

УДК 542.74;66.095.217.3;661.183.6

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

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ Ni+ZSM-5-КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ГЕКСАНА НА РАЗЛИЧНЫХ ПРИРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТАМИ

Методом электронной микроскопии изучены Ni+ZSM-5-катализаторы, нанесенные на разные природные глины, модифицированные гетерополикислотами. Определено влияние термообработки и введения модифицирующих добавок в состав Ni-катализаторов на дисперсность частиц, состояние металлического компонента и степень взаимодействия компонентов между собой.

Повышение глубины переработки нефти и производство высокооктановой продукции является актуальной задачей для развития нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности Казахстана. Решение ее связано с созданием новых катализитических систем с заданными свойствами для определенных процессов.

Для повышения антидетонационных свойств бензина большой интерес вызывает реакция скелетной изомеризации н-алканов, которая позволяет повысить октановое число бензина без использования экологически вредных соединений (тетраэтилсвинец, ароматические углеводороды и др.). При проведении данного процесса катализаторы подвергаются дезактивации, приводящей к снижению активности катализатора во времени. Основной причиной дезактивации катализаторов является образование углерода на их поверхности, что препятствует взаимодействию сырья с кислотными центрами катализатора [1, 2]. В связи с этим целью данного исследования было проанализировать состояние катализитической системы на каждом этапе, которому катализатор подвергается в ходе проведения процесса, а также влияние температурной обработки и введения модифицирующих добавок на состояние металлического компонента и степень взаимодействия компонентов между собой в зависимости от матрицы катализатора и типа модифицирующей добавки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом электронной микроскопии исследована серия Ni-катализаторов гидроизомеризации н-гексана. Катализаторы были получены мето-

дом пропитки раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ матриц из активированной глины Нарынкольского месторождения (НК) и активированного Таганского монтмориллонита (СаНММ) с добавками цеолита ZSM-5 (модуль 39,5) и гетерополикислотами (ГПК) (SiMo_{12} , PW_{12}).

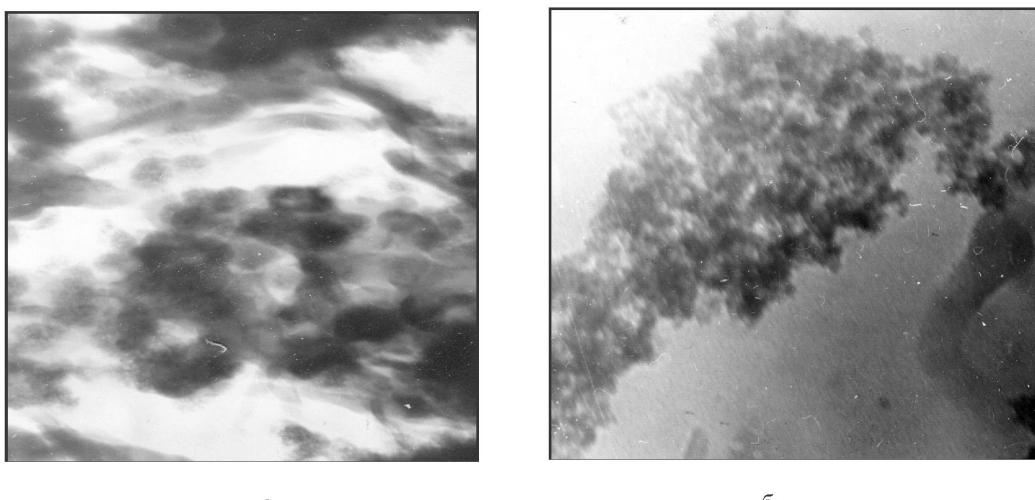
Предварительно катализаторы испытывались в реакции гидроизомеризации н-гексана в проточной установке на 5 см³ катализатора при атмосферном давлении, в интервале температур 250-400°C, мольном соотношении $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_{14} = 3,5$, объемной скорости подачи н-гексана 0,82 час⁻¹ [3]. Катализаторы исследовали электронно-микроскопическим (ЭМ-125К) методом одноступенчатых реплик с экстракцией с применением микродифракции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

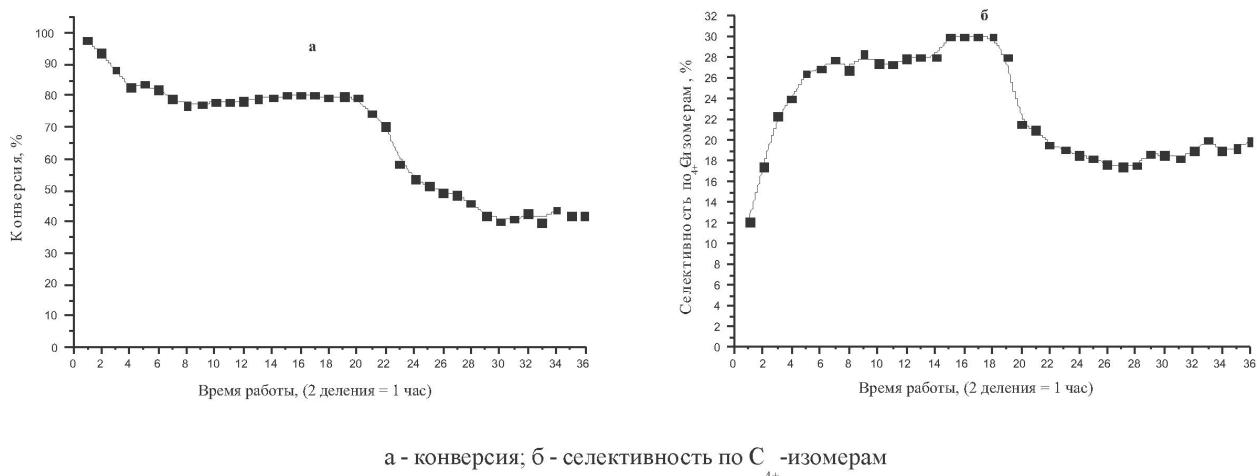
В свежеприготовленном Ni/ZSM-5-катализаторе электронно-микроскопическим методом были обнаружены дисперсные частицы размером ~30埃, как в виде небольших рыхлых агрегатов округлой формы, так и в виде скопления частиц, которые могут быть отнесены к Ni_2O_3 (JCPDS, 14-481) (рисунок 1, а).

После проведения опытов в интервале температур 250-400°C размер частиц Ni_2O_3 не изменяется, но оксид никеля обнаружен в виде крупных агрегатов с дисперсными частицами по краю и в виде обширных скоплений (рисунок 1, б).

Образец данного состава проверили на стабильность в течение 18 часов при 300°. Эксперимент показал, что в период времени от начала опыта до 3,5 часов активность катализатора снижается с 97% примерно до 80%. Затем в тече-



а - катализатор до опыта; б - катализатор после опыта
Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки Ni+ZSM-5/HK-катализатора на разных этапах проведения процесса ? 120 000



а - конверсия; б - селективность по C_{4+} -изомерам
Рис. 2. Исследование Ni+ZSM-5/HK-катализатора на стабильность

ние 7 часов катализатор работает стабильно, после чего степень превращения начинает снижаться (рисунок 2, а), а после 14-15 часов работы катализатор стабилизируется, конверсия н-гексана на нем составляет 45-50%. Селективность катализатора по изомерам растет с течением времени, достигая максимальных значений после 7-9 часов работы и составляет около 30% (рисунок 2, б). Снижение активности и селективности Ni-катализаторов со временем обусловлено зауглероживанием поверхности, что было подтверждено электронно-микроскопически.

После испытаний катализатора на стабильность электронно-микроскопически было уста-

новлено, что частицы Ni_2O_3 размером $\sim 30E$ входят в состав плотных, обширных агрегатов. Затем данный образец регенерировали в трубчатой печи в токе воздуха в ступенчатом температурном режиме и повторно проанализировали. При малых увеличениях была четко видна плотная заполненность поверхности носителя округлыми скоплениями Ni_2O_3 размером 30E (рисунок 3).

После регенерации частицы Ni_2O_3 уменьшаются в размерах до 25-30 E и равномерно распределяются по поверхности носителя. Графит, который присутствует на отработанном катализаторе в виде крупных, полупрозрачных частиц

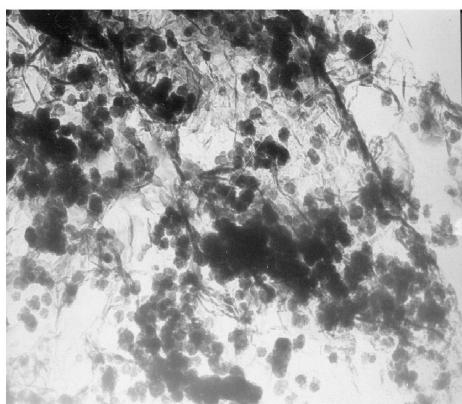


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок отработанного образца Ni+ZSM-5/HK, после регенерации $\times 24\,000$

пластиначатого типа, не обнаружен, что указывает на способность Ni/цеолитсодержащих катализаторов к восстановлению до исходного состояния посредством регенерации.

При исследовании влияния предварительной температурной обработки в интервале температур 500-700°C на дисперсность металлических частиц было установлено, что при температуре прокалки 500°C образуются плотные агрегаты NiO (JCPDS, 4-835) с размерами частиц 100-150E. При повышении температуры до 600°C размер частиц NiO уменьшается до 20E и появляются признаки огранки (рисунок 4, а), а также образуются агрегаты из крупных полупрозрачных частиц Ni_2O_3 (JCPDS, 14-481). На образцах, прокаленных при 700°C, обнаружены частицы размером ~50E, соответствующие NiO (рис. 4, б).

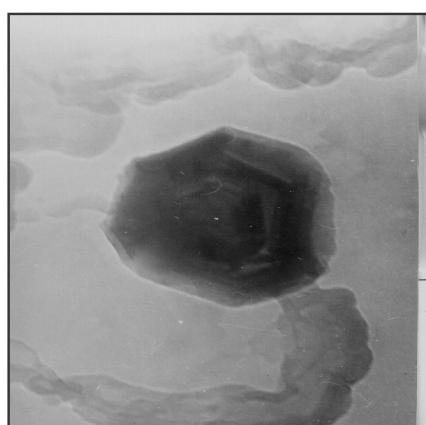
Для выяснения влияния ГПК на дисперсность частиц Ni и степень взаимодействия никеля с

носителем Ni/HK-катализаторы модифицировали SiMo_{12} - и PW_{12} -гетерополикислотами, которые по-разному влияют на направление реакции гидроконверсии н-гексана.

Было показано, что внесение SiMo_{12} -ГПК с последующей прокалкой при 500°C приводит к разложению ГПК ($T_{\text{разл.}} = 350^{\circ}\text{C}$) и взаимодействию никеля с оксидами молибдена. Наряду с агрегатами из частиц Ni_2O_3 размером 100-200E были идентифицированы молибдат никеля – NiMoO_4 (JCPDS, 33-948), представленный агрегатами из дисперсных частиц размером 30E, 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 Ni – Ni_2O_3 , появлению NiO , оксидов Mo различного состава и формированию плотных агрегатов размером 100-200E, идентифицированных как интерметаллид Ni_3Mo (JCPDS, 17-572), и разрушению NiMoO_4 .

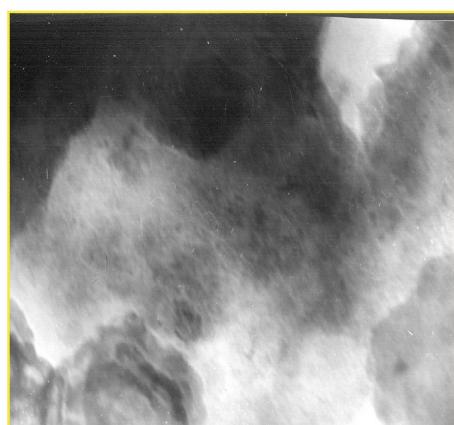
Восстановление исследуемого образца при 450°C приводит к диспергированию Ni_2O_3 (JCPDS, 14-481) до 50E, NiMoO_4 образует округлые агрегаты с уплотнениями размером 50-100 E и появляется оксид молибдена Mo_9O_{26} (JCPDS, 12-733), который представлен в виде агрегата из полупрозрачных, крупных (более 200E) частиц с признаками огранки. На размеры интерметаллида Ni_3Mo восстановление не влияет.

Повышение температуры восстановления до 650°C приводит к уменьшению частиц Ni_2O_3 до



а

а - $T_{\text{прок.}} = 600^{\circ}\text{C}$; б - $T_{\text{прок.}} = 700^{\circ}\text{C}$



б

Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки образцов, прокаленных при разных температурах $\times 120\,000$

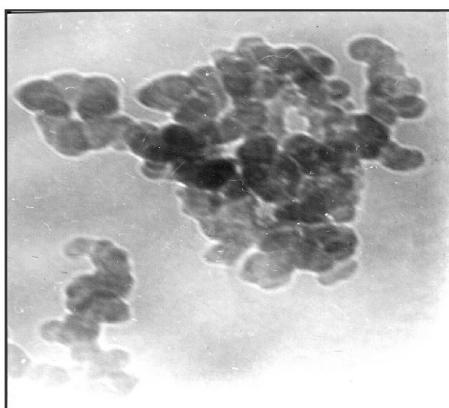


Рис. 5. Электронно-микроскопический снимок WO_3 , образующегося при разложении PW_{12} в атмосфере H_2 при $450^\circ\text{C} \times 120\,000$

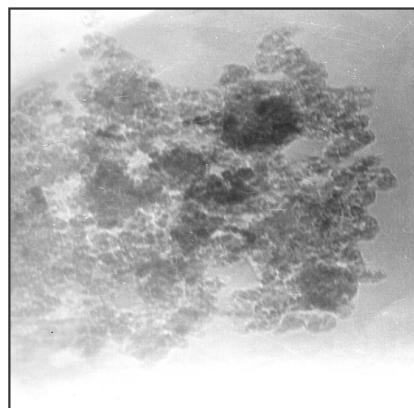


Рис. 6. Электронно-микроскопический снимок $\text{Ni}+\text{ZSM}-5+\text{SiMo}_{12}/\text{CaHMM}$ - катализатора $\times 120\,000$

30-50E и появлению восстановленного никеля HNi_2 (JCPDS, 33-606) с размером частиц $\sim 50\text{E}$. NiMoO_4 не обнаружен, вероятно, при этой температуре идет разложение соли с образованием оксидов Ni_2O_3 и MoO_2 и дальнейшее восстановление до Ni^0 .

При анализе восстановленного образца, модифицированного PW_{12} -ГПК, было обнаружено большое количество оксидов как вольфрама, так и фосфора, что свидетельствует о частичном разложении ГПК ($T_{\text{разл}} = 465^\circ\text{C}$). Найдены оксиды различного состава: WO_3 (JCPDS, 20-1323), P_2O_5 (JCPDS, 23-1301), $\text{W}_{25}\text{O}_{73}$ (JCPDS, 30-1387), $\text{W}_{24}\text{O}_{68}$ (JCPDS, 36-103), WOP_2O_7 (JCPDS, 11-599). Размеры частиц оксидов вольфрама колеблются в пределах 100-500 Å. На рисунке 5 показаны скопления частиц WO_3 дендритного типа в виде пластинчатых частиц размером 300-400E.

Никель найден в соединениях с вольфрамом и фосфором как в окисленной, так и в восстановленной формах: NiWO_4 (JCPDS, 15-755), NiP_2 (JCPDS, 21-592), $\text{NiH}_2(\text{PO}_3)$ (JCPDS, 36-140). Обнаружены также рыхлые и плотные агрегаты, состоящие из частиц Ni_2O_3 размером от 30 до 70E, а также скопления частиц NiO размером 60-80E.

При разрушении PW_{12} -ГПК вступает в химические взаимодействия с матрицей катализатора, об этом можно судить по образованию многочисленных соединений с алюминием и кремнием: AlP (JCPDS, 12-470), AlPO_4 (JCPDS, 15-260), SiP_2O_7 (JCPDS, 22-1318), AlWO_4 (JCPDS, 34-1226), $\text{AlPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS, 15-275), $\text{AlSiP}_3\text{O}_{12}$ (JCPDS, 35-176), $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS, 25-20), $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ (JCPDS, 24-1101), AlP_3Si (JCPDS, 35-

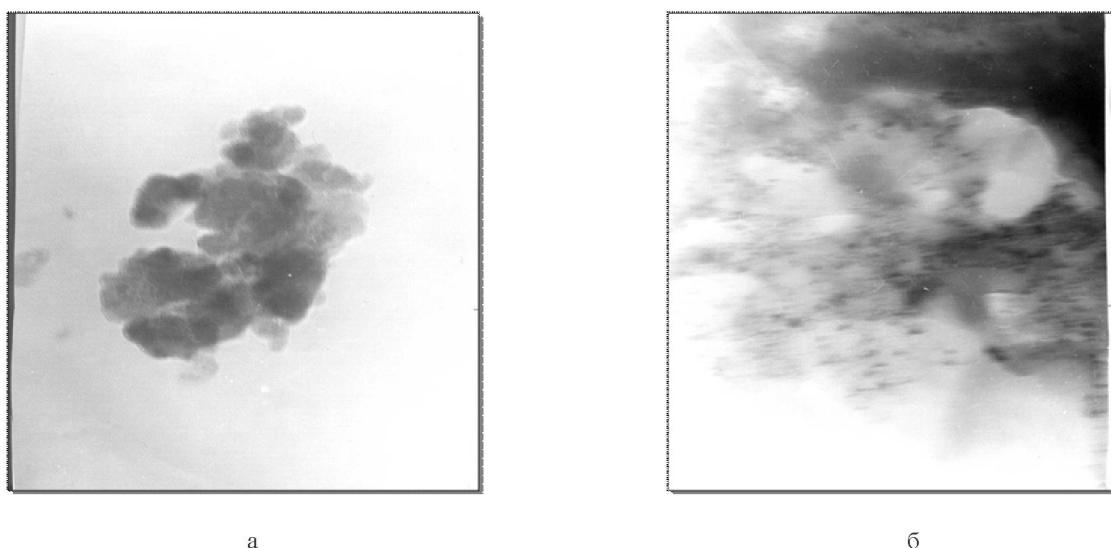
1041). Никель также вступает во взаимодействие с матрицей с образованием $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$ (JCPDS, 37-1292).

Таким образом, модификация Ni/HK/ZSM-5 -катализаторов различными ГПК приводит к взаимодействию компонентов катализатора между собой, а также увеличению дисперсности никеля в оксидной и металлической формах на поверхности носителя, что в свою очередь приводит к росту изомеризующей способности катализаторов, особенно при $250-300^\circ\text{C}$ [4].

Далее, для определения влияния матрицы и температуры опыта на дисперсность Ni и взаимодействие компонентов катализатора были исследованы Ni-катализаторы на основе активированного Таганского монтмориллонита, модифицированные ZSM-5 и SiMo_{12} -ГПК.

На исходном образце перед загрузкой в реактор найден агрегат из частиц пластинчатого типа, которые могут быть отнесены к $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS, 21-574), а также MoO_3 (JCPDS, 21-569) в виде полупрозрачных частиц размером 300-400E. Как и в случае Нарынкольской глины, при взаимодействии никеля с ГПК образуется интерметаллид NiMoO_4 (JCPDS, 33-948). Никель также обнаружен в виде оксида Ni_2O_3 (JCPDS, 14-481). Ni_2O_3 представлен агрегатами из полупрозрачных частиц с уплотнениями. Размеры частиц $\sim 30\text{E}$. Были также обнаружены скопления полуопрозрачных частиц NiOOH (JCPDS, 27-956), размеры которого варьируются от 30 до 100E (рисунок 6).

После испытаний в гидроконверсии н-гексана катализатор регенерировали в токе воздуха в



а – металлический Ni, размер частиц 200 нм; б – металлический Ni, размер частиц 30-60 нм

Рис. 7. Электронно-микроскопический снимок Ni+ZSM-5+SiMo₁₂/СaHMM-катализатора × 120 000

ступенчатом температурном режиме и повторно проанализировали электронно-микроскопическим методом. Был обнаружен Ni₂O₃, представленный частицами различного размера, 30-40 нм, а также найдены более дисперсные частицы 20-40 нм. Высокие температуры опыта и регенерации (200-500°C) на размеры оксида металла практически не влияют.

После восстановления данного образца в токе водорода при 200-450°C были обнаружены частицы металлического никеля (JCPDS, 4-850) в виде крупного агрегата размером 200 нм и дисперсных частиц размером 30-60 нм (рисунок 7 а и б).

В ходе опыта никель восстанавливается в присутствии водорода, но под воздействием высоких температур образует скопления частиц до 200 нм, которые после регенерации снова диспергируются по поверхности носителя. Это указывает на перспективность многократного использования Ni-нанесенных катализаторов на основе природных носителей, модифицированных ГПК и цеолитами, благодаря их способности к регенерации и восстановлению первоначальной активности.

Таким образом, методом электронной микроскопии было установлено, что введение ГПК в катализаторы способствует диспергации частиц никеля в оксидной и металлической формах, образованию различных оксидов никеля и их вза-

имодействию с ГПК. Были обнаружены фазы взаимодействия Ni с ГПК и продуктами его разложения и Ni и ГПК с элементами носителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурсиан Н.Р., Коган С.Б. Катализитические превращения парафиновых углеводородов в изопарафины и олефины. // Успехи химии. 1989. Т.58, № 3. С.451-474.
2. Агабеков В.Е., Сеньков Г.М. Катализитическая изомеризация легких парафиновых углеводородов. // Катализ в промышленности. 2006. № 5. С.31-41.
3. Закарина Н.А., Корнаухова Н.А. Влияние природы носителя и относительного содержания компонентов Ni-катализаторов на гидроконверсию н-гексана. // Доклады НАН РК. Сер. хим. 2006. № 2. С.20-23.
4. Закарина Н.А., Корнаухова Н.А. Гидроконверсия н-гексана на Ni-ZSM5/Нарынкольская глина катализаторах, модифицированных ГПК. // Материалы конференции «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации». Омск, 2005. С. 161-163.

Резюме

Гетерополиқылдармен модифицирленген әртүрлі табиги саз балшықтарға отырызылған Ni+ZSM-5-катализаторы электронды- микроскоптық әдіспен зерттелді. Металдық компонентпен әрекеттесу дәрежесінің компоненті аралығындағы өзара катынасы және модифицирленген қоспаның, термоөндөудің Ni-катализаторының құрамына дисперстік бөлшегіне әсері анықталған.

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

Поступила 3.03.2009 г.