

Н. А. ЗАКАРИНА, Н. А. КОРНАУХОВА, Л. В. КОМАШКО

ГИДРОКОНВЕРСИЯ *n*-ГЕКСАНА НА НАНЕСЕННЫХ Ni-КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОМ ZSM-5 И ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТАМИ

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

Одним из продуктов первичной переработки нефти является легкая фракция прямогонного бензина, состоящая главным образом из углеводородов C₅–C₇. Обычно при получении товарных бензинов эту фракцию в количестве 10–20% приходится добавлять к другим бензиновым фракциям, хотя из-за того, что она содержит большое количество нормальных и слаборазветвленных углеводородов, ее октановое число, как правило, не превышает 70 (по исследовательскому методу). Для того чтобы отсутствие низкооктановых компонентов не ухудшало антидетонационных качеств бензинов, а также для исключения использования экологически вредных присадок, актуальным является применение реакции изомеризации парафинов как метода увеличения октановых показателей прямогонных бензино-

вых фракций [1]. Из-за масштабности процесса изомеризации *n*-алканов экономически целесообразным представляется использование в качестве металлической составляющей таких катализаторов вместо платиновых металлов неблагородного металла, в частности никеля [2].

Известно, что более активного использования внесенного в катализатор металла можно добиться путем диспергирования его на поверхности носителя введением гетерополикислот (ГПК), которые способствуют также повышению термостабильности катализаторов [3].

В качестве матрицы катализаторов зачастую применяют природные глины с низкой пористостью и смесь аморфного алюмосиликата с глиной. Матрица в цеолитсодержащих катализаторах выполня-

ет ряд важных функций, например, обеспечивает транспорт молекул сырья к частицам цеолита [4].

Нами изучена гидроконверсия α -гексана на цеолитсодержащих Ni-катализаторах, нанесенных на нарынкольскую (НК) глину, с добавками ГПК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследована серия Ni-катализаторов, полученных методом пропитки раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ матрицы из активированной глины нарынкольского месторождения (НК) с добавками цеолита ZSM-5 с модулем 39,5 и различными гетерополикислотами (ГПК) (SiMo_{12} , SiW_{12} , PW_{12} и PV_3Mo_9).

Катализаторы формовали, высушивали, прокаливали и восстанавливали при 200 и 450°C. Содержание никеля – 5%, цеолита – 15% и ГПК – 1 мас. %.

Катализаторы были испытаны в процессе превращения α -гексана при давлении H_2 1 атм, в интервале температур 250–400 °C, в проточном реакторе на 5 см³ катализатора, объемной скорости α -гексана 0,82 ч⁻¹ и мольном соотношении $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_{14} = 3,5$ [5]. Анализ продуктов реакции проводили методом газожидкостной хроматографии (хроматограф «модель 3700») с применением капиллярной колонки, заполненной скваланом. Для определения кислотных центров использовали метод термодесорбции NH_3 (ТПД NH_3). Катализаторы исследовали электронно-микроскопически (ЭМ-125К) методом одноступенчатых реплик с экстракцией с применением микродифракции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных, представленных в табл., 1 видно, что с ростом температуры от 250 до 300–350 °C конверсия α -гексана растет и достигает постоянной величины при 400 °C. Введение ГПК в состав Ni-ZSM-5-катализаторов повышает активность катализаторов для всех изученных ГПК в интервале температур 250–400 °C (табл. 1). По влиянию на конверсию α -гексана при 300–350 °C ГПК можно расположить в ряд: $\text{SiMo}_{12} > \text{PW}_{12} > \text{PV}_3\text{Mo}_9 > \text{SiW}_{12}$. Максимальная конверсия α -гексана при 250 °C, равная 59,2%, наблюдалась на Ni-ZSM-5-катализаторе с PV_3Mo_9 . Селективность по изогексанам составляла 34,3%, тогда как селективность по всем изомерам, начиная с изо- C_{4+} , равна 46,5%.

На примере α -гексана показано, что Ni-катализаторы с добавками цеолита ZSM-5 имеют разные значения селективности по изомерам в зависимости от природы модифицирующей гетерополикислоты в интервале температур 250–400 °C. На катали-

Таблица 1. Влияние температуры на гидроконверсию α -гексана на Ni, ГПК/ ZSM-5/ НК-катализаторах (α-конверсия, S-селективность)

| ГПК | 250°C | | | 300°C | | | 350°C | | | 400°C | | |
|--------------------------|--------------|------------------|---------------------|--------------|------------------|---------------------|--------------|------------------|---------------------|--------------|------------------|---------------------|
| | α , % | S_{C_6} | $S_{\text{C}_{4+}}$ |
| Без ГПК | 8,8 | 17,8 | 17,8 | 53,5 | - | 1,7 | 65,8 | 3,6 | 11,1 | 74,3 | 9,5 | 15,6 |
| SiW_{12} | 13,2 | 7,6 | 24,4 | 58,8 | 7,4 | 13,0 | 73,3 | 16,8 | 28,0 | 72,3 | 20,8 | 28,0 |
| SiMo_{12} | 43,7 | 46,8 | 54,3 | 82,0 | 3,45 | 25,0 | 86,0 | 7,4 | 24,0 | 87,7 | 10,6 | 19,6 |
| PV_3Mo_9 | 59,2 | 34,3 | 46,5 | 76,7 | 9,4 | 29,2 | 83,0 | 15,9 | 31,3 | 83,6 | 11,2 | 17,7 |
| PW_{12} | 31,4 | 48,7 | 80,3 | 64,8 | 14,7 | 34,7 | 84,0 | 13,3 | 29,7 | 88,4 | 7,4 | 11,3 |

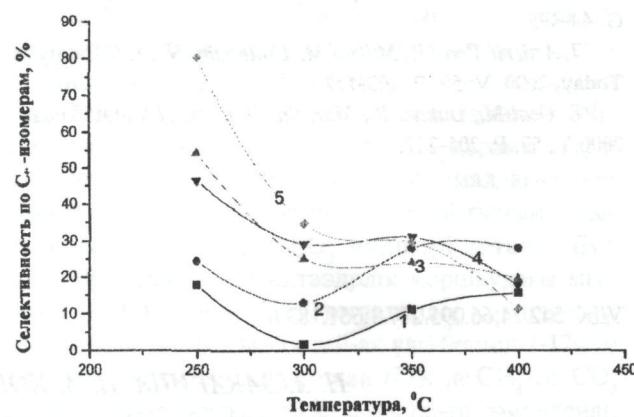


Рис. 1. Влияние различных ГПК на селективность по C_{4+} -изомерам, % в реакции гидроконверсии α -гексана на 5% Ni/ZSM-5/НК-ГПК в катализаторах в зависимости от температуры.

1 – без ГПК; 2 – SiW_{12} ; 3 – SiMo_{12} ; 4 – PV_3Mo_9 ; 5 – PW_{12}

заторе без добавления ГПК наблюдаются наименьшие значения селективности по изомерам при всех изученных температурах (табл. 1, рис. 1). При введении гетерополикислот селективность по изомерам при всех температурах резко возрастает. Оптимальной температурой для процесса изомеризации является 250 °C, а ряд ГПК по влиянию на изомеризующую активность Ni-катализаторов при этой температуре имеет вид: $\text{PW}_{12} > \text{SiMo}_{12} > \text{PV}_3\text{Mo}_9 > \text{SiW}_{12}$. С повышением температуры селективность уменьшается на всех Ni-катализаторах, модифицированных гетерополикислотами, кроме SiW_{12} (см. рис. 1, кривая 2), что можно объяснить ее высокой термостабильностью.

Анализ продуктов реакции показал, что наряду с реакцией гидроизомеризации на изученных Ni-катализаторах α -гексан подвергается гидрокрекингу с образованием C_1 – C_4 -углеводородов нормального и изостроения. Количество изогексанов – 2МП

Таблица 2. Состав продуктов реакции изомеризации н-гексана на Ni, ГПК/ ZSM-5/ НК-катализаторах

| ГПК | T, °C | Состав продуктов реакции, % | | | | |
|-------------|-------|-----------------------------|--------------|--------------|------|------|
| | | ΣC_1-C_3 | ΣC_4 | ΣC_5 | 2МП | 3МП |
| SiW_{12} | 250 | 4,2 | 1,2 | 4,7 | 0,9 | 1,0 |
| | 300 | 28,2 | 10,5 | 15,9 | 3,0 | 1,3 |
| | 350 | 37,8 | 9,5 | 29,4 | 8,4 | 4,0 |
| | 400 | 44,3 | 6,2 | 6,7 | 9,6 | 5,5 |
| $SiMo_{12}$ | 250 | 10,7 | 3,2 | 9,4 | 3,1 | 16,9 |
| | 300 | 48,6 | 13,8 | 16,7 | 2,2 | 0,7 |
| | 350 | 56,2 | 9,1 | 14,3 | 4,5 | 1,9 |
| | 400 | 65,3 | 4,2 | 8,8 | 6,4 | 2,9 |
| PV_3Mo_9 | 250 | 17,0 | 4,9 | 17,0 | 14,6 | 5,7 |
| | 300 | 48,5 | 9,4 | 11,5 | 5,0 | 2,2 |
| | 350 | 52,3 | 6,9 | 22,1 | 8,7 | 4,5 |
| | 400 | 67,4 | 3,8 | 3,0 | 5,7 | 3,7 |
| PW_{12} | 250 | 6,2 | 1,9 | 8,0 | 10,7 | 4,6 |
| | 300 | 33,5 | 7,8 | 14 | 6,6 | 2,9 |
| | 350 | 53,9 | 7,5 | 11,4 | 7,3 | 3,8 |
| | 400 | 77,3 | 2,2 | 2,4 | 4,0 | 2,5 |
| Без ГПК | 250 | 2,6 | - | 4,6 | - | 1,6 |
| | 300 | 31,5 | 9,8 | 12,2 | - | - |
| | 350 | 41,6 | 10,5 | 11,3 | 2,0 | 0,4 |
| | 400 | 54,3 | 6,44 | 17,77 | 4,6 | 2,4 |

и 3МП значительно меньше, чем продуктов гидрокрекинга (табл. 2).

Выходы метана и пропана колеблются от 4 до 77%.

На рис. 2 показана зависимость выхода газов от температуры процесса для катализаторов, модифицированных различными ГПК.

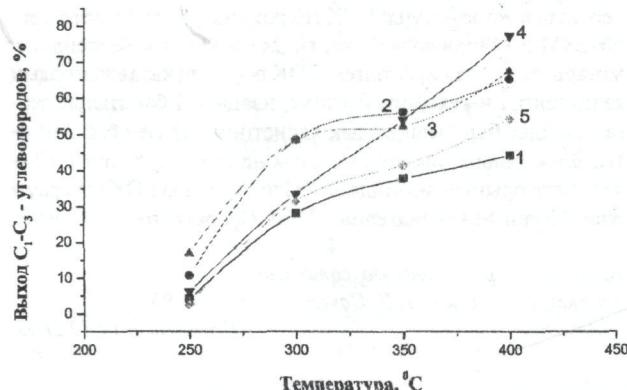


Рис. 2. Зависимость выхода C_1-C_3 -углеводородов на 5% Ni/ZSM-5/НК-катализаторах от температуры для различных гетерополикислот: SiW_{12} (1), $SiMo_{12}$ (2), PV_3Mo_9 (3), PW_{12} (4), без ГПК (5)

На Ni+ZSM-5-содержащих катализаторах выход газов увеличивается с ростом температуры. Так, при 250 °C выход C_1-C_3 -газов на всех катализаторах не превышает 15%, тогда как с повышением температуры до 400 °C выход C_1-C_3 -газов приближа-

ется к 80%. Из рис. 2 видно, что на Ni-катализаторе, модифицированном SiW_{12} , при всех температурах образуется самое низкое количество C_1-C_3 -газов и на этом катализаторе наблюдалась самая высокая селективность по изомерам.

В катализате практически не обнаружены изо- C_7 и изо- C_8 . Таким образом, из представленных в табл. 2 результатов можно сделать вывод о том, что Ni-катализаторы с ZSM-5 проводят преимущественно гидрокрекинг н-гексана.

Наибольшее количество кислотных центров с максимумами десорбции NH_3 при 105, 198 и 354 °C обнаружено на Ni-катализаторе, модифицированном ZSM-5 (Кт 323), причем количество прочновязанных кислотных центров на этом катализаторе значительно выше, чем на катализаторах с ГПК (Кт 320, 322). Для катализаторов с ZSM-5 характерно преобладание процессов гидрокрекинга н-гексана с образованием большого количества C_1-C_3 -газообразных углеводородов. Введение ГПК снижает общее количество кислотных центров по сравнению с результатами на Ni+ ZSM-5-катализаторе. В случае PW_{12} (рис. 3, Кт 322) растет относительное содержание слабых и средних КЦ, а в случае $SiMo_{12}$ (рис. 3, Кт 320) – средних и сильных КЦ по сравнению с данными на Ni-катализаторе без ГПК. Кроме того, при введении ГПК пиков десорбции средне- и прочновязанного аммиака смешались в высокотемпературную область на 10–35°.

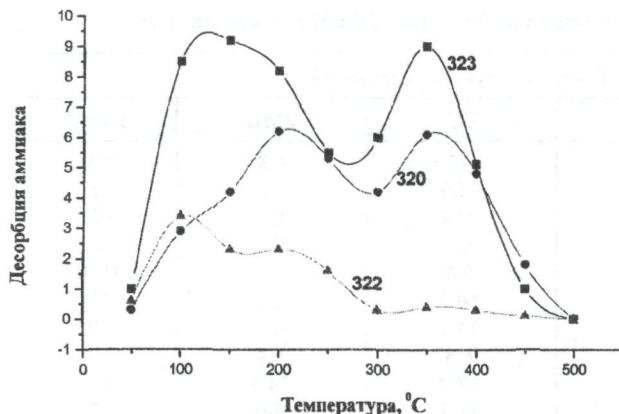


Рис. 3. Кривые термодесорбции NH_3 с Ni+ZSM-5 -катализаторами, модифицированных ГПК: 323 – без ГПК; 320 – SiMo_{12} ; 322 – PW_{12}

Сопоставление данных по термодесорбции аммиака с каталитической активностью Ni-катализаторов в процессе гидроконверсии n -гексана показывает, что с введением ГПК и уменьшением количества кислотных центров конверсия и селективность по изомерам в интервале температур 250–350 °C возрастают по сравнению с результатами на Ni-катализаторе без ГПК (см. табл. 1).

Методом электронной микроскопии с микродифракцией определено влияние модифицирующих добавок в составе композитных Ni-катализаторов на дисперсность частиц, состояние металлического компонента и степень взаимодействия компонентов катализатора между собой.

Показано, что внесение ГПК (SiMo_{12}) в Ni-катализатор на НК с последующей прокалкой при 500 °C приводит к разложению ГПК ($T_{\text{разл}} \text{SiMo}_{12} = 350^\circ\text{C}$) и взаимодействию Ni с оксидами Mo. Методом микродифракции были идентифицированы наряду с Ni_2O_3 размером 100–200 Å, молибдат никеля NiMoO_4 (JCPDS, 33-948), оксиды молибдена различного состава – Mo_8O_{23} , MoO_3 (JCPDS, 5-339) (JCPDS, 21-569) и интерметаллид Ni_3Mo (JCPDS,

17-572). Модифицирование Ni/HK+ГПК -катализатора высококремнеземным цеолитом ZSM-5 приводит к диспергированию оксида $\text{Ni} - \text{Ni}_2\text{O}_3$, разрушению NiMoO_4 , оксидов Mo различного состава и формированию плотных агрегатов размером 100–200 Å, идентифицированных как интерметаллид Ni_3Mo (JCPDS, 17-572).

Таким образом, модифицирование Ni+ZSM-5/HK -катализаторов различными ГПК приводит к росту изомеризующей способности катализаторов, особенно при 250–300 °C, что обусловлено влиянием ГПК на формирование кислотных центров и степенью взаимодействия компонентов катализатора, а также дисперсностью никеля в оксидной и металлической формах на поверхности носителя.

ЛИТЕРАТУРА

- Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Под ред. Дж. Рабо. М.: Мир, 1980. Т.2. 365 с.
- Навалихина М.Д., Проскурин А.М., Крылов О.В. //Каталит в промышленности. 2001. №1. С.41-46.
- Zakarina N.A., Artukhina G.V., Volkova L.D. //Russian-Korean Seminar on catalysis. Novosibirsk. May 16-19, 1995. P.82-83.
- Раджагопалан К., Хабиб Е. П. // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. 1993. №8. С.81-86.
- Закарина Н. А., Волкова Л. Д., Аутанов А. М., Корнаухова Н.А.// Нефтехимия. 2005. Т. 45, №3. С.214-218.

Резюме

n -гексаның Ni-катализаторында модифицирленген цеолитпен және өртүрлі ГПК гидроконверсиясы зерттелген. Ni-ZSM-5 катализаторының гидрокрекингтік белсенділігі жоғары екен-дігі көрсетілген. ГПК өсерінен катализатордың селективтігі n -гексаның изомеризациясы бағытында жоғарылады, бұл қышқылдық қасиетінің өсуімен байланысты. Электронды микроскопиялық өдіспен зерттелінген Ni-катализаторының өнімінде 500 °C прокалкада ГПК, ыдырауы және Ni-дің Mo оксидтерімен NiMoO_4 өрекеттесуі табылған.

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

Поступила 19.12.2005.