

УДК 665.656.2;622.361.16

Н. А. КОРНАУХОВА, Н. А. ЗАКАРИНА, А.А. ШАПОВАЛОВ

## БЕСЦЕОЛИТНЫЕ NI-КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ТАГАНСКОГО МОНТМОРИЛЛОНITA В РЕАКЦИИ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ГЕКСАНА

Была исследована каталитическая активность и физико-химические характеристики Ni-катализаторов, нанесенных на Таганский монтмориллонит в различных модификациях в реакции гидроизомеризации н-гексана.

В производстве катализаторов многих процессов широко используются глины природных месторождений. Однако природные минералы часто не имеют постоянного состава, содержат большое количество примесей, обладающих отравляющим эффектом и характеризуются низкими температурами стабильности, что приводит к быстрой дезактивации каталитической системы.

В целях устранения этих недостатков глины подвергают различным предварительным обработкам, таким как кислотная активация, ионный обмен и т.д. В 70-е годы был создан новый тип катализаторов, которые называют «слоистыми силикатами с опорами» (pillared sheet silicates), а также поперечно-сшитыми (cross-linked) или фиксированными слоистыми силикатами [1]. Пилларирование осуществляют внедрением различных олигокатионов в межслоевые пространства, что приводит к образованию термически стабильных глин, обладающих молекулярно-сетевыми и каталитическими свойствами, с удельной поверхностью 200-500 м<sup>2</sup>/г и межслоевым промежутком (Dd) более 0,9 нм [2].

Фиксирование глинистых минералов олигомерными гидроксо-cationами позволяет получать алюмосиликаты регулярной структуры, размеры полостей в которых существенно больше, чем в крупнопористых цеолитах, включая фожазиты. Это дает возможность использовать фиксированные глины для каталитических превращений крупных молекул, которым недоступна внутренняя поверхность цеолитов [2].

В связи с этим целью данного исследования было изучение физико-химических характеристик и каталитической активности в реакции гидроизомеризации н-гексана бесцелитных никелевых катализаторов, нанесенных на Таганский монтмориллонит в исходной, активированной и пилларированной формах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе выполнения исследований были изучены бесцелитные никелевые катализаторы из трех серий: 1) Ni-катализатор, нанесенный на глину в исходной Ca-форме (CaMM); 2) Ni-катализатор на основе активированного 20%-ной серной кислотой монтмориллонита (CaHMM); 3) Ni-катализаторы, нанесенные на пилларированный Al<sup>3+</sup> Таганский монтмориллонит из исходной (AlCaMM) и активированной форм (AlCaHMM). Концентрация алюминия составляла 2,5; 5,0; 7,5 ммоль/г глины. Пилларирование проводили по методике [3].

Каталитическая активность исследовалась в установке проточного типа на 5 см<sup>3</sup> катализатора при атмосферном давлении, в интервале температур 250-400°C, мольном соотношении H<sub>2</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>=3,5, объемной скорости подачи н-гексана 0,82 час<sup>-1</sup> [4]. Физико-химические характеристики были изучены методами БЭТ, рентгенофазовым анализом и термопрограммированной десорбцией аммиака.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ni/CaMM-катализатор при низких температурах проявляет очень низкую активность, не превышающую 0,2%, при повышении температуры конверсия растет и достигает 72,7% при 400°C, вместе с тем значительно увеличиваются выходы газообразных углеводородов, которые и вносят основной вклад в конверсию н-гексана. При низких температурах на данном составе катализатора селективность по C<sub>4+</sub>-изомерам составляет 100%, при 350°C она резко снижается до 1,8% и при дальнейшем повышении температуры падает до нуля, т.к. при 400°C образуются только C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-газы.

Отсюда следует, что бентонит Таганского месторождения в Ca-форме перспективно ис-

Таблица 1. Текстурные характеристики исходного (CaMM) и активированного кислотой монтмориллонита (CaHMM)

Образец	$S_{\text{уд}}^{\circ}$ , м <sup>2</sup> /г	$D_{\text{ср}}$ , нм	Суммарный истинный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Относительное количество, %	
				Микропоры 0-20 Å	Мезопоры 20-80 Å
CaMM	65,5	17,3	0,284	14,2	85,8
CaHMM	218,8	8,7	0,272	17,3	82,7

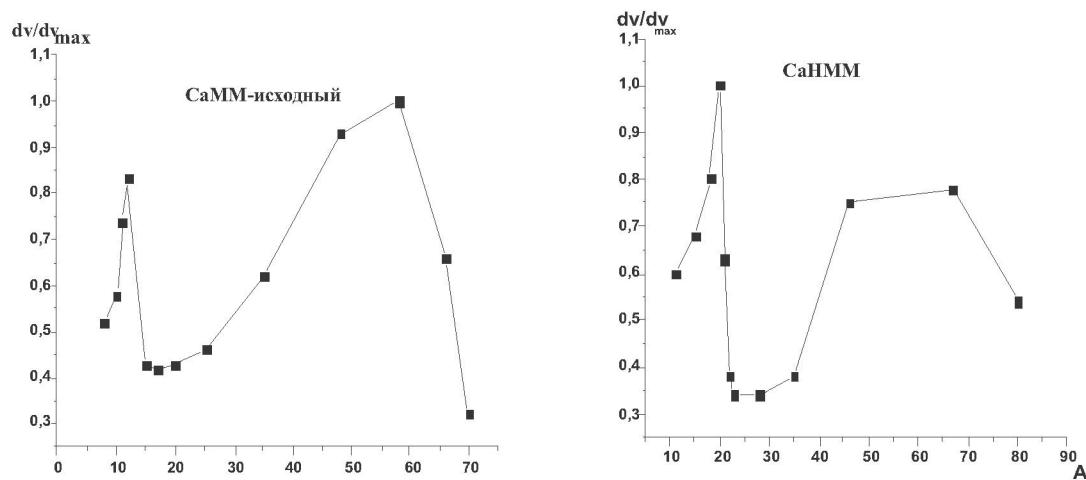


Рис. 1. Распределение пор по размерам на Таганском монтмориллоните в исходной и активированной формах

пользовать в процессах низкотемпературной изомеризации, т.к. при повышении температуры выше 300°C резко усиливается процесс газообразования газов, в связи с этим в качестве матрицы для приготовления катализаторов следующей серии была использована глина после кислотной активации.

Показано, что резкое повышение активности обработанных кислотой бентонитов связано с замещением обменных катионов натрия, кальция, магния на H<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup> и увеличением общей обменной кислотности (H<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>) и величины поверхности (125–200 м<sup>2</sup>/г) при их кислотной активации. Текстурные характеристики исходного и активированного кислотой монтмориллонита в обменной Са-форме приведены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что при активации глины кислотой поверхность увеличивается более чем в три раза. Средний диаметр пор и суммарный истинный объем пор изменяется незначительно, но изменяется распределение пор по размерам, в соответствии с рисунком 1. На CaMM 14,2% пор относится к микропорам, остальные к мезопорам, в то время как на CaHMM

количество микропор увеличивается до 17,3%. Средний диаметр пор на CaMM больше в два раза, чем на CaHMM, но на HMM распределение пор смещается в область мезопор. На обоих составах не обнаружены макропоры с размерами более 100 Å.

Кислотная активация монтмориллонита существенно влияет на общее количество и распределение кислотных центров (КЦ) катализаторов (табл. 2).

Для Ni-катализатора, нанесенного на природный ММ в Са-форме, характерно низкое содержание кислотных центров – 15 мкмоль/г кт, а кривая десорбции NH<sub>3</sub> характеризуется двумя пиками. Наибольшее количество КЦ относится к слабым и характеризуется температурой десорбции аммиака 104,0°C. После кислотной обработки природного ММ сумма КЦ возрастает более чем в 10 раз и составляет 168 мкмоль/г кт, увеличивается количество пиков до трех, максимальный пик соответствует температуре десорбции 216°C. На Ni/CaHMM-катализаторе обнаружено наибольшее количество КЦ средней силы. Сопоставление изомеризующих свойств

Таблица 2. Влияние кислотной активации монтмориллонита на суммарное количество и распределение КЦ

Состав	$T_{\text{дес}}, ^\circ\text{C}$	Кол-во К. Ц., мкмоль $\text{NH}_3/\text{г Кт}$	Относительное кол-во КЦ, %	У Кол-во КЦ
Ni/CaMM	104,0	7,94	52,8	15,0
	221,7	7,18	47,7	
	104,1	24,3	14,6	
	216,4	119,2	71,0	
	351,9	24,2	14,4	
Ni/CaHMM				168,0

Таблица 3. Гидроконверсия н-гексана на Ni/CaMM и Ni/CaHMM-катализаторах

Состав Кт	Температура, °C	$\delta, \%$	$C_1-C_3 - УВ, \%$	$S_{C4+} - УВ, \%$	$S_{C6} - УВ, \%$
Ni/CaMM	250	0,2	0	100	29,4
	300	0,15	0	100	43,0
	350	7,4	7,3	1,8	1,2
	400	72,7	72,7	0	0
Ni/CaHMM	250	0,3	0	100	100
	300	7,0	3,1	6,9	5,4
	350	45,8	37,4	10,4	0,4
	400	89,3	89,3	0	0

изученных катализаторов с распределением кислотных центров показывает, что на этом катализаторе найдены более высокие значения селективности по  $C_6$ -изомерам при  $250^\circ\text{C}$  (таблица 3). Наличие высокотемпературного пика десорбции  $\text{NH}_3$  ( $352^\circ\text{C}$ ) способствует образованию газообразных углеводородов при всех изученных температурах (таблица 3).

Из данных таблицы 3 видно, что Ni/CaMM и Ni/CaHMM-катализаторы проявляют низкую изомеризующую активность при  $250$ - $300^\circ\text{C}$  и высокую гидрокрекирующую активность при  $400^\circ\text{C}$ . Найдено, что при  $400^\circ\text{C}$  на Ni/CaMM образуется 72,7% газообразных продуктов, а на Ni/CaHMM – 89,3%  $C_1$ - $C_3$ -углеводородов. В этих условиях продукты изомеризации не обнаружены.

Структурные характеристики исходного (CaMM) и активированного монтмориллонита (CaHMM), пилларированных разными концентрациями алюминия, определенные методом БЭТ, показаны в таблице 4.

Из таблицы 4 видно, что при пилларировании исходного образца (CaMM) удельная поверхность глины увеличивается, причем при концентрации  $\text{Al}=7,5$  ммоль/г<sub>пл</sub> более чем в два раза. 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 CaMM соответствует Ni/AlCaMM-катализатору с концентрацией  $\text{Al}=7,5$  ммоль/г<sub>пл</sub> и составляет  $0,356 \text{ см}^3/\text{г}$  по сравнению с  $0,284 \text{ см}^3/\text{г}$  на CaMM. Удельная поверхность CaMM после активации кислотой увеличивается более чем в три раза по сравнению с исходной CaMM. В отличие от CaMM, введение Al в CaHMM приводит к снижению удельной поверхности и относительного содержания микропор, росту количества мезопор, сопровождающееся ростом суммарного истинного объема пор. Нанесение Ni на матрицу из AlCaHMM так же, как и в случае AlCaMM, приводит к уменьшению удельной поверхности и относительного содержания микропор. Значение суммарного объема пор для Ni/AlCaHMM растет и максимальное значение так же соответствует Ni/Al(7,5)CaHMM-катализатору. Для процесса изомеризации н-гексана предпочтительно наличие мезопор (20-100 E) [5].

Результаты анализа показали, что на всех образцах отсутствуют макропоры (более 100 E), а распределение пор смешено в сторону мезопор. Максимальное количество их наблюдается на Ni-нанесенных катализаторах на основе исходного CaMM и активированного CaHMM. Относительное количество мезопор близко для обеих изученных концентраций алюминия и составляет 88,4% и 87,2% для Ni/AlCaMM с содержанием  $\text{Al}^{3+}$  2,5 и 7,5 ммоль/г<sub>пл</sub> соответственно. На об-

Таблица 4. Сравнительные структурные характеристики CaMM и CaHMM, пилларированных Al для соотношений  $Al^{3+}/гл = 2,5$  и  $7,5$  ммоль/г. глины и Ni-катализаторов на их основе

Образец	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Суммарный истинный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Относительное количество, %	
			микропоры 0-20Э	мезопоры 20-100Е
CaMM-исходный	65,5	0,284	14,2	85,8
Al(2,5)CaMM	98,2	0,246	18,2	81,8
Ni/Al(2,5)CaMM	52,3	0,247	11,6	88,4
Al(7,5)CaMM	143,6	0,289	25,3	74,7
Ni/Al(7,5)CaMM	124,9	0,356	12,8	87,2
CaHMM	218,8	0,272	17,3	82,7
Al(2,5)CaHMM	105,9	0,302	10,0	90,0
Ni/Al(2,5)CaHMM	86,6	0,334	4,9	95,1
Al(7,5)CaHMM	90,4	0,341	8,0	92,0
Ni/Al(7,5)CaHMM	84,3	0,369	11,8	88,2

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

Концентрация алюминия ммоль/г <sub>гл</sub>	$T_{дес}$ , °C	Кол-во КЦ, мкмоль NH <sub>3</sub> /г	Относительное кол-во КЦ, %	У кол-во КЦ, мкмоль NH <sub>3</sub> /г
Ni /CaMM	103,8	7,9	52,5	15,1
	221,7	7,18	47,5	
Ni/Al(2,5)CaMM	100,9	14,9	15,7	95,0
	227,9	80,1	84,3	
Ni/Al(5,0)CaMM	112,9	8,2	6,7	121,1
	259,1	106,8	88,2	
Ni/Al(7,5)CaMM	435,7	6,1	5,1	105,0
	112,6	17,2	16,4	
	242,2	87,8	83,6	

разцах из CaHMM максимальное количество мезопор обнаружено на Ni/Al(2,5)CaHMM-катализаторе (95,1%).

Представляет интерес исследование катализической активности серии никелевых катализаторов, нанесенных на пилларированный Al<sup>3+</sup> Таганский монтмориллонит из исходной и активированной форм.

На Ni/Al(2,5)CaMM-катализаторе при температуре 250°C конверсия н-гексана увеличивается с ростом температуры и достигает максимального значения при температуре 400°C (27,2%). На катализаторе с концентрацией Al/глина=5,0 ммоль/г конверсия н-гексана также растет с ростом температуры, но в отличие от других катализаторов на катализаторе данного состава не образуется газообразных продуктов. При увеличении концентрации Al/глина до 7,5 ммоль/г при низких температурах конверсия имеет низкие значения (0,2% – 250°C; 0,2% – 300°C), а при увеличении температуры резко растет и при 400°C составляет 19,1%. Газы C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>

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-C<sub>6</sub> и изо-C<sub>7</sub>).

Степень превращения н-гексана и выходы газообразных углеводородов при высоких температурах имеют близкие значения, т.к. гидрокрекинг вносит основной вклад в конверсию н-гексана, при низких же температурах основное направление реакции – изомеризация и при 250–300°C на всех катализаторах образуются только изомеры.

Увеличение селективности процесса по C<sub>6</sub>-изомерам с ростом температуры наблюдается только на катализаторе с концентрацией Al/глина=5,0 ммоль/г. В двух других случаях селективность сначала растет, а при повышении температуры процесса ≥ 350°C начинает резко снижаться.

Изученные катализаторы были исследованы методом термодесорбции аммиака для опреде-

Таблица 6. Степень превращения, селективность и продукт гидроконверсии н-гексана на Ni/СаНММ-катализаторах

Катализатор, Al <sup>3+</sup> /MM (ммоль/г <sub>пл</sub> )	T, °C	δ, %	S <sub>C4+</sub>	S <sub>C6</sub>	УС <sub>1</sub> -С <sub>3</sub>	УС <sub>6</sub>
Ni/Al(2,5) СаНММ	250	1,1	100	91,5	0	1,0
	300	30,9	11,8	0,7	25,3	0,2
	350	33,9	6,5	0,7	31,7	0,25
	400	18,3	2,7	2,5	17,8	0,45
Ni/Al(5,0) СаНММ	250	1,6	100	79,8	0	1,3
	300	6,9	11,9	10,8	6,1	0,7
	350	11,7	2,0	1,6	11,4	0,2
	400	11,7	4,3	3,6	11,2	0,4
Ni/ Al(7,5) СаНММ	250	12,9	100	97,6	0	12,6
	300	1,6	100	82,7	0	1,3
	350	6,7	13,1	10,5	5,8	0,7
	400	5,5	5,4	2,6	5,2	0,1

ления суммарного количества кислотных центров и их распределения по температурам десорбции аммиака (таблица 5).

Как видно из таблицы 5, на Ni /СаНММ-катализаторе суммарное количество кислотных центров (КЦ) равно 15,1 мкмоль NH<sub>3</sub>/г, при пилларировании образцов алюминием суммарное количество КЦ резко возрастает.

Максимальное суммарное количество кислотных центров для пилларированных образцов наблюдается на Ni/CaAl(5,0)ММ-катализаторе (121,1 мкмоль NH<sub>3</sub>/г). На этом же составе три пика десорбции аммиака, в отличие от других катализаторов, появляется высокотемпературный пик при 435,7 °C, а также самый интенсивный пик с T<sub>дес</sub>=259,1°, соответствующий кислотным центрам средней силы (106,8 мкмоль NH<sub>3</sub>/г). На образцах с концентрациями алюминия 2,5 и 7,5 ммоль/г температуры десорбции и распределение кислотных центров очень схожи между собой. Поведение Ni/Al(5,0)СаНММ-катализатора в реакции гидроконверсии резко отличается от других составов. На нем не образуется газов C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> и 100% селективность по C<sub>4+</sub>-изомерам наблюдается при всех изученных температурах.

Данные исследований Ni-катализаторов на основе активированного кислотой монтмориллонита, пилларированного алюминием, в реакции гидроконверсии н-гексана показаны в таблице 6.

При нанесении Ni на пилларированный СаНММ 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°C растет с 1,1 до 12,9%. Из таблицы 6 следует, что при температуре 250°C на всех составах катализаторов образуются только углеводороды изостроения и селективность по C<sub>4+</sub>-изомерам равна 100% во всех случаях. Кроме того, введение Al в СаН-форму ММ снижает удельный вес процессов гидрокрекинга при повышенных температурах. Так, выход C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-углеводородов при 400°C 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/СаНММ-катализаторе в этих условиях выход C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-газов составляет 89,3%.

Наибольшие значения селективности по C<sub>4+</sub>-изомерам найдены на Кт с концентрацией Al=7,5 ммоль/г. На этом же катализаторе наиболее низкие выходы газов C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> и наибольшее количество изо-C<sub>6</sub> при 250°C. Селективность по C<sub>6</sub>-изомерам равна 97,6%.

Пилларирование оксидом алюминия приводит к исчезновению высокотемпературного пика десорбции аммиака. Вследствие этого, Ni/AlCaНММ-катализаторы характеризуются меньшей гидрокрекирующей активностью. Введение оксида алюминия способствует снижению суммарного количества кислотных центров по сравнению с Ni/СаНММ. Катализатор с концентрацией оксида алюминия 7,5 ммоль Al<sup>3+</sup>/г имеет промежуточное по сравнению с катализаторами с 2,5 и 5,0 ммоль Al<sup>3+</sup>/г суммарное количество

кислотных центров (114,4 мкмоль NH<sub>3</sub>/г. кт) с максимумами десорбции аммиака при 113,9 и 237,2°C.

Таким образом внедрение Al<sup>3+</sup> в межслоевое пространство природных бентонитов дает возможность увеличить гидроизомеризующую активность никелевых катализаторов. В ходе работы были определены составы бесцеолитных Ni-катализаторов, характеризующихся высокой изомеризующей активностью. На оптимальном Ni/AlCaHMM-катализаторе из н-гексана при 250°C образуются изомеры с выходом 12,9%. На этом катализаторе гидрокрекирующая активность остается низкой даже при 400°C.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Розенгард М.И., Вьюнова Г.М., Исагулянц Г.В. Сложные силикаты как катализаторы // Успехи химии. 1988. Т.57, Вып. 2. С.204-227.

2. Caballero F.R.P., Poncelet G. Preparation and characterization of microporous 18 A Al-Prepared structures

from natural pflogopite micas // Microporous and mesoporous Materials. 2000. V. 41. P. 169-181.

3. Щукина О.В. «Цеолитсодержащие и бесцеолитные катализаторы крекинга на основе природных глин Казахстана»: Автореф. дис. канд. хим. наук. Алматы, 2005. 26 с.

4. Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Аутанов А.М., Корнаухова Н.А. Изомеризация н-гексана на никельсодержащих цеолитных катализаторах // Нефтехимия. 2005. Т.45, №3. С.214-218.

5. Луговской А.И., Логинов С.А., Сысоев В.А. и др. Среднетемпературная изомеризация легких бензиновых фракций. Процесс Изомалк: опыт промышленного внедрения. // Химия и технология топлив и масел. 2000. № 5. С.30-32.

#### Резюме

н-гексан гидроизомеризация реакциясындағы Таған монтмориллонитіне отырызылған әртүрлі модификациядағы Ni-катализаторының каталитикалық белсенділігі және физика-химиялық қасиеттері зерттелген.

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

Поступила 3.03.2009 г.