

Н. А. ЗАКАРИНА, Н. А. КОРНАУХОВА

НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЦЕОЛИТАМИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ И ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТАМИ, В РЕАКЦИИ ГИДРОКОНВЕРСИИ *n*-ГЕКСАНА

Исследована гидроконверсия *n*-гексана на Ni-катализаторах, модифицированных цеолитами морденитом, Y, ZSM-5 и гетерополикислотами в интервале температур 250–400 °C и при атмосферном давлении.

Разработка новых катализаторов для гидроизомеризации легких бензиновых (пентан-гексановых) фракций нефти приобретает большое значение для производства экологически чистого высокооктанового бензина [1]. В реакции изомеризации обычно используют бифункциональные катализаторы с дву-

мя типами активных центров: металлическими и кислотными. В качестве металлических компонентов чаще всего используют платиновые металлы [2, 3]. При исследовании свойств цеолитсодержащих Pt- и Pd-катализаторов было показано, что глубина превращения *n*-алканов зависит от технологических па-

раметров реакции и соотношения кислотной и гидро-дегидрирующей функций катализатора [4]. На селективность образования изомеров на Pd-содержащих цеолитах различных типов определяющее влияние оказывают молекулярно-ситовый эффект и глубина превращения исходного *n*-алкана [5].

Анализ литературы показывает, что большое внимание уделяется разработке катализаторов нового поколения, не содержащих платиновых металлов [6]. Ранее нами было изучено влияние ГПК на изомеризующие свойства цеолитсодержащих Ni-катализаторов на матрице из H-формы нарынкольской глины [7]. Показано, что введение ГПК повышает изомеризующую активность Ni-катализаторов благодаря росту содержания кислотных центров [8].

В связи с изложенным цель настоящей работы – сравнительное изучение изомеризующей активности Ni-катализаторов, модифицированных цеолитами ZSM-5, Y и морденитом (HM), а также гетерополикислотами (ГПК), на примере гидроконверсии *n*-гексана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ni-катализаторы готовили путем пропитки смеси цеолита (15%), активированной нарынкольской глины и ГПК (1%) раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с последующим формированием, сушкой и прокалкой при 450 °C. Содержание Ni 5 мас. %. В качестве цеолитов использовали цеолит HM с кремнеземным модулем 10, ZSM-5 с модулем 39,5 и Y с модулем 3,6. Было исследовано влияние следующих гетерополикислот: кремнемолибденовая $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{xH}_2\text{O}$ (SiMo_{12}), кремневольфрамовая $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{xH}_2\text{O}$ (SiW_{12}), фосфорно-вольфрамовая $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{xH}_2\text{O}$ (PW_{12}) и фосфор-ванадий-молибденовая $\text{H}_6\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}\cdot\text{xH}_2\text{O}$ (PV_3Mo_9).

Катализаторы были испытаны в процессе превращения *n*-гексана при атмосферном давлении водорода и температурах 250–400 °C, в проточном реакторе на 5 см³ катализатора, объемной скорости *n*-гексана 0,82 ч⁻¹ и мольном соотношении $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_{14}=3,5$ [9]. Гидроконверсия *n*-гексана исследовалась с помощью лабораторной установки проточного типа со стационарным слоем катализатора. Продукты реакции идентифицировали методом газожидкостной хроматографии (хроматограф «модель 3700») с использованием капиллярной колонки, заполненной скваланом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сопоставление результатов, полученных на Ni-катализаторах, содержащих различные цеолиты (рис. 1), показывает, что независимо от природы модифицирующей ГПК конверсия *n*-гексана на катализаторах с ZSM-5 намного выше, чем на катализаторах с HY и HM, во всем изученном интервале температур. В случае катализаторов с ZSM-5 и различных ГПК конверсия *n*-гексана растет с повышением температуры и достигает постоянного значения в интервале температур 350–400 °C (рис.1).

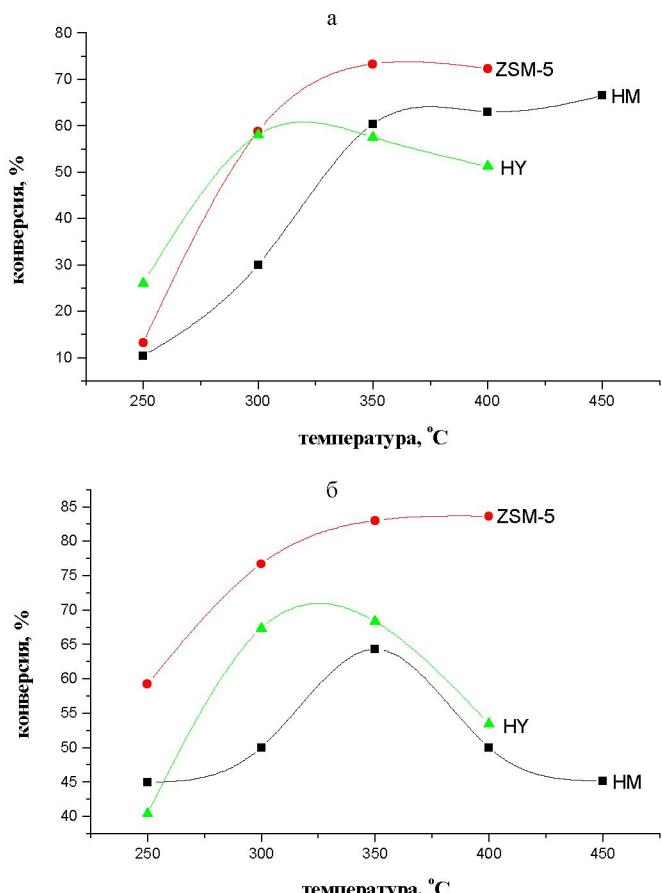


Рис. 1. Влияние температуры на конверсию *n*-гексана на цеолитсодержащих Ni/HK – катализаторах : а – SiW_{12} ; б – PV_3Mo_9

Аналогичная картина наблюдается в случае морденитсодержащего Ni-катализатора, модифицированного SiW_{12} (рис. 1, а). При переходе к катализаторам, модифицированным PV_3Mo_9 , конверсия *n*-гексана проходит через максимум при $T=300$ и 350 °C для HY и HM соответственно. Близкая закономерность наблюдается при введении в Ni-катализаторы SiMo_{12} и PW_{12} .

Наиболее высокие выходы изогексанов были получены на морденитсодержащих Ni-катализаторах независимо от природы ГПК (рис. 2) во всем интервале температур. По селективности по изогексанам цеолитсодержащие Ni-катализаторы можно расположить в ряд: HM > HZSM-5 > HY. На Ni-катализаторах, содержащих цеолиты HY и HZSM-5, селективность по изогексанам намного ниже, чем на HM. Характер изменения S_{C_6} от температуры близок для всех исследованных катализаторов с добавками различных ГПК: наиболее высокая селективность наблюдается при 250 °С, с повышением температуры до 300–350 °С селективность резко уменьшается, а затем выходит на плато или немного растет в случае промотирования цеолитом HY. Некоторое различие в ходе зависимости селективности от температуры, вероятно, обусловлено различной термической стабильностью ГПК, которая определяет закономерности взаимодействия компонентов катализатора и формирования кислотных центров в условиях эксперимента.

Изменение соотношения $\Sigma\text{изо-}C_6/h\text{-}C_6$ с температурой определяется природой цеолита, его структурой и кислотными свойствами (табл. 1). В случае морденитсодержащего Ni-катализатора с повыше-

нием температуры это соотношение уменьшается, так как в этих условиях скорости реакции гидрокрекинга начинают преобладать над скоростями реакций гидроизомеризации, что приводит к повышению выхода продуктов гидрокрекинга и уменьшению выхода изомеров C_6 . На Ni-катализаторе с ZSM-5 и HY отношение $\Sigma\text{изо-}C_6/h\text{-}C_6$ проходит через максимум с повышением температуры, что, вероятно, связано с более высокой гидрокрекирующей активностью этих катализаторов даже при 250 °С и различиями в скоростях гидрокрекинга и гидроизомеризации с ростом температуры.

Анализ результатов хроматографического анализа показал, что на Ni-катализаторах с HM и HY в продуктах реакции наряду с изогексанами, C_1-C_3 -газами и изо- $C_4-C_5-C_6$ -углеводородами в катализаторе обнаружены небольшие количества изо- C_7 и C_8 -углеводородов (табл. 1). На этих же катализаторах в продуктах реакции обнаружен 2,2-диметилбутан. В отличие от перечисленных катализаторов на Ni-катализаторах с ZSM-5 в продуктах реакции отсутствуют диметилбутаны и изо- C_7 и C_8 -углеводороды, что связано с молекулярно-сетевым эффектом, так как каналы ZSM-5 имеют меньшие размеры ($5,3 \times 5,6$ и $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$) [8] по сравнению с

Таблица 1. Состав продуктов гидроконверсии *n*-гексана на Ni-катализаторах, модифицированных цеолитами HM, HY и ZSM-5 и гетерополикислотами PV_3Mo_9 и PW_{12}

Кт	T, °C	C_1-C_3	ΣC_4-C_5	2,2ДМБ	2МП	3МП	$\Sigma\text{изо-}C_6/h\text{-}C_6$	$\Sigma\text{изо-}C_7-C_8$
Ni+HM+ PV_3Mo_9 /HK	250	1,4	2,7	3,3	27,0	10,5	0,74	0,03
	350	38,3	12,0	1,1	8,9	3,9	0,34	0,03
	450	29,7	4,6	0,5	6,3	3,1	0,2	0,86
Ni+HM+ PW_{12} /HK	250	0,7	2,1	19,0	-	7,1	0,36	0,01
	350	30,0	11,1	8,7	-	3,5	0,26	0,01
	450	19,6	4,4	4,2	-	2,1	0,09	0,17
Ni+ZSM-5+ PV_3Mo_9 /HK	250	17,0	21,9	-	14,6	5,7	0,5	-
	300	48,5	20,9	-	5,0	2,2	0,3	-
	350	52,3	17,5	-	8,7	4,5	0,77	-
Ni+ZSM-5+ PW_{12} /HK	400	67,4	6,8	-	5,7	3,7	0,57	-
	250	6,2	9,9	-	10,7	4,6	0,22	-
	300	33,5	21,8	-	6,6	2,9	0,26	-
Ni+HY+ PV_3Mo_9 /HK	350	54,0	19,1	-	7,3	3,8	0,7	-
	400	77,3	4,6	-	4,0	2,5	0,56	-
	250	18,3	20,9	-	0,8	0,4	0,02	0,04
Ni+HY+ PW_{12} /HK	300	43,0	23,2	-	0,9	0,1	0,34	0,05
	350	43,9	19,9	0,2	3,1	1,1	0,14	0,04
	400	36,7	8,0	5,8	-	2,7	0,2	0,11
350	250	50,1	25,6	-	1,8	0,8	0,2	Сл.
	300	60,4	22,1	-	0,5	-	0,03	«
	400	38,5	13,6	3,7	-	1,6	0,12	0,3
				0,4	4,5	1,8	0,16	0,3

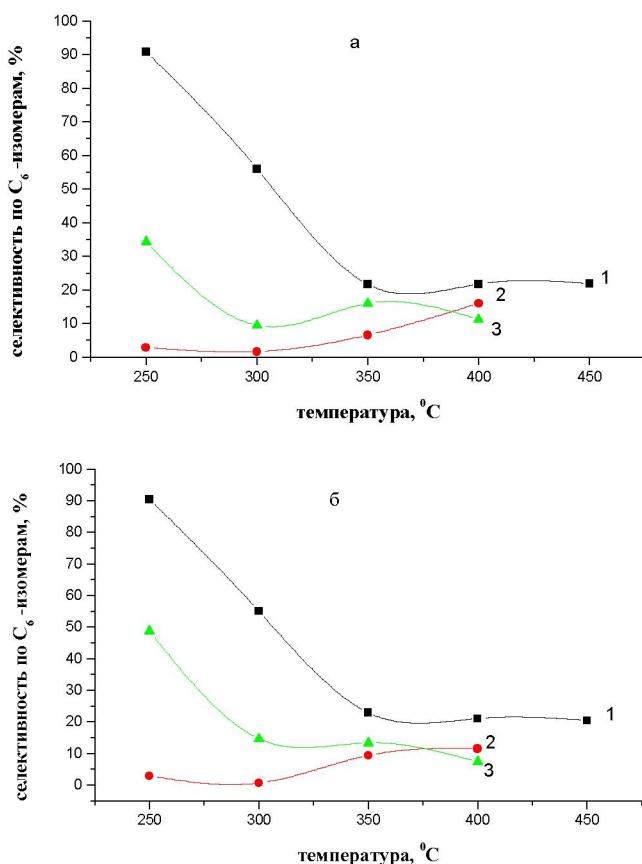


Рис. 2. Влияние температуры на селективность по C₆-изомерам при гидроконверсии n-гексана на Ni-катализаторах, модифицированных ГПК и цеолитами:
а – PV₃Mo₉; б – PW₁₂; 1 – морденит; 2 – HY; 3 – ZSM-5

размерами каналов морденита и цеолита Y (6,5×7,0; 7,4×7,4 Å) [5, 8].

Сравнение результатов анализа показывает, что по количеству C₁–C₃-углеводородов, образующихся в процессе превращения n-гексана, Ni-катализаторы с добавками различных ГПК можно расположить в ряд: ZSM-5>HY>HM (рис. 3).

При 250 – 300 °C на катализаторах с PW₁₂, модифицированных цеолитом HY, количество продуктов гидрокрекинга выше, чем на катализаторах с цеолитом ZSM-5 (рис. 3, б). Таким образом, наибольшую гидрокрекирующую активность при T>300 °C проявляют Ni-катализаторы с цеолитом ZSM-5, модифицированные ГПК, а изомеризующую – морденитсодержащие Ni-катализаторы.

Соотношение кислотной и гидродегидрирующей функций катализаторов определяет глубину превращения углеводорода и селективность по изомерам. Для изученных цеолитов количество кислотных центров падает в ряду: ZSM-5>HY>HM [8]. Этот ряд

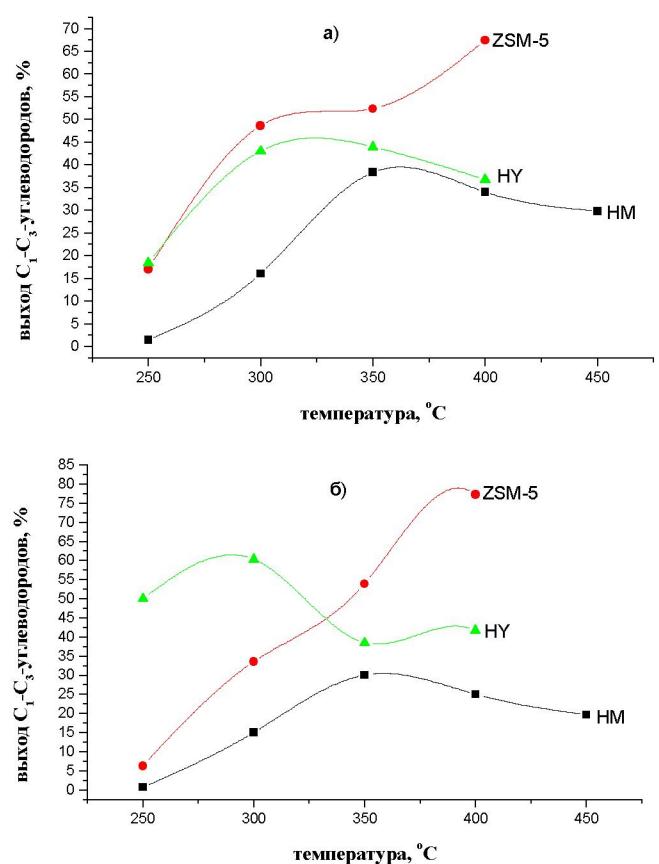


Рис. 3. Выход C₁–C₃-углеводородов в зависимости от температуры процесса на цеолитсодержащих Ni+ ГПК/НК- катализаторах:
а – PV₃Mo₉; б – PW₁₂

сохраняется и для Ni/HK- катализаторов с цеолитами ZSM-5 и Y (табл. 2).

Общее количество КЦ снижается со 127,6 мкмоль NH₃/г Кт для образца с ZSM-5 (Кт 323) до 103,4 мкмоль NH₃/г Кт на образце с цеолитом Y (Кт 324). Из табл. 2 видно, что в случае катализатора с ZSM-5 61,6% NH₃ десорбируется в интервале температур 105,3 – 198,5 °C, а 38,4% при 353,6 °C, тогда как на образце с цеолитом Y основная часть NH₃ (92,7%) десорбируется при 108,6 – 243,6 °C. Рост количества и прочности связи кислотных центров для Ni+ ZSM-5-катализатора сопровождается повышением конверсии и гидрокрекирующей активности по сравнению с данными на Ni+Y-катализаторе.

Введение ГПК в состав композитных Ni-катализаторов на нарынкольской глине по-разному влияет на количество кислотных центров и их распределение в зависимости от природы ГПК. Влияние ГПК на распределение КЦ в композитных Ni-катализаторах показано на примере PW₁₂, которая отлича-

Таблица 2. Влияние природы ГПК на распределение кислотных центров (КЦ) на Ni-катализаторах, модифицированных цеолитами Y и ZSM-5

Кт	Состав	T _{дес} , °C	Кол-во КЦ, мкмоль NH ₃ /г Кт	Относительное кол-во КЦ, %	Σ кол-во КЦ
324	Ni +Y/HK	108,6	17,2	16,6	103,4
		243,6	78,7	76,1	
		440,0	0,1	0,1	
		716,2	7,4	7,2	
316	Ni +Y+SiMo ₁₂ /HK	101,9	33,6	36,4	92,32
		174,9	46,2	50,1	
		284,1	12,4	13,5	
318	Ni +Y+ PW ₁₂ /HK	119,5	14,2	23,1	61,5
		220,7	38,4	62,5	
		362,0	8,8	14,4	
323	Ni+ ZSM-5/HK	105,3	23,2	18,2	127,6
		198,5	55,4	43,4	
322	Ni+ ZSM-5/HK+ PW ₁₂	353,6	49,0	38,4	27,7
		105,3	12,2	44,2	
		206,9	14,3	51,6	
		387,1	1,2	4,2	

ется наиболее высокой термической стабильностью. Средняя температура ее разложения равна 465 °C. При введении PW₁₂ в Кт 323 наблюдается существенное снижение общего количества КЦ с одновременным изменением их распределения по температурам десорбции: растет относительное содержание слабых и средних КЦ по сравнению с результатами на Ni-катализаторе без ГПК. Такое изменение распределения КЦ приводит к росту конверсии *n*-гексана со значительным повышением селективности по изомерам при 250–400 °C. На Ni-катализаторах, модифицированных ГПК, характерно протекание процессов изомеризации при 400 °C, тогда как при отсутствии ГПК в этих условиях из *n*-гексана со 100%-ной конверсией образуются только C₁–C₃-углеводороды.

При модификации Ni+Y-катализатора добавками PW₁₂, который способствует повышению гидрокрекирующей активности катализатора, максимумы десорбции NH₃ сдвигаются в область более высоких температур, и снижается резко общее количество кислотных центров (табл.2).

Показано, что с введением SiMo₁₂ в состав Ni+Y-катализаторов максимум десорбции NH₃ сдвигается в область более низких температур, а количество слабых и средних кислотных центров растет. Так, количество КЦ с максимумами десорбции NH₃ при 101,9 и 174,9 °C составляет 33,6 и 46,2 мкмоль/г Кт соответственно по сравнению с 17,2 мкмоль/г Кт на Ni-катализаторе без ГПК. Общее количество

кислотных центров при введении SiMo₁₂ незначительно снижается (см. табл. 2, Кт 324 и 316). Такое изменение распределения кислотных центров сопровождается уменьшением гидрокрекирующей активности и повышением изомеризующей.

По данным [10] о механизме гидроизомеризации *n*-алканов можно судить по соотношению в продуктах реакции 2-метил / 3-метилизомеров. Если реакция осуществляется по мономолекулярному механизму, то отношение 2-метил / 3-метилизомеров в продуктах реакции ≤ 1. При реализации бимолекулярного механизма образование 2-метилизомера более предпочтительно из-за молекулярно-ситового эффекта по промежуточному соединению.

Для всех изученных нами катализаторов отношение 2-метилпентан/3-метилпентан >> 1 (см. табл. 1), что свидетельствует о протекании реакции по бимолекулярному механизму.

Таким образом, определяющее влияние на соотношение реакций гидрокрекинга и гидроизомеризации *n*-гексана на изученных Ni-катализаторах оказывают природа цеолита, его структурные и кислотные свойства. ГПК влияют на формирование кислотных центров, усиливая изомеризационное или гидрокрекирующее направление превращения *n*-гексана. Показана возможность регулирования направления гидроконверсии *n*-гексана на Ni-катализаторах путем модификации различными цеолитами и гетерополикислотами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пармон В.Н., Дуплякин В.К. // Катализ в промышленности. 2003. №2. С. 3-10.
2. Боруцкий П.Н., Подклетнова Н.М. // Катализ в промышленности. 2003. №2. С.86-88.
3. Егиазаров Ю.Г., Савчиц М.Ф., Устиловская Э.Я. Гетерогенно-катализитическая изомеризация углеводородов. Минск: Наука и техника, 1989. 310 с.
4. Blomsma E., Martens J.A., Jacobs P.A. // J. Catal. 1997. V. 165. P. 241-248.
5. Степанов В.Г., Пословина Л.П., Малоземов Ю.В., Малышева Л.В., Ионе К.Г. // Нефтехимия. 2002. Т.42, №6. С.441-450.
6. Крылов О.В., Навалихина М.Д. // Ж. прикл. химии. 1997. Т. 70, № 8. С.1300-1318.
7. Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Аутанов А.М., Корнаухова Н.А. // Нефтехимия. 2005. Т.45, №3. С.214-218.
8. Kirumakki S.R., Nagaraju N., Chary K.V.R., Sankarasubbier // J. Catal. 2004. V. 221. P.549-559.
9. Akkulov A., Zakarina N., Akulova G. // Eurasian Chem. Tech. Journal. 2000. V.2. P.87-91.
10. Blomsma E., Martens J.A., Jacobs P.A. // J.Catal. 1996. V.159. P.323.

Резюме

250–400 °C аралық температурада және атмосфералық қысымда морденит, игрек, ZSM-5 цеолитімен және гетерополикышқылдармен модифицирленген Ni-катализаторының *n*-гександагы гидроконверсиясы зерттелінді.

Институт органического катализа и
электрохимии им. Д. В. Сокольского МОН РК
г. Алматы

Поступила 28.03.2006 г.