>Pt (JCPDS, 3-1006), FeSiO<sub>4</sub> (JCPDS, 34-170): 3.56; 2.83; 2.63; 2.26; 1.44, CaO · 2FeO (JCPDS, 6-602), ηFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS, 21-920). При увеличении количества Pt в катализаторе на электронномикроско-

пических снимках (рис. 4б) можно видеть обширное скопление агрегатов из мелких частиц платины размером 40–50 Å и крупные частицы с признаками кубической огранки и размером 300–600 Å. По микродифракционным данным состав этих частиц может быть отнесен к смеси фаз:  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$  (JCPDS, 32-439),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (JCPDS, 21-920),  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  (JCPDS, 28-491),  $\text{CaFeO}_4$  (JCPDS, 3-804),  $\text{FeAl}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (JCPDS, 13-89),  $\text{AlFeO}_3$  (JCPDS, 20-24): 3.15; 2.9; 2.66; 1.48; 1.44.

При переходе к Pt/FeNaНММ (рис. 5) на электронномикроскопическом снимке можно видеть мелкие плотные частицы Pt размером 70–100–150 Å, а также скопления плотных частиц Pt и  $\text{AlPt}_3$  размером 40–50–150 Å. Микродифракционным методом были идентифицированы фазы  $\text{Pt}_3\text{Fe}$  (JCPDS, 29-1423): 2.22; 1.57; 1.36; 1.17,  $\alpha\text{-Fe}$  (JCPDS, 6-696) размером от 50–70 до 150 Å, в виде небольших агрегатов из плотных частиц. С ростом количества Pt до 0.35% в PtFeNaНММ-контакте наблюдается скопление мелких и крупных частиц, для которых характерен кубический мотив огранки. Размер отдельных мелких частиц Pt, присутствующих на поверхности носителя, составляет ~50 Å. Микродифракционная картина для 0.1%-ного Pt-контакта крупных агрегатов представлена большим набором колец и может быть отнесена к смеси фаз: Pt (JCPDS, 4-802)  $\text{Pt}_3\text{Fe}$  (JCPDS, 29-1423),  $\alpha\text{-Fe}$  (JCPDS, 6-696): 2.03; 1.43; 1.17; 0.91; 0.83, FeO (JCPDS, 6-615): 2.49; 2.18; 1.52; 1.3; 1.24; 0.99,  $\text{AlPt}_3$  (29-70),  $\text{Pt}_3\text{Si}$  (17-670). Для 0.35% Pt-контакта найдены: Pt;  $\text{Pt}_3\text{Fe}$  (JCPDS, 29-714); Fe  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  (JCPDS, 28-491): 2.44; 2.34; 2.03; 1.55; 1.4.

Сравнение электронномикроскопических снимков в зависимости от количества платины и обменной формы ММ показало, что с ростом содержания Pt (чисто визуально) количество более крупных частиц Pt растет, а более мелких снижается. Однако количественный расчет распределения частиц металла по размерам на основании полученных данных не представляется возможным. Результаты свидетельствуют о сильном взаимодействии нанесенного металла с носителем с образованием интерметаллидов, оксидов, солей. Обнаружено формирование отдельных мелких частиц Pt с размером 50 Å в 0.35%-ном Pt/FeNaНММ в то время как в 0.35%-ном Pt/FeCaНММ мелкие частицы агрегируются в более крупные образования. Это может быть обусловлено влиянием перистройки структуры носителя на дисперсность металлических частиц. В случае 0.35%-ного Pt/FeNaНММ количество микропор в ~2 раза выше, чем в 0.35%-ного Pt/FeCaНММ. Возможно высокая кислотность и недостаточное количество металлической платины у 0.1%-ного Pt-контактов создают условия

формирования циклобутановых промежуточных комплексов, дающих при распаде дизамещенные гексаны.

На основании полученных результатов сделан вывод о формировании нанодисперсных частиц Pt на поверхности Fe-пилларированного ММ и о сильном взаимодействии нанесенного металла с носителем с образованием интерметаллидов и оксидов. Поскольку активность катализаторов с образованием дизамещенных изобутанов растет с уменьшением количества платины, можно говорить о влиянии дисперсности частиц на направление процесса изомеризации.

Самостоятельный интерес представляет вопрос о присутствии на поверхности катализатора частиц металлического железа. Его появлению, очевидно, способствует платина при восстановлении катализатора в токе водорода. Появление металлического железа наряду с частицами  $\text{Fe}^{2+}$  для 0.1% контакта подтверждено также методом Мессбауэровской спектроскопии [25]. Мессбауэровские параметры 0.1 и 0.35 Pt-катализаторов приведены табл. 6.

На поверхности катализатора, как это видно из приведенных данных, присутствуют различные формы железа разной степени восстановленности. Из анализа литературы по механизмам изомеризации *n*-алканов следует, что каталитическим центром изомеризации являются металлический и кислотный центры. В представленной работе достаточно высокую активность проявили платиновые контакты, нанесенные на пилларированные железом монтмориллониты в Na- и Са-формах. Возможно железо вместе с платиной и кислотными центрами входит в состав каталитического центра изомеризации алканов. Наряду с Pt-центрами работают, вероятно, Pt–Fe-центры, поставляющие водород с различными энергиями связи, которые вносят свой вклад в образование продуктов изомеризации *n*-гексана:  $\text{C}_6$ -моно и  $\text{C}_6$ -диизомеров а также  $\text{C}_7$ -изомеров на стадии гидрирования промежуточных комплексов, поскольку, согласно [26], перемещение двойной связи в комплексах осуществляется только в присутствии водорода. В связи со сказанным интересны данные, полученные в [27]. По мнению авторов в сульфат-циркониевой Pt-содержащей системе изомеризации *n*-гексана металлические поверхностные атомы платины являются активаторами и поставщиками водорода для гидрирования полициклических и ароматических углеводородов – предшественников кокса. Платина, локализованная в порах цеолитных катализаторов, находясь в ионном состоянии, участвует в активации водорода гидридного переноса или активации кислотных центров.

Высокая прочность предлагаемых катализаторов, повышенные выходы  $\text{C}_6$ - и  $\text{C}_7$ -ди- и триизо-

**Таблица 6.** Параметры Мессбаэровской спектроскопии 0.1- и 0.35%-ного Pt-катализаторов на-pillарированных железом монтмориллонитах

	Is, мм/с	Qs, мм/с	H, кЭ	S* отн., %	
0.1Pt/FeNaHMM	0.34	0.74		29	Fe <sup>3+</sup>
	0.41	0.89		51	Возможно β-FeOOH
	0.95	2.51		20	Fe <sup>2+</sup>
0.1Pt/FeCaHMM	0.35	0.82		17	Fe <sup>3+</sup>
	0.41	0.94		39	Возможно β-FeOOH
	1.08	2.41		38	Fe <sup>2+</sup>
	0.04	0.00	329	5	α-Fe
0.35Pt/FeNaHMM	0.36	-0.20	492	20	
	0.38	0.85		73	Fe <sup>3+</sup>
	1.03	2.46		27	Fe <sup>2+</sup>
0.35Pt/FeCaHMM	0.39	0.86		57	Fe <sup>3+</sup>
	1.06	2.41		43	Fe <sup>2+</sup>

меров из *n*-гексана на низкопроцентных Pt-катализаторах с применением доступных и дешевых природных материалов, достаточно высокая конверсия *n*-гексана, говорят о возможности их использования в изомеризации низкооктановой легкой нефти с получением высокооктановых изомеров.

Авторы выражают признательность сотрудникам лаборатории физических методов исследования института А.Р. Бродскому, Л.В. Комашко и В.И. Яскевичу за получение и интерпретацию данных электронной и Мессбаэровской спектроскопии.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта МОН РК AP05132064.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ясакова Е.А., Ситдикова А.В., Ахметов А.Ф. // Нефтегазовое дело. 2010. № 1. С. 1.
2. Смирнов В.К., Талисман Е.Л., Капустин В.М. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 2. С. 14.
3. Костенко А.В., Гоев М.М., Феркель Е.В., Соловых А.Н., Шакун А.Н., Федорова М.Л. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 2. С. 58.
4. Hollo A., Hancsot J., Kalló D. // Applied Catal. A: General. 2002. V. 229. № 1–2. P. 93.
5. Chen C.Y., Quyang X., Zones S.I., Banach S.D., Elomari S.A., Davis T.M., Ojo A.F. // Microporous and Mesoporous Materials. 2012. V. 164. P. 71.
6. Travkina O.S., Kuvatova R.Z., Pavlova I.N., Ramadan A.K. // Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 1. P. 41.
7. Sinha A.K., Sivasanker S. // Catalysis Today. 1999. V. 49. № 1–3. P. 293.
8. Konnov S.V., Sushkevich V.L., Monachova Yu.V., Yushenko V.V., Knyazeva E.E., Ponomareva O.A., Nanova I.J. // Studies in Surface Science and Catalysis. 2008. V. 174. P. 1167.
9. Кузнецов П.Н., Твердохлебов В.П., Кузнецова Л.И., Казбанова А.В., Мельчаков Д.А., Довженко Н.Н. // Журнал Сибирского федерального университета. Серия техника и технология. 2011. № 4. С. 438.
10. Смоликов М.Д., Казанцев К.В., Затолокина Е.В., Кирьянов Д.И., Паукитис Е.А., Белый А.С. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 51. № 4. С. 608.
11. Уржунцев Г.А., Ечевский Г.В. // Катализ в промышленности. 2018. Т. 18. № 1. С. 60.
12. Yadav G.D., Nair J.J. // Microporous and Mesoporous Materials. 1999. V. 33. № 1–3. P. 1.
13. Yamoguchi T. // Applied Catal. A: General. 2001. V. 222. № 1–2. P. 237.
14. Issaadi R., Garin F., Chitour Ch. E. // Catalysis Today. 2006. V. 113. № 3–4. P. 174.
15. Issaadi R., Garin F., Chitour Ch. E., Maire G. // Appl. Catalysis. 2001. V. 207. № 1–2. P. 323.
16. Issaadi R., Garin F. // Applied Catalysis. 2003. V. 243. № 2. P. 367.
17. Закарина Н.А., Малымбаева М.М., Акулова Г.В. // Доклады НАН РК. 2009. № 1. С. 12.
18. Balsi S., Gokcay E., Chitour Ch. E. // Turkish Journ. of Chemistry. 2009. V. 33. № 6. P. 843.

19. *Akcaş M.* // *Applied Catal. A: General.* 2005. V. 294. № 2. P. 156.
20. *Moronto A., Obeto T., Carruyo G., Solano R., Sanchez J., Gonzalez F., Huerta L.* // *Applied Catal. A: General.* 2008. V. 334. № 1–2. P. 173.
21. *Timofeeva M.N., Khankhasaeva S.Ts., Chesalov Yu. A., Tsybulya S.V., Panchenko V.N., Dashinamzhilova E.Ts.* // *Applied Catal. B: Environ.* 2009. V. 88. № 1–2. P. 127.
22. *Абрамова А.В., Сливинский Е.В., Гольдфарб Ю.Я.* // *Кинетика и катализ.* 2005. № 5. С. 801.
23. *Акурпекова А.К., Волкова Л.Д., Закарина Н.А.* // *Известия НАН РК. Серия хим.* 2009. № 2. С. 9.
24. *Zakarina, N.A., Kim, O.K., Volkova, L.D. Canysheva I.S., Dalelkhan, O., Zhumadullaev, D.A., Komashko, L.V.* // *Proceedings of EuropaCat-XII.* 2015. P. 144.
25. *Закарина Н.А., Бродский А.Р., Яскевич В.А., Мананкова И.А., Комашко Л.В., Волкова Л.Д., Ким О.К.* // *Сборник трудов XIV Междунар. науч. конференции: Мессбауэровская спектроскопия и ее применения.* 2016. С. 142.
26. *Казанский В.Г.* // *Журн. физ. химии.* 1985. Т. 59. № 5. С. 1057.
27. *Смоликов М.Д., Гончаров В.Б., Садовская Е.М., Казанцев К.В., Затолокина Е.В., Кирьянов Д.И., Паукитис Е.А., Бальжинимаяев Б.С., Белый А.С.* // *Катализ в промышленности.* 2013. № 6. С. 51.