

УДК 665.656.2;622.361.16

Н. А. ЗАКАРИНА, А. К. АКУРПЕКОВА, Л. Д. ВОЛКОВА, В. П. ГРИГОРЬЕВА

ГИДРОКОНВЕРСИЯ *н*-ГЕКСАНА НА НИКЕЛЕВЫХ НА СТОЛБЧАТОЙ ГЛИНЕ КАТАЛИЗАТОРАХ

Рассмотрена каталитическая реакция изомеризации *н*-гексана на никелевом катализаторе, нанесенном на столбчатый монтмориллонит с различными соотношениями Al^{3+} /глина. Обнаружено образование значительных количеств C_{6+} -изомеров. Определены кислотные характеристики катализаторов.

Изомеризация и дегидрирование, являющиеся традиционными методами селективной конверсии парафиновых углеводородов, в настоящее время интенсивно развиваются в связи с появлением новых высокоселективных катализаторов. Экономическая эффективность процессов изомеризации и дегидрирования парафиновых углеводородов обусловлена низкой металло- и энергоемкостью, высокой селективностью, простотой технологического оформления и безотходностью технологии. Объединяют реакции изомеризации, дегидрирования и диспропорционирования общий химизм и использование однотипных катализаторов.

Известно, что реакцию изомеризации осуществляют, как правило, на металлоцеллитных катализаторах, нанесенных на термостабильные оксидные носители с развитой поверхностью. Наиболее широко используемыми активными и избирательными катализаторами процесса изомеризации *н*-алканов являются платиновые цеолиты содержащие контакты, нанесенные на оксид алюминия, или алюмосиликаты [1]. С открытием нового класса материалов—пилларизованных глин, обладающих широким спектром кислотных центров, привлекательными становятся металлы содержащие бесцеолитные контакты на их основе. Вызывает интерес использование вместо благородного металла в качестве металлической составляющей неблагородного металла.

Целью настоящей работы явилось изучение свойств бифункциональных на столбчатом монтмориллоните [2] никелевых катализаторов в реакции гидроизомеризации *н*-гексана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс приготовления столбчатых глин с фиксированным в межслоевое пространство оксидом алюминия описан нами ранее [3]. Согласно [4] оптимальной концентрацией никеля в металлоцеллитном катализаторе является 5 мас.%. В представ-

ленной работе 5%-ные никелевые катализаторы готовили методом пропитки столбчатого монтмориллонита нитратом никеля с последующим термическим разложением. Для синтеза фиксированного алюминием таганского монтмориллонита (Al-HMM) использовали его Н-форму. Соотношение $\text{Al}^{3+}/\text{HMM}$ составляло 2,5; 5,0 и 7,5 ммоль/г глины. Рентгенофазовый анализ синтезированных столбчатых глин и катализаторов на их основе проводили на дифрактометре DRON-4×0,7 с CoK_{α} -излучением. Содержание кислотных центров (КЦ) и их силу определяли методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака. Синтезированные катализаторы испытывали в реакции гидроизомеризации *н*-гексана в интервале температур 250–400 °C при атмосферном давлении водорода, мольном отношении $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_{14}=3,5$ и объемной скорости подачи гексана, равной 0,82 ч⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы активированного (Н-форма) таганского монтмориллонита, фиксированного различным количеством оксидов алюминия, и никелевых катализаторов на его основе приведены на рис.1.

По сравнению с Н-формой во всех представленных образцах наблюдается расширение межплоскостных расстояний монтмориллонита. Если для Н-формы d_{001} составляет 14,1 Å, то для Al-HMM с соотношением 2,5 ммоль/г – 19,0, для 5,0 ммоль/г – 18,2 и 7,5 ммоль/г – 18,3 Å. Введение металла несколько снижает интенсивность и значения d_{001} до 17,0 и 17,45 для Al/HMM 2,5 и 7,5 ммоль/г. Для Al/HMM=5,0 ммоль/г значение d_{001} остается неизменным.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что полосы 1,49; 1,65–1,69; 2,52–2,56; 4,45–4,49; 17,10–19,04 являются основными характерными рентгеновскими отражениями активированного монтмориллонита. Аналогичные

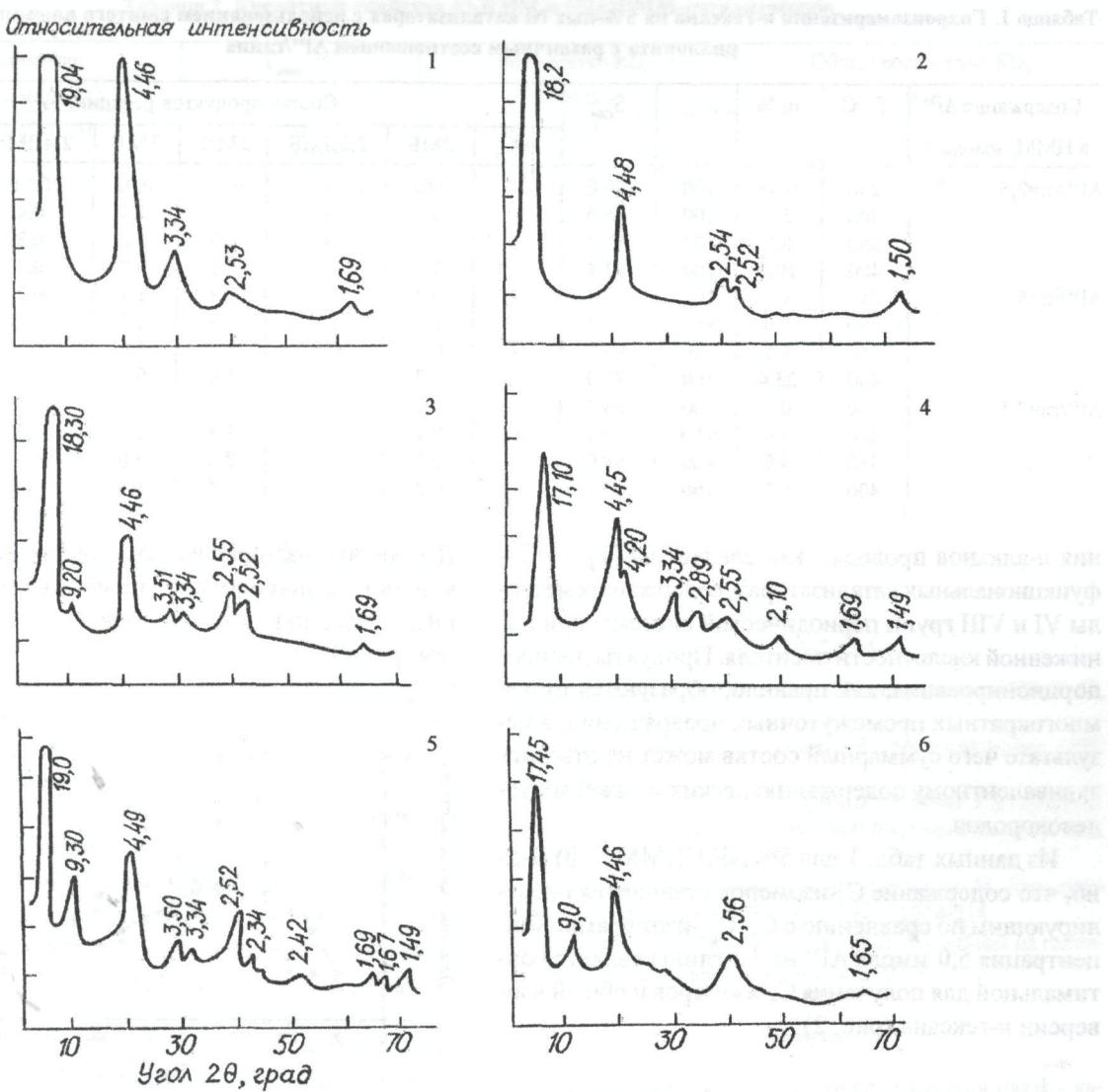


Рис. 1. Дифрактограммы фиксированного алюминием таганского монтмориллонита и Ni-катализаторов на его основе.
1 – Al-HMM=2,5 ммоль/г; 2 – Al-HMM=5,0 ммоль/г; 3 – Al-HMM=7,5 ммоль/г; 4 – Ni/Al-HMM=2,5 ммоль/г;
5 – Ni/Al-HMM=5,0 ммоль/г; 6 – Ni/Al-HMM=7,5 ммоль/г

данные для монтмориллонита представлены в [5]. Полосу 2,89 в сочетании с 2,1 (см. рис.1, кривая 4) можно отнести согласно IC PDS 14-481 к фазе Ni_2O_3 ; полосы 3,51 (IC PDS 12-539) и 4,20 (IC PDS 31-26) – к дополнительной фазе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Рассмотрим изменение каталитической активности столбчатых глин при введении никеля (табл. 1). Без металла глины не обладают гидроизомеризующей способностью.

При всех температурах реакция протекает со 100%-ной селективностью по C_{5+} -изомерам. В продуктах реакции обнаружены C_5 , C_6 и C_7 -изомеры: 2-метилбутан (2МБ), 2,2-диметилбутан (2,2 ДМБ), 2-

метилпентан (2МП), 3-метилпентан (3МП) и изогептаны-2,4-диметилпентан (2,4ДМП), 3,3-диметилпентан (3,3ДМП). Значения селективности по C_{6+} колеблются в зависимости от появления продуктах C_7 изомеров (2,4 ДМП и 3,3ДМП) и количества 2-метилбутана. Присутствие C_7 -изомеров является отличительной чертой Ni катализаторов по сравнению с палладиевыми на столбчатом Al-HMM катализаторами [3]. Изомерные диметилпентаны являются ценными компонентами бензинов. Их появление в составе продуктов изомеризации *n*-гексана связано, очевидно, с побочно протекающей реакцией диспропорционирования. Реакцию диспропорционирова-

Таблица 1. Гидроизомеризация *n*-гексана на 5%-ных Ni катализаторах с использованием смешанного алюминием монтмориллонита с различным соотношением Al³⁺/глина

Содержание Al ³⁺ в НММ, ммоль/г	T, °C	α , %	S_{C_5+}	S_{C_6+}	Состав продуктов реакции, %						
					<i>n</i> -C ₅	2МБ	2,2ДМБ	2МП	3МП	2,4ДМП	3,3ДМП
Al ³⁺ /гл=2,5	250	0.05	100	80.0	-	0.01	-	0.01	0.02	0.01	-
	300	5.7	100	86.0	-	0.6	-	1.8	1.4	0.4	-
	350	8.7	100	87.4	-	1.1	-	4.3	3.0	0.3	-
	400	10.7	100	92.5	-	0.8	-	5.3	3.7	0.4	0.5
Al ³⁺ /гл=5	250	4.7	100	95.7	-	0.2	-	2.3	1.7	0.2	0.3
	300	3.6	86.1	83.3	0.5	0.1	-	1.4	1.2	0.4	-
	350	4.5	100	97.8	-	0.1	0.5	2.0	1.6	0.3	-
	400	23.4	100	97.0	-	0.7	-	1.0	0.8	0.4	20.5
Al ³⁺ /гл=7,5	250	0.3	100	66.7	-	0.1	-	-	0.1	0.1	-
	300	3.4	82.3	79.4	0.6	0.1	-	1.3	1.1	0.3	-
	350	4.9	100	98.0	-	0.1	-	2.6	2.0	0.2	-
	400	5.3	100	96.2	-	0.2	-	3.4	1.4	0.3	-

ния *n*-алканов проводят, как следует из [1], на бифункциональных катализаторах, содержащих металлы VI и VIII групп периодической системы при пониженной кислотности носителя. Продукты диспропорционирования, как правило, образуются путем многократных промежуточных превращений, в результате чего суммарный состав может не отвечать эквивалентному содержанию легких и тяжелых углеводородов.

Из данных табл. 1 для 5% Ni/AlHMM (5.0) видно, что содержание C₇-изомеров становится превалирующим по сравнению с C₅₊ C₆₊-изомерами. Концентрация 5,0 ммоль Al³⁺ на 1 г глины является оптимальной для получения C₇-изомеров и общей конверсии *n*-гексана (рис. 2).

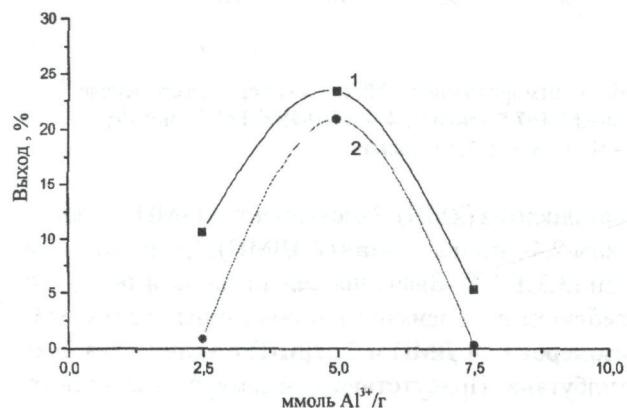


Рис. 2. Зависимость конверсии *n*-гексана (1) и выхода C₇-изомеров (2) Ni/Al-HMM катализаторе при 400 °C

Подобная особенность никелевого катализатора с соотношением Al³⁺/глина=5,0 ммоль/г связана, очевидно, с его кислотностью. Из рис. 3 видно, что распределение кислотных центров по данным ТПД NH₃ определяется количеством Al³⁺, введенного в НММ.

Для Ni-катализатора с использованием Al³⁺/НММ=5,0 ммоль/г зафиксировано оптимальное количество кислотных центров средней силы с $T_{\max} = 160$ °C (см. рис. 3).

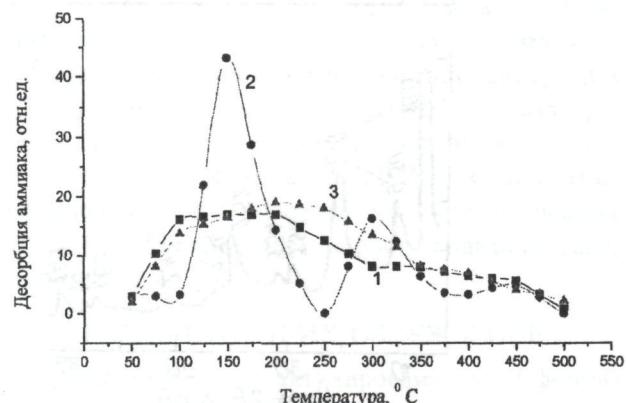


Рис. 3. Изменение кислотных характеристик Ni-катализатора на НММ: 1 – Ni/Al-HMM=2,5 ммоль/г; 2 – Ni/Al-HMM=5,0 ммоль/г; 3 – Ni/Al-HMM=7,5 ммоль/г

Из табл. 2 видно, что с ростом содержания Al³⁺ в НММ увеличивается общее количество кислотных центров, причем максимумы десорбции аммиака сдвигаются в область более высоких температур на 85–140 °C. Если сопоставить данные по ТПД NH₃, то можно видеть, что на Al-HMM (7,5 ммоль/г) количество сильных кислотных центров возрастает до 367,5 мкмоль/г с $T_{\max} = 390$ °C по сравнению с 104,8 мкмоль/г с $T_{\max} = 250$ °C для концентрации Al³⁺ 2,5 ммоль/г.

Сравнение данных рис. 3 и табл. 2 показывает, что введение 5% никеля существенно снижает общее содержание кислотных центров, а максимумы десорбции NH₃ также смещаются в область повы-

Таблица 2. Кислотные свойства Al-HMM и Ni/AlHMM-катализаторов.

Катализатор, (Al ³⁺ /гл, ммоль/г)	T _{макс} , °C	Количество КЦ,		Общее количество КЦ, ммоль/г
		мкмоль/г		
Al-HMM (2,5)	55	172,7		277,5
	250	104,8		
Al-HMM (5,0)	140	165,1		407,4
	330	242,3		
Al-HMM (7,5)	140	39,7		580,5
	190	173,3		
Ni/AlHMM (2,5)	390	367,5		238,9
	115	30,3		
Ni/AlHMM (5,0)	190	138,0		236,7
	350	62,3		
Ni/AlHMM (7,5)	440	7,4		267,3
	160	155,7		
Ni/AlHMM (7,5)	310	56,9		267,3
	435	24,1		
Ni/AlHMM (7,5)	115	29,3		267,3
	210	35,3		
Ni/AlHMM (7,5)	330	151,3		267,3
	415	40,2		

шенных температур. Так, если на Al-HMM десорбция наиболее прочно связанного NH₃ происходит при T_{макс}=250, 330 и 390 °C с увеличением соотношения Al³⁺/глина с 2,5 до 5,0 и 7,5 соответственно, то на Ni/AlHMM соответствующие T_{макс} десорбции NH₃ равны 440, 435 и 415 °C. Усиление направления диспропорционирования n-гексана на Ni/AlHMM (5,0) связано, таким образом, с понижением общей кислотности системы и снижением количества сильных кислотных центров по сравнению с образцами Ni/AlHMM (2,5) и (7,5) (табл.2). Таким образом, на Ni катализаторе, нанесенном на щитый алюминием таганский монтмориллонит, n-гексан превращается с высокой селективностью в изомерные C₅₊-углеводороды в широком интервале температур 250–400 °C. При определенном соотношении Al³⁺/глина Ni/AlHMM катализатор при 400 °C обладает повышенной активностью в диспропорционировании n-гексана с образованием изогептанов, что объясняется превалирующим количеством кислотных центров средней силы при нанесении Ni на AlHMM (5,0).

ЛИТЕРАТУРА

- Бурсиан Н.Р., Коган С.Б. // Успехи химии. 1989. Т. 58, вып. 3. С. 451-474.
- Gil A., Massinon A., Grange P. //Micropor Mater. 1995. V 4. P. 369-375.
- Закарина Н.А., Акурекова А.К., Волкова Л.Д., Григорьева В.П., Шаповалов А.А. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2005. № 6. С. 1-7.
- Закарина Н. А., Волкова Л. Д., Аутанов А. М., Корнаухова Н. А. // Нефтехимия, 2005. Т. 45, №3. С.214-218.
- Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 351 с.

Резюме

Бағаналы монтмориллонитке қондырылған никель катализаторындағы Al³⁺/саз балшықтың өр түрлі қатынастағы n-гексан изомеризациясының каталитикалық реакциясы карастырылды. Едөүр мөлшерде C₆-изомерлері түзілді. Катализатордың қышқылдық қасиеттері анықталды.

Институт органического катализа

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

Поступила 12.01.2006.