

УДК 542.74;66.095.217.3;661.183.6

Н. А. ЗАКАРИНА, Н. А. КОРНАУХОВА

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ И ОТНОСИТЕЛЬНОГО СОДЕРЖАНИЯ КОМПОНЕНТОВ Ni-КАТАЛИЗАТОРОВ НА ГИДРОКОНВЕРСИЮ *n*-ГЕКСАНА

(Представлена академиком НАН РК М. Ж. Журиновым)

Исследована гидроконверсия *n*-гексана на Ni-катализаторах, нанесенных на природные глины и модифицированных цеолитами ZSM-5 и HM, в интервале температур 250–400 °С и атмосферном давлении.

Изомеризация является традиционным методом селективной конверсии парафиновых углеводородов [1–3] и служит объектом интенсивных исследований, что обусловлено возрастающими потребностями в изопарафиновых углеводородах. Решение всемирной проблемы загрязнения воздуха связано с производством экологически чистых моторных топлив с высокими октановыми числами. Для этой цели в последние годы разрабатываются каталитические способы получения из *n*-алканов изомерных углеводородов, которые могут использоваться в качестве экологически чистых высокооктановых добавок к моторному топливу. Разработка высокоэффективных катализаторов, не содержащих платиновых металлов, для процесса изомеризации C₅–C₆ алканов в высокооктановые изомеры представляет значительный интерес.

Цель настоящей работы состоит в изучении процесса гидроконверсии *n*-гексана на Ni-катализаторах, нанесенных на природные глины, и влияния кислых добавок на направление реакции.

Экспериментальная часть

В ходе эксперимента были исследованы катализаторы с двумя видами матриц, в качестве которых использовались природные глины Нарынкольского и Таганского месторождений. Нарынкольская глина относится к слюдистому типу с основными породообразующими минералами – слюдой и гидрослюдой. Дополнительно эта глина содержит примеси полевого шпата, карбонатных материалов и кварца [4]. Глина Таганского месторождения представляет собой монтмориллонит в Na- или Ca-формах. Были также исследованы два типа цеолитов в H-формах: морденит (HM) с модулем 10 и ZSM-5 (HZSM-5) с модулем 39,5.

Катализаторы готовили последовательной пропиткой смеси глины или глины и цеолита раствором соли никеля (Ni(NO₃)₂) с добавкой гетерополикислоты с последующим формованием и высушиванием. Затем катализаторы прокаливали при 200 и 450 °С и восстанавливали водородом при 450 °С. Содержание никеля во всех катализаторах составляло 5 мас.%, ГПК – 1 мас.%. В качестве гетерополикислоты исследована кремнемолибденовая H₄SiMo₁₂O₄₀·*z*H₂O (SiMo₁₂). Глина Нарынкольского месторождения (НК) была подвергнута кислотной обработке по методике [5], а таганский монтмориллонит в Ca-форме (CaMM) использовался без активации.

Гидроконверсия *n*-гексана исследовалась в лабораторной установке проточного типа со стационарным слоем катализатора (5 см³) при атмосферном давлении водорода и температурах 250–400 °С, объемной скорости *n*-гексана 0,82 ч⁻¹ и мольном соотношении H₂:C₆H₁₄ = 3,5 [6]. Продукты реакции идентифицировали методом газожидкостной хроматографии (хроматограф «модель 3700») с использованием капиллярной колонки, заполненной скваланом.

Результаты и их обсуждение

Выбор нарынкольской глины в качестве одного из компонентов носителя для Ni-катализатора обусловлен не только ее собственной каталитической активностью, но и определенными структурными свойствами. Из табл. 1 видно, что активированная глина имеет достаточно высокую удельную поверхность и поры с размером от 12,5 до 75 Å. При нанесении Ni поверхность уменьшается, но растет объем пор и снижается их эффективный радиус. Промотирование Ni-катализатора SiMo₁₂-ГПК и цеолитом ZSM-5 при-

Таблица 1. Характеристики НК и ММ- глины и Ni-катализаторов на ее основе

Образец	S_w , м ² /г	V_{max} , мл/г	$R_{эф}$, А	R_{max} , А
НК	46,83	0,16	12,5–75	13; 55
Ni/НК	27,59	0,38	12,5–60	37,5; 50
Ni/НК+SiMo ₁₂ -ГПК	23,13	0,37	12,5–63	29;43,7
Ni/НК+ГПК+ ZSM-5	52,7	0,43	12,5–62	46,8
CaMM	83,52	0,2	11–50	50

водит к росту удельной поверхности и увеличению объема пор примерно в 3 раза по сравнению с исходной активированной глиной. Таганский монтмориллонит в Са-форме имеет удельную поверхность 83,5 м²/г, объем пор 0,2 мл/г и эффективный радиус пор 11–50 Å.

Была исследована каталитическая активность Ni-катализаторов, нанесенных на различные глины при варьировании природы обменного катиона. Известно, что большинство промышленных месторождений бентонитов кальциевые, поэтому были изучены каталитические свойства монтмориллонита Таганского месторождения в Са-форме и Нарынокольского месторождения в Н-форме (табл. 2). При сопоставлении полученных данных можно видеть, что оба катализатора имеют небольшую активность при 250–300 °С. С повышением температуры до 350–400 °С конверсия *n*-гексана растет, особенно для нарынокольской глины. Так, при 400 °С конверсия *n*-гексана составляет 90 и 72,7% на Ni-катализа-

торе, нанесенном на НК и ММ соответственно. Однако в продуктах реакции обнаружены лишь продукты гидрокрекинга в случае Са-формы ММ, а на НК-глине наряду с газообразными углеводородами найдено небольшое количество изобутана.

На следующем этапе проводили подбор оптимального соотношения нарынокольская глина – цеолит и переход к цеолиту ZSM-5, а также изучение его влияния на изомеризирующие свойства Ni-катализаторов. Было показано, что при оптимальном содержании нарынокольской глины и цеолита ZSM-5 при 250–300 °С на Ni-катализаторе идет процесс изомеризации *n*-гексана с образованием 2- и 3- метилпентанов, тогда как при 350–400 °С начинают преобладать процессы гидрокрекинга с образованием C₁–C₃-углеводородов. Оптимальное соотношение глина : цеолит составляет 5,3. При увеличении этого соотношения до 8,5 конверсия *n*-гексана резко снижается, а при уменьшении этого соотношения до 3,75 и 2,8 также происходит более плавное сокращение конверсии *n*-гексана. Необходимо отметить, что при проведении испытаний катализаторов с различным соотношением глина : цеолит были изменены условия предварительной активации и проведения реакции, что положительным образом отразилось на результатах (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что на катализаторе с соотношением глина : цеолит 5,3 при 300 °С конверсия *n*-гексана составляет 46,2% при 100%-ной селективности. В результате реакции образует-

Таблица 2. Изомеризация *n*-гексана на Ni-катализаторах, нанесенных на нарынокольскую глину (НК) и таганский монтмориллонит в Са-форме (Са-ММ)

№ кат.	Глина	250 °С			300 °С			350 °С			400 °С		
		α , %	S_{C_6}	$S_{C_{4+}}$	α , %	S_{C_6}	$S_{C_{4+}}$	α , %	S_{C_6}	$S_{C_{4+}}$	α , %	S_{C_6}	$S_{C_{4+}}$
331	НК	0,73	40	100	0,73	40	100	29	0	0	90	7,8	7,8
328	Са-ММ	0,17	29,4	100	0,14	43	100	7,4	1,2	1,85	72,7	0	0

Таблица 3. Гидроконверсия *n*-гексана на Ni-катализаторах с различным соотношением глина : цеолит

Соотношение глина (НК) : цеолит (ZSM-5)	250 °С			300 °С			350 °С			400 °С		
	α , %	S_{C_6}	$S_{C_{4+}}$	α , %	S_{C_6}	$S_{C_{4+}}$	α , %	S_{C_6}	$S_{C_{4+}}$	α , %	S_{C_6}	$S_{C_{4+}}$
8,5	5,3	100	100	12,4	100	100	40,9	48,6	48,6	87,4	5,8	13,8
5,3	23,6	100	100	46,2	100	100	84,7	8,7	28,1	100	0	0
3,75	16,8	100	100	31,87	100	100	71,8	39,9	55,2	85,8	0	8,4
2,8	23,9	100	100	40,6	100	100	62,2	56	66,6	90,6	12,7	22,6

ся 32,0% 2-МП и 9,3% 3-МП. На этом катализаторе 100%-ная селективность сохраняется в интервале температур 250–300 °С. При 400 °С на оптимальном катализаторе из *n*-гексана со 100%-ным выходом образуются только C₁–C₃-углеводороды. На катализаторах с повышенным содержанием цеолита (глина : цеолит 3,8 и 2,8) рост температуры до 350 и 400 °С способствует протеканию процессов гидрокрекинга, однако количество образующихся C₁–C₃-углеводородов снижается по сравнению с результатами на Ni-катализаторе с оптимальным соотношением глина : цеолит.

Ранее нами было показано, что Ni/Al₂O₃-катализаторы, модифицированные морденитом и SiMo₁₂, обладают повышенными изомеризующими свойствами. Нами были исследованы также Ni-катализаторы аналогичного состава, нанесенные на глины Таганского и Нарынкольского месторождений. Благоприятное соотношение между количеством Ni-центров и кислотными характеристиками бифункциональных катализаторов достигалось введением ГПК, которая способствует диспергированию металлических частиц Ni и изменяет распределение кислотных центров [7]. Было показано, что Ni-катализаторы, нанесенные на монтмориллонитовую глину в H-форме и модифицированные морденитом и SiMo₁₂-ГПК, отличаясь высокой активностью, в значительной степени крекируют *n*-гексан до газообразных (в первую очередь C₁–C₃) углеводородов.

В связи с изложенным представляет интерес проследить влияние обменной формы таганского монтмориллонита, используемого в качестве носителя цеолитсодержащих Ni-катализаторов, на

направление реакции гидроконверсии *n*-гексана. Сопоставление активности и селективности Ni+ZSM-5-катализаторов, нанесенных на CaMM и НК, при оптимальном соотношении глина : цеолит показывает, что на обоих катализаторах конверсия растет с повышением температуры от 250 до 450 °С, причем во всем изученном интервале температур конверсия выше на Ni-катализаторе на НК (рис. 1, а).

Образование изогексанов – 2- и 3-метилпентанов происходит только при 250 °С на Ni+ZSM-5/CaMM-катализаторе с конверсией 3,6%, тогда как на Ni+ZSM-5/НК-катализаторе *n*-гексан изомеризуется в изогексаны только при температурах 250 и 300 °С с образованием 23,6 и 46,2% 2- и 3-МП соответственно (табл. 4).

Селективность по изомерам резко падает при повышении температуры до 300 °С в случае Ni+ZSM-5/CaMM и до 350 °С на Ni-катализаторе на НК (рис. 1, б). В продуктах реакции при T > 250 °С на Ni/CaMM обнаружены только газообразные C₁–C₃-углеводороды. Процессы гидрокрекинга преобладают при T > 350 °С на Ni + ZSM-5/НК с образованием также только C₁–C₃- углеводородов.

Введение ГПК в состав Ni/CaMM-катализаторов привело к повышению изомеризующей активности только при 250 и 300 °С (рис. 2).

Так, при 250 °С конверсия *n*-гексана растет при введении SiMo₁₂ и PW₁₂ на 2,2 и 2,5%, а селективность – на 2,3 и 15% соответственно по сравнению с немодифицированным катализатором. При более высоких температурах *n*-гексан подвергается в основном гидрокрекингу на изученных катализаторах. Селективность по изогексанам при 300 °С повышается на 12,9 и 68,7%

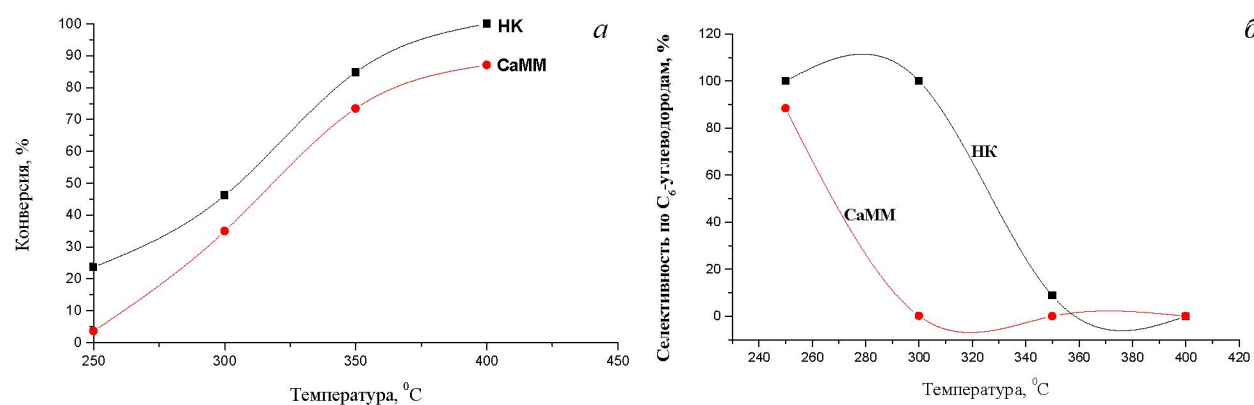
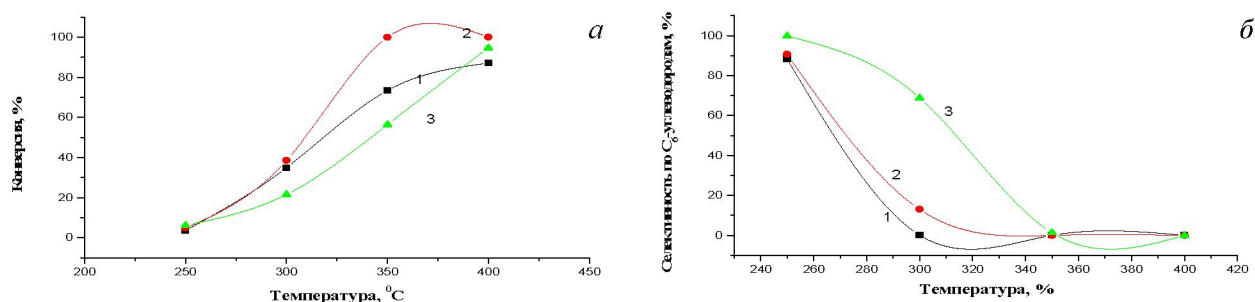


Рис. 1. Зависимость конверсии (а) и селективности по C₆-углеводородам (б) от температуры процесса на Ni + ZSM-5-катализаторах, нанесенных на НК и CaMM

Таблица 4. Активность и селективность Ni+ZSM-5-катализаторов, нанесенных на таганскую (CaMM) и нарынкольскую (НК) глины, при гидроконверсии *n*-гексана и состав основных продуктов

Катализатор	Ni+ZSM-5/CaMM				Ni+ZSM-5/НК			
	250	300	350	400	250	300	350	400
T, °C								
Конверсия, %	3,6	34,9	73,4	87,0	23,6	46,2	84,7	100
Селективность C ₄₊₇ , %	100	6,7	0	0	100	100	28,1	0
Селективность C ₆ , %	88,4	0,1	0	0	100	100	8,8	0
Состав основных продуктов, %:								
Σ C ₁ -C ₃	0	32,6	73,4	87,0	0	0	55,0	100
Σ <i>n</i> -C ₄ -C ₅	0	Сл.	0	0	0	0	6,0	0
Изо-C ₄	0	0,003	0	0	0	0	9,6	0
2-МБ	0	0	0	0	0	0	6,8	0
2-МП	1,9	0,03	0	0	15,0	32,0	6,5	0
3-МП	1,3	0,02	0	0	8,6	9,3	0,9	0
Σ C ₇	0,4	Сл.	0	0	0	0	0	0

Рис. 2. Зависимость конверсии (а) и селективности по C₆-углеводородам (б) от температуры процесса. Составы катализаторов: 1 – CaMM + Ni + ZSM-5; 2 – CaMM + Ni + ZSM-5 + SiMo₁₂; 3 – CaMM + Ni + ZSM-5 + PW₁₂

при введении SiMo₁₂ и PW₁₂ соответственно. Следовательно, независимо от обменной формы таганского монтмориллонита Ni-катализаторы на его основе отличаются высокой гидрокрекирующей активностью при T > 250 °C с образованием из *n*-гексана газообразных C₁-C₃-углеводородов.

Полученные результаты показали, что активированная нарынкольская глина является наиболее перспективным носителем для Ni-катализаторов в процессе гидроизомеризации *n*-алканов при температурах 250–300 °C, тогда как Ni-катализаторы на таганском монтмориллоните в H- и Ca-обменной формах обнаруживают высокую гидрокрекирующую активность при T > 250 °C.

В результате исследований подобран оптимальный состав цеолитсодержащего Ni-катализатора на нарынкольской глине и условия проведения процесса, которые позволили в мягких условиях (1 атм, 300 °C) с выходом 46,2% из *n*-гексана получать изогексаны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурсиан Н.Р., Коган С.Б. // Успехи химии. 1989. Т. 58, вып. 3. С. 451-474.
2. Лопаткин С.В., Степанов В.Г., Ионе К.Г. // Нефтехимия. 2002. Т. 42. С. 222-227.
3. Харламов В.В. // Нефтехимия. 1998. Т. 38, № 6. С. 439-457.
4. Закарина Н.А., Фазлиддинова Н.Б., Акулов А.Г. // Нефтехимия. 2002. Т. 42, № 2. С. 118-122.
5. Баталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов из адсорбентов и бентонитов. Алма-Ата: Наука, 1986. 168 с.
6. Закарина Н.А., Корнаухова Н.А. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2005. №1. С. 34-40.
7. Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Аутанов А.М., Корнаухова Н.А. // Нефтехимия. 2005. Т. 45, №3. С. 214-218.

Резюме

250–400 °C температурада және атмосфералық қысымда Ni катализаторына табиғи саз балшық, модифицирленген цеолит ZSM-5 және HM қондырылған *n*-гексанның гидроконверсиясы зерттелген.

Summary

Hydroconversion of *n*-hexane on Ni-catalysts supported on natural clays and modified by zeolites ZSM-5 and HM in temperature range 250–400 °C and atmospheric pressure was studied.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского