

УДК 546.74; 622.361.16; 546.621

Н.А. КОРНАУХОВА, Н.А. ЗАКАРИНА, А.А. ШАПОВАЛОВ, В.П. ГРИГОРЬЕВА

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АЛЮМИНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ, СТРУКТУРНЫЕ И КИСЛОТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНЕСЕННЫХ NI-КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПИЛЛАРИРОВАННЫЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ

Были изучены Ni-катализаторы, нанесенные на пилларированный Таганский монтмориллонит из исходной и активированной форм, в реакции гидроконверсии н-гексана. Рассмотрено изменение активности, структурных характеристик и кислотных свойств данных образцов в зависимости от концентрации алюминия.

Развитие мировой нефтеперерабатывающей промышленности требует внедрения новых технологий переработки нефти в связи с современными требованиями к качеству моторных топлив и учетом экологических норм на выбросы. В соответствии с этим структура процессов нефтепереработки подвергается коренной перестрой-

ке. Особо актуальной является разработка высокоселективных катализаторов изомеризации н-алканов, позволяющих значительно улучшить антидетонационные характеристики топлив.

В нефтеперерабатывающей промышленности широко используются цеолитсодержащие катализаторы благодаря их высокой активности и

термостабильности [1]. Для удешевления производства катализаторов, помимо замены платиновых металлов на более дешевые, в частности никель, важным является отказ от цеолитов. Для этого необходимо использование носителя, не уступающего цеолитам по основным характеристикам. В качестве альтернативы целесообразно использовать природные глины, т.к. они обладают кислотными свойствами и являются недорогим сырьем, но немодифицированные глины имеют небольшую величину поверхности ($58\text{-}109\text{ м}^2/\text{г}$) и невысокую термическую стабильность (200°C). В связи с этим, помимо кислотной обработки в 70-е годы на базе природных глин был разработан новый тип модификации глин посредством пилларирования, такой тип катализаторов называли «слоистыми силикатами с опорами». Удельная поверхность при этом увеличивается до $400\text{-}500\text{ м}^2/\text{г}$, а термостабильность до $550\text{-}800^\circ\text{C}$ [2].

В связи с вышеизложенным целью данной работы было создание и исследование бесцеолитных никелевых катализаторов на основе пилларированного Таганского монтмориллонита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследована серия Ni-катализаторов в реакции гидроконверсии н-гексана. Катализаторы готовили методом пропитки матрицы раствором нитрата никеля по влагоемкости, матрицу готовили из пилларированного монтмориллонита из исходной (CaMM) и активированной (Ca(H)MM) форм. Использовали монтмориллонит Таганского природного месторождения, относящийся к слоистым алюмосиликатам. В качестве пилларирующих агентов использовались олигомерные гидроксо-

катионы алюминия $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}(\text{Al}_{13}^{7+})$ с четырехкоординированным атомом алюминия. В синтезированных образцах концентрация алюминия составляла 2,5; 5,0; 7,5 ммоль/1 г. глины [3]. Содержание никеля составляло 5% во всех исследованных образцах.

Катализаторы формовали, сушили на воздухе и в сушильном шкафу, затем ступенчато прокаливали в трубчатой печи в токе воздуха и восстанавливали в водороде при температурах 200 и 450°C .

Испытания проводили в проточном реакторе на 5 см³ катализатора при атмосферном давлении, в интервале температур $250\text{-}400^\circ\text{C}$, мольном соотношении $\text{H}_2\text{:C}_6\text{H}_{14} = 3,5$, объемной скорости подачи н-гексана 0,82 час⁻¹ [4]. Анализ продуктов реакции проводили методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «модель 3700» с капиллярной колонкой, заполненной скваланом. Методом термодесорбции аммиака (ТПД NH₃) было определено общее число кислотных центров и их распределение по силе. Физико-химические характеристики катализаторов были определены методами БЭТ и РФА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные характеристики исходного (CaMM) и активированного монтмориллонита (Ca(H)MM), пилларированные разными концентрациями алюминия, определенные методом БЭТ, показаны в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что при пилларировании исходного образца (CaMM) удельная поверхность глины увеличивается, причем при концентрации Al=7,5 ммоль/1 г. глины более чем в два раза и приобретает значение 143,6 м²/г по сравнению с

Таблица 1. Сравнительные структурные характеристики CaMM и Ca(H)MM, пилларированных Al, для соотношений Al³⁺/гл = 2,5 и 7,5 ммоль/г. глины и Ni-катализаторов на их основе

Образец	$S_{\text{уд.}}$, м ² /г	Суммарный истинный объем пор, см ³ /г	Относительное количество, %	
			микропоры 0-20Å	мезопоры 20-100Å
CaMM-исходный	65.5	0.284	14.2	85.8
CaAl(2.5)MM	98.2	0.246	18.2	81.8
Ni/CaAl(2.5)MM	52.3	0.247	11.6	88.4
CaAl(7.5)MM	143.6	0.289	25.3	74.7
Ni/CaAl(7.5)MM	124.9	0.356	12.8	87.2
CaHMM	218.8	0.272	17.3	82.7
CaHAI(2.5)MM	105.9	0.302	10.0	90.0
Ni/CaHAI(2.5)MM	86.6	0.334	4.9	95.1
CaHAI(7.5)MM	90.4	0.341	8.0	92.0
Ni/CaHAI(7.5)MM	84.3	0.369	11.8	88.2

65,5 м²/г для СаММ. Формирование столбчатой структуры способствует росту относительного количества микропор и уменьшению количества мезопор. После пропитки матрицы раствором нитрата никеля удельная поверхность уменьшается, снижается относительное содержание микропор, в то время как количество мезопор растет. Максимальное значение суммарного истинного объема пор на образцах из СаММ соответствует Ni/CaAlMM-катализатору с концентрацией Al=7,5 ммоль/г. глины и составляет 0,356 см³/г в отличие от 0,284 см³/г на исходном образце. Удельная поверхность Са(Н)ММ после активации кислотой увеличивается более чем в три раза по сравнению с исходной СаММ (таблица 1). В отличие от СаММ введение Al в СаНММ приводит к снижению удельной поверхности и относительного содержания микропор, росту количества мезопор, сопровождающееся ростом суммарного истинного объема пор. Нанесение Ni на матрицу из СаHAlMM так же, как и в случае СаAlMM, приводит к уменьшению удельной поверхности и относительного содержания микропор. Значения суммарного объема пор для Ni/CaHAlMM - растет и максимальное значение также соответствует Ni/CaHAl(7,5)ММ – катализатору.

Для процесса изомеризации н-гексана предпочтительно наличие мезопор (20-100 Å) [5]. Результаты анализа показали, что на всех образцах отсутствуют макропоры (более 100 Å), а распределение пор смещено в сторону мезопор. Максимальное количество их наблюдается на Ni-нанесенных катализаторах на основе исходного СаММ и активированного СаНММ. Относительное количество мезопор близко для обеих изученных концентраций алюминия и составляет 88,4% и 87,2% для Ni/CaAlMM с содержанием Al³⁺ 2,5 и 7,5 ммоль/г. глины соответственно. На образцах из Са(Н)ММ максимальное количество мезопор обнаружено на Ni/CaHAl(2,5)ММ – катализаторе (95,1%).

Методом РФА показано, что на образцах СаММ после пилларирования, базальный рефлекс исчезает при всех концентрациях алюминия. На образце с концентрацией Al=2,5 ммоль/г. гл. при исчезновении базального рефлекса все остальные структурные элементы остаются без изменений. При концентрации Al=5,0 ммоль/г. гл. рефлексы монтмориллонита уменьшаются по интен-

сивности, растут рефлексы кварца и появляются рефлексы, соответствующие Al₂O₃ (JCPDS 29-63). Самые малоинтенсивные рефлексы монтмориллонита наблюдаются при концентрации Al=7,5 ммоль/г. гл., что свидетельствует о частичном разрушении кристаллической решетки ММ.

При пилларировании Са(Н)ММ базальный рефлекс по сравнению с исходным образцом уменьшается по интенсивности и межплоскостному расстоянию, но не разрушается, как на образцах из СаММ.

Представляло интерес исследовать катализические свойства Ni-катализаторов в реакции гидроконверсии н-гексана. На Ni/CaAlMM- катализаторе без алюминия при 250 и 300° конверсия почти в два раза ниже, чем на пилларированных образцах. С повышением температуры степень превращения н-гексана значительно растет и при 400° составляет 73,0%. В продуктах реакции при данной температуре обнаружены только C₁-C₃ – углеводороды, т.е. преобладает процесс гидрокрекинга. При внесении в состав катализатора алюминия с концентрацией Al/глина=2,5 ммоль/г при температуре 250° конверсия составляет 0,22%, с ростом температуры конверсия увеличивается и достигает максимального значения при температуре 400°C = 27,2% (рисунок 1, кри-ва 2).

Максимальное значение конверсии при 250°C наблюдается на катализаторе с концентрацией Al/глина= 5,0 ммоль/г и составляет 0,25%, с ростом температуры она также растет, но незначительно и при 400°C равна 0,77%. Такое незначительное увеличение степени превращения н-гексана объясняется тем, что на катализаторе данного состава не образуется газообразных продуктов, которые имеют значительные выходы на других составах катализаторов. При увеличении концентрации Al/глина до 7,5 ммоль/г при низких температурах конверсия имеет низкие значения (0,17% – 250°C; 0,2% – 300°C), а при увеличении температуры резко растет и при 400°C составляет 19,1% (рисунок 1). Газы – C₁-C₃ образуются только при 400°C, но в отличие от катализатора без алюминия на пилларированных образцах при высоких температурах, помимо газообразных углеводородов, обнаружены продукты изомеризации (изо-C₆ и изо-C₇).

Величины конверсии н-гексана и выходы газообразных углеводородов при высоких темпе-

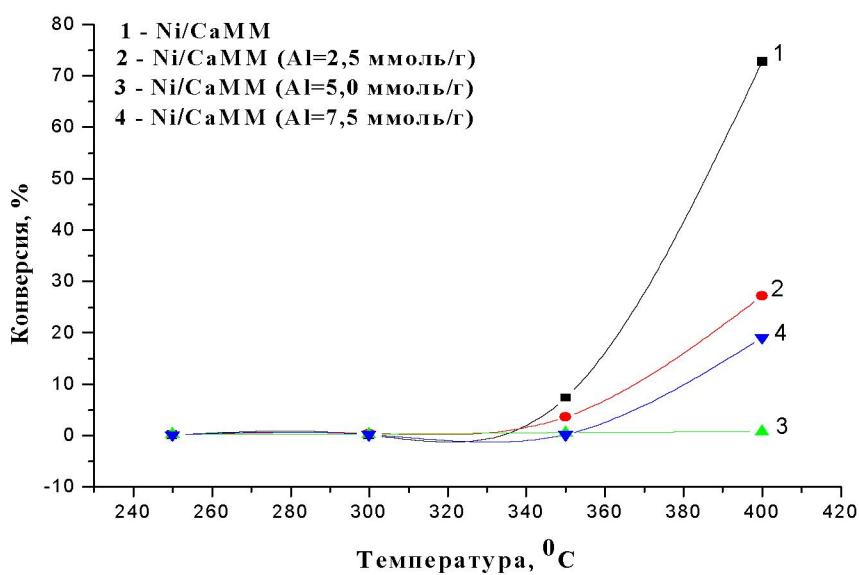
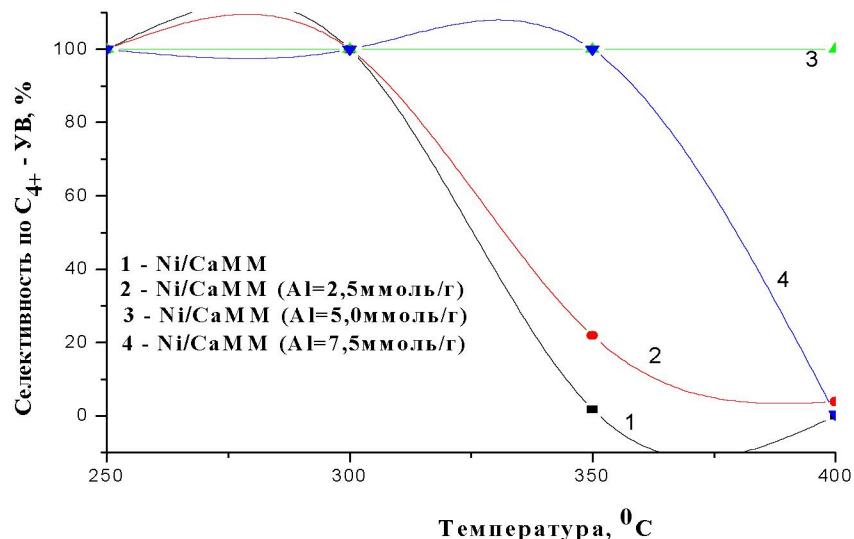


Рис. 1. Конверсия н-гексана на Ni/CaMM-пилларированных катализаторах

Рис. 2. Изменение селективности по изомерным C_{4+} -углеводородам при изомеризации н-гексана на Ni/CaAlMM-пилларированных катализаторах в зависимости от температуры процесса

ратурах имеют близкие значения, т.к. вносят основной вклад в конверсию н-гексана, при низких же температурах основное направление реакции – изомеризация: при 250 – 300° на всех катализаторах образуются только изомеры. Селективность по C_{4+} -изомерам при данных температурах во всех случаях составляет 100% (рис. 2). На катализаторе с Al/глина=7,5 ммоль/г значение селективности по C_{4+} -изомерам падает только при температуре 400°, а на катализаторе с концентрацией Al/глина=2,5 ммоль/г селективность начинает резко падать уже при 350°, т.к. именно при этой температуре начинается значительный

рост процесса гидрокрекинга и на этом составе катализатора максимальные выходы газов – C_1-C_3 в сравнении с другими пилларированными образцами. На катализаторе с концентрацией Al/глина= 5,0 ммоль/г селективность по C_{4+} составляет 100% при всех изученных температурах.

Селективности по C_6 -изомерам имеют меньшие значения по сравнению с селективностью по C_{4+} на всех составах катализаторов и при всех изученных температурах, т.к. во всех случаях в изомеризате были обнаружены C_7 -изомеры (2,4-диметилпентан и 3,3-диметилпентан), причем 3,3-диметилпентан, как и 2,4-диметилпентан

Таблица 2. Влияние концентрации алюминия на распределение КЦ на 5%Ni/CaMM- катализаторах

№ Кт	Катализатор	T _{дес} , °C	Кол-во КЦ, мкмоль NH ₃ /г	Относительное кол-во КЦ, %	Σ кол-во КЦ
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	8,2	6,7	121,1
		259,1	106,8	88,2	
348	Ni/CaAl(7,5)MM	435,7	6,1	5,1	105,0
		112,6	17,2	16,4	
		242,2	87,8	83,6	

образуется только при повышенных температурах.

Для определения суммарного количества кислотных центров и их распределения по температурам десорбции изученные катализаторы были исследованы методом термодесорбции аммиака. Полученные данные сведены в таблицу 2.

Как видно из таблицы 2, на катализаторе 328 суммарное количество кислотных центров (КЦ) равно 15,1 мкмоль NH₃/г, при пилларировании образцов алюминием сумма КЦ резко возрастает.

Максимальное суммарное количество кислотных центров для пилларированных образцов наблюдается на катализаторе №347 (121,1 мкмоль NH₃/г). В отличие от других катализаторов на этом же составе появляется высокотемпературный пик при 435,7 °C и растет интенсивность пика с T_{дес}=259,1°, соответствующего кислотным центрам средней силы (106,8 мкмоль NH₃/г).

На образцах с концентрациями алюминия 2,5 и 7,5 ммоль/г температуры десорбции и распределение кислотных центров очень схожи между собой. Поведение катализатора №347 в реакции гидроконверсии резко отличается от других составов. На нем не образуется газов – C₁-C₃ и наблюдается селективность = 100% по C₄₊-изомерам при всех изученных температурах (рисунок 2).

Следующим этапом исследований было испытание Ni/катализаторов на основе активированного кислотой монтмориллонита, пилларированного алюминием в реакции гидроконверсии н-гексана (таблица 3).

Как видно из таблицы 3, на Ni/Ca(H)MM-катализаторе конверсия н-гексана растет с ростом температуры за счет образования газообразных

углеводородов C₁-C₃. При 250°C в изомеризате обнаружены только небольшие количества 3-метилпентана (0,15%) и 2,4-диметилпентана (0,15%). Газы C₁-C₃ при данной температуре не образуются. При повышении температуры до 300°C конверсия составляет 7,0%, но при этом селективность по C₆- и C₄₊-углеводородам значительно снижается и составляет 5,4% и 6,9%, соответственно. В продуктах реакции кроме изомеров обнаружены значительные количества C₁-C₃-углеводородов (3,1%) и н-пентана (3,4%) и незначительные количества C₆ и C₇-углеводородов (таблица 3).

При температуре 350°C выход газов составляет 37,4%, но сохраняется небольшое количество углеводородов нормального и изостроения в отличие от состава продуктов реакции при 400°C, где конверсия составляет 89,3% и численно равна выходу C₁-C₃-углеводородов. Других продуктов не обнаружено.

При нанесении Ni на пилларированный Ca(H)MM можно выявить влияние концентрации вводимого оксида алюминия на активность и направление реакции превращения н-гексана. С ростом концентрации оксида алюминия изомеризующая активность Ni-катализаторов при 250° растет с 1,1 до 12,9%. При температуре 250°C на всех составах катализаторов образуются только углеводороды изостроения и селективность по C₄₊-изомерам равна 100% во всех случаях (таблица 3). Кроме того, введение Al в CaН-форму MM снижает удельный вес процессов гидрокрекинга при повышенных температурах. Так, выход C₁-C₃ – углеводородов при 400° снижается с 17,8% до 5,2% с ростом концентрации оксида алюминия с 2,5 до 7,5 ммоль/г, в то время как на Ni/Ca(H)MM- катализаторе в этих условиях выход C₁-C₃-газов составляет 89,3%.

Таблица 3. Гидроконверсия н-гексана на 5%Ni/Ca(H)AlMM-катализаторах

№п/п	Катализатор, Al ³⁺ /MM (ммоль/г)	T, °C	α, %	S _{C4+}	S _{C6}	Состав продуктов, %				
						ΣC ₁ -C ₃	ΣC ₄	ΣC ₅	ΣC ₆	ΣC ₇
340	Ni/Ca(H)MM	250	0,3	100	100	0	0	0	0,15	0,15
		300	7,0	6,9	5,4	3,1	0	3,4	0,4	0,1
		350	45,8	10,4	0,36	37,4	0	8,1	0,3	0,05
		400	89,3	0	0	89,3	0	0	0	0
349	Ni/Ca(H) Al(2,5)MM	250	1,1	100	91,5	0	0	0	1,0	0,01
		300	30,9	11,8	0,7	25,3	3,4	2,0	0,2	0,01
		350	33,9	6,5	0,7	31,7	1,9	0,02	0,25	0,02
		400	18,3	2,7	2,5	17,8	0	след	0,45	0,05
350	Ni/Ca(H) Al(5,0)MM	250	1,6	100	79,8	0	0	0	1,3	0,3
		300	6,9	11,9	10,8	6,1	0	0	0,7	0,1
		350	11,7	2,0	1,6	11,4	0	0,01	0,2	0,04
		400	11,7	4,3	3,6	11,2	0	0	0,4	0,1
351	Ni/Ca(H) Al(7,5)MM	250	12,9	100	97,6	0	0	0	12,6	0,3
		300	1,6	100	82,7	0	0	0	1,3	0,3
		350	6,7	13,1	10,5	5,8	0	0	0,7	0,2
		400	5,5	5,4	2,6	5,2	0	0	0,1	0,15

Таблица 4. Влияние концентрации оксида алюминия на распределение КЦ на Ni/Ca(H)MM-катализаторах

№ Кт	Катализатор, Al ³⁺ /MM (ммоль/г)	T _{дес} , °C	Кол-во КЦ Мкмоль NH ₃ /г.кт	Относительное кол-во КЦ, %	Σ кол-во КЦ (Мкмоль NH ₃ /г.кт)
340	Ni/Ca(H)MM	104,1	24,3	14,6	168,0
		216,4	119,2	71,0	
		351,9	24,2	14,4	
349	Ni/Al/Ca(H) MM (2,5)	106,8	19,0	13,6	139,7
		220,2	120,7	86,4	
350	Ni/ Al /Ca(H) MM(5,0)	98,3	5,2	7,3	70,8
		136,5	29,8	42,1	
351	Ni /Al /Ca(H) MM(7,5)	261,3	35,8	50,6	114,4
		113,9	34,7	30,3	
		237,2	79,7	69,7	

Наибольшие значения селективности по C₄₊-изомерам найдены на Кт № 351 (Al=7,5 ммоль/г). На этом же катализаторе наиболее низкие выходы газов C₁-C₃ и наибольшее количество изо-C₆ при 250°С. Селективность по C₆-изомерам равна 97,6% и образуется максимальное количество 3-метилпентана - 10,9% при температуре 250°. Углеводороды нормального строения при всех изученных температурах не образуются, т.е. превалируют процессы гидроизомеризации (таблица 3).

Для определения количества кислотных центров (КЦ) и их распределения по силе, катализаторы были исследованы методом термодесорбции аммиака. Данные представлены в таблице 4.

Как видно из таблицы 4, пилларирование оксидом алюминия приводит к исчезновению высокотемпературного пика десорбции аммиака. Вследствие этого, Ni/Al/Ca(H)MM-катализаторы характеризуются меньшей гидрокрекирую-

щей активностью. Введение оксида алюминия способствует снижению суммарного количества кислотных центров по сравнению с Ni/Ca(H)MM. Катализатор с концентрацией оксида алюминия 7,5 ммоль Al³⁺/г имеет промежуточное по сравнению с катализаторами с 2,5 и 5,0 ммоль Al³⁺/г суммарное количество кислотных центров (114,4 мкмоль NH₃/г.кт) с максимумами десорбции аммиака при 113,9 и 237,2°С. Известно, что процессу изомеризации н-гексана способствует наличие мезопор (20-100 Å) и формирование кислотных центров средней силы [4]. Совокупность этих свойств характерна для Ni/Ca(H)AlMM-катализатора, который при 250° проводит селективную изомеризацию н-гексана. Таким образом, были определены составы бесцелитных Ni-катализаторов, характеризующихся высокой изомеризующей активностью. На оптимальном Ni/Ca(H)AlMM-катализаторе из н-гексана при 250°С

образуются изомеры с выходом 12,9%. На этом катализаторе гидрокрекирующая активность остается низкой даже при 400⁰С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Якобс П. Карбонийионная активность цеолитов. М.: Химия 1998 142 С.
2. Розенгард М.И., Вьюнова Г.М, Исагулянц Г.В. Слоистые силикаты как катализаторы // Усп. химии. 1988, Т.57. Вып. 2. С. 204-227.
3. Katdare S.P., Ramaswamy V., Ramaswamy A.V. Ultrasonication: a Competitive Method of Intercalation for the Preparation of Alumina Pillared Montmorillonite // Catal. Today. 1999, №49. P.313-320.
4. Закарина Н.А., Корнаухова Н.А. Никелевые катализаторы, модифицированные цеолитами различных типов и

гетерополикислотами, в реакции гидроконверсии н-гексана // Известия НАН РК. Сер. хим. 2006г. №3. стр. 18-23.

5. Крылов О.В. Гетерогенный катализ / М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 679 с.: ил.

Резюме

Пиллариленген Таган монтмориллонитіндегі бастапқы және активтеген формасына қондырылған Ni-катализаторы нгексанның гидроконверсия реакциясында зерттелінді. Алюминий концентрациясының тәуелділігіне қарай үлгінің активтілігі, құрылыштық және қасиеттік өзгеруі қарастырылған.

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

Поступила 18.09.2007 г.