

## **ХІМІЧНІ НАУКИ**

**Пертко О.П.**

*здобувач, молодший науковий співробітник;*

**Патриляк Л.К.**

*доктор хімічних наук;*

**Волошина Ю.Г.**

*кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;*

**Яковенко А.В.**

*кандидат хімічних наук, науковий співробітник;*

**Поважний В.А.**

*кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;*

**Злочевський К.В.**

*інженер I категорії,*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії імені В.П. Кухаря  
Національної академії наук України*

### **ІЗОМЕРИЗАЦІЯ Н-ГЕКСАНУ НА БІМЕТАЛІЧНИХ ЦЕОЛІТНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ**

Продукти неповного згоряння моторних палив спричиняють суттєве погіршення екологічної ситуації, що особливо актуально для великих міст. З 2015 р. діє стандарт Євро-6, що дуже жорстко лімітує вміст шкідливих речовин у бензинах/дизельних паливах та вихлопних газах. Підвищення вимог до бензинів за октановим числом, хімічним та фракційним складом, а також зростання попиту на бензини покращеної якості сприяє розширенню використання процесів ізомеризації. Одержуваний при цьому ізомеризат виступає незамінним компонентом сучасних та перспективних екологічночистих бензинів, оскільки має високі октанові числа, не вміщує нестабільних алкенів та шкідливих ароматичних вуглеводнів [1-3].

Метою роботи була оцінка активності та селективності в ізомеризації *n*-гексану біметалічних цеолітних каталізаторів, що окрім паладію вміщують перехідний метал нікель.

Основою для каталізаторів був цеоліт MFI ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=41$ , ТУ 38.102168-85, АТ «Сорбент», РФ). Натрієву форму цеоліту переводили у водневу шляхом іонного обміну на амоній та наступного прожарювання ( $550\text{ }^\circ\text{C}$ ). У H-форму цеоліту імпрегнуванням вводили нікель та паладій. Нікель наносили використовуючи розчин нітрату нікелю, а паладій – з розчину хлориду паладію в  $0,5\text{M HCl}$ . Варіювали вміст нікелю в межах  $0,1\text{--}1\%$  мас. на каталізаторах із нанесеним попередньо паладієм у кількості  $0,1$ ,  $0,5$  та  $1,0\%$  мас. Металічну компоненту відновлювали в потоці водню ( $380\text{ }^\circ\text{C}$ , 6 год).

Збереження пористої структури каталізаторів під час введення металічної компоненти контролювали методом низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту (сорбтометр Quantachrome Autosorb NOVA 1200e). Зразки попередньо дегідрували в муфельній печі впродовж 2 год за  $380\text{ }^\circ\text{C}$  і додатково вакуумували *in situ* за  $250\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 1 год. Параметри пористої структури розраховували за допомогою програмного забезпечення NOVWin™.

У таблиці 1 зведено розраховані за ізотермами пористі характеристики зразків. Для біметалічних каталізаторів характерна незначна втрата мікропористості, на що вказує зменшення співвідношення  $V_{\text{micro}}/V_{\Sigma}$  та величини питомої поверхні за БЕТ. Це відбувається, очевидно, переважно за рахунок паладію, оскільки величини  $S^{\text{BET}}$  для зразків з різним вмістом нікелю не сильно різняться між собою, водночас збільшення вмісту паладію з  $0,1$  до  $0,5\text{--}1\%$  мас. у зразках веде до зниження  $S^{\text{BET}}$  цих зразків. Збільшення середнього радіусу пор у біметалічних каталізаторах (табл. 1) відображає внесок незначної кількості мезопор, утворених під час введення металів. Розподіл пор за радіусами (ВН) також фіксує наявність мезопор радіусом  $2\text{ нм}$ , а розподіл пор за теорією DFT – радіусом  $1,5$  і  $2,5\text{ нм}$ . Найсуттєвіше зростання середнього радіусу  $R$  спостережено для зразка з найбільшим вмістом паладію, що корелює з результатами визначення питомої поверхні. Крім того, після нанесення металів відчутно міняється зовнішня поверхня кристалів – від  $14,5\text{ м}^2/\text{г}$  до  $25\text{--}36\text{ м}^2/\text{г}$ .

Контроль введення металів здійснювали методом рентгенофлуоресцентної спектроскопії (X-Supreme8000 Oxford Instruments) за програмою аналізу мінералів.

Трансмісійну електронну мікроскопію (табл. 2) використовували для оцінки розміру металічних частинок у каталізаторах (ТЕМ мікроскоп JEOL JEM-1230). Зразки попередньо суспендували у водно-етанольному

розчині за допомогою ультразвуку впродовж 20-30 хв та наносили на полімерну плівку.

Таблиця 1

### Параметри пористої структури біметалічних катализаторів

Зразок	$S^{BET}$ , м <sup>2</sup> /г	$S^t$ , м <sup>2</sup> /г	$S^{micro}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V^{t}_{micro}$ , см <sup>3</sup> /г	$V^{micro}/V_{\Sigma}$ , %	$R^{DFT}$ , нм	$R$ , нм
HMFI	371	14,5	356	0,18	0,15	83	0,97	0,99
0,5Pd0,1NiZ	321	25,3	296	0,19	0,13	70	1,09	1,16
0,5Pd0,5NiZ	314	25,4	289	0,19	0,13	68	1,01	1,23
0,5Pd1NiZ	322	25,6	296	0,20	0,13	66	0,93	1,22
1Ni 0,1PdZ	355	27,4	328	0,21	0,15	70	1,01	1,16
0,1Pd0,1NiZ	338	36,0	302	0,20	0,13	67	0,89	1,21
1Pd0,1NiZ	328	31,1	297	0,21	0,13	63	0,85	1,29
0,1PdZ	343	14,5	329	0,18	0,14	80	0,93	1,04
0,5PdZ	345	15,6	329	0,19	0,15	76	0,97	1,13

Таблиця 2

### Характеристика металічних утворень на поверхні зразків

Катализатор	Розмір частинок, нм	Опис частинок
0,5Pd0,1NiZ	>20	Розмиті плями
0,5Pd0,5NiZ	8–15	Одиночні малі правильної форми; плями з чіткими контурами, співмірні з мікрочисталами цеоліту
0,5Pd1NiZ	8–15, >20	Менші правильні форми, досить багато; більші – розмиті плями
1Ni0,1PdZ	8–15, 35	Щільно розташовані малі, мало більших
0,1Pd0,1NiZ	40–100	Розмиті одиночні плями
1Pd0,1NiZ	20–45	Розмиті плями та плями з чіткими контурами, співмірні з мікрочисталами цеоліту
0,1PdZ	5, 19	Мала кількість. Два типи: світліші малого розміру і темніші – більшого
0,5PdZ	20–35	Досить густо розташовані на поверхні кристалів цеоліту, покриття досить рівномірне, розмір однорідний, правильної форми

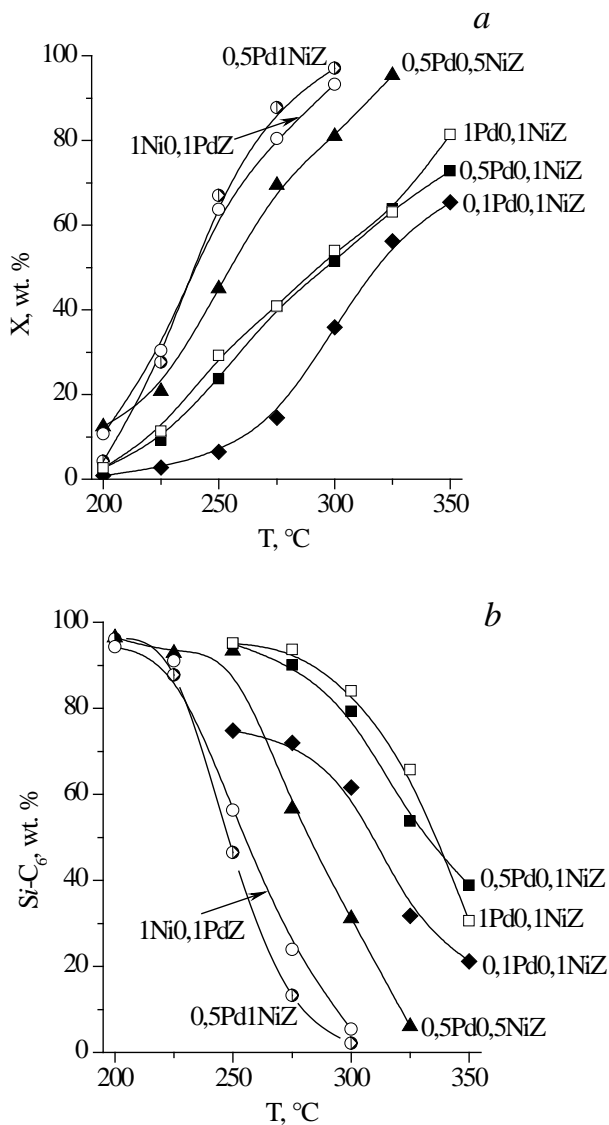
Мала кількість Ni (0,1% мас.) при нанесенні до або після паладію не дає на поверхні цеолітних мікрочисталів видимих чітко окреслених частинок. Проте не виключається можливість їх утворення всередині пор. Це припущення підтверджується адсорбційними даними для зразків 0,1Pd0,1NiZ

і  $1Pd0,1NiZ$ , для яких  $R^{DFT}$  знижується від  $\sim 1$  до  $\sim 0,9$  нм. При збільшенні вмісту нікелю (0,5–1,0 %) останній утворює малі агломерати 8–15 нм із чітко окресленими краями. На біметалічних зразках частинки паладію у присутності нікелю значно більші ( $> 20$  нм) незалежно від вмісту і мають нечіткі контури. За вмісту паладію 0,5–1,0 % також спостережено плями з чіткими контурами, співмірні за розмірами з мікрочастинками цеоліту.

Каталітичні властивості біметалічних зразків в ізомеризації *n*-гексану досліджували в інтервалі температур 200–350 °C у мікроімпульсному режимі [4] з on line контролем продуктів реакції. Реакцію проводили шляхом імпульсної подачі 1 мкл *n*-гексану у потік газу-носія – водню. Основними продуктами ізомеризації були 2-метилпентан та 3-метилпентан, окрім того утворювалися легші за гексан вуглеводні – продукти крекінгу, які також частково ізомеризувалися до ізобутану та ізопентану. Найнижчою активністю характеризуються зразки з 0,1 % вмістом нікелю (рис. 1а), закономірно, що вони демонструють високу селективність за ізомерами гексану (рис. 1б).

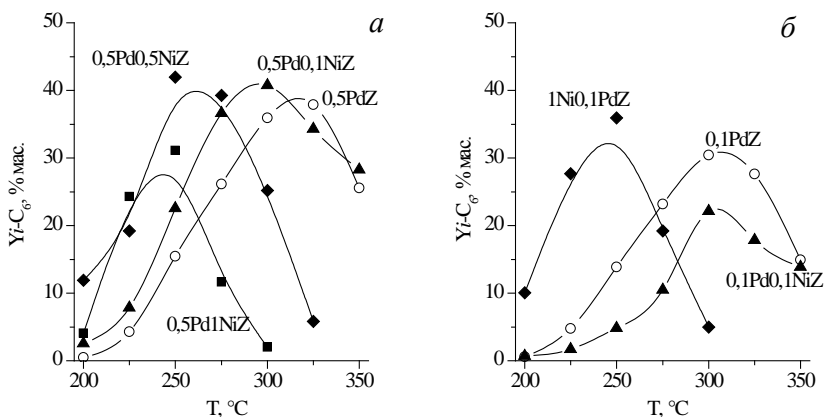
Збільшення кількості нікелю у складі гідруюче-дегідруючої компоненти на каталізаторах, що містять 0,5 % мас. паладію, веде до поступового зниження температури максимального виходу ізомерів гексану  $Y_{i-C_6}^{max}$  з 325 °C для монометалічного зразка 0,5Pd до 250 °C для зразків з 0,5 і 1 % мас. нікелю 0,5Pd0,5NiZ і 0,5Pd1NiZ (рис. 2а). Величина  $Y_{i-C_6}^{max}$  при цьому проходить через максимум 44 % при 250 °C на каталізаторі 0,5Pd0,5NiZ. При цьому селективність за ізомерами гексану складає 93 %. Якщо до кількості утворених ізогексанів додати концентрації ізобутану та ізопентану, знайдених у продуктах, то вихід ізомерних структур збільшиться на 3-5 %. Однак, за 1 % вмісту нікелю значно погіршується селективність процесу за рахунок інтенсифікації реакції крекінгу, що призводить до падіння виходу ізомерів до 30 %. Інакша ситуація спостерігається серед зразків з 0,1 % вмісту паладію (рис. 2б). Якщо його поєднання з 0,1 % нікелю погіршує показники зразка (0,1Pd0,1NiZ), то зразок з 1 % вмістом нікелю (1Ni0,1PdZ) демонструє 35 % виходу за 250 °C, що значно краще за виходу на монометалічному зразку 0,1PdZ і співмірно з показниками на 0,5PdZ. Але при цьому знижується температура процесу до 250 замість 300 °C. Низькі показники зразка 0,1Pd0,1NiZ, очевидно, пов'язані з аномально великими металічними частинками 40-100 нм, зафіксованими для нього.

Отже, найкращими активністю та селективністю в ізомеризації лінійного гексану відзначаються зразки 0,5Pd0,5NiZ та 1Ni0,1PdZ.



**Рис. 1. Конверсія н-гексану X (а) і селективність за ізомерами гексану  $S_{i-C_6}$  (б) для біметалічних цеолітичних каталізаторів**

Таким чином, фізико-хімічне та каталітичне дослідження цеолітів типу MFI, що вміщували паладій та нікель показало наступні особливості:



**Рис. 2. Вихід ізомерів гексану  $Y_{i-C_6}$  на біметалічних цеолітних каталізаторах з 0,5 % (а) та 0,1 % (б) вмістом паладію та різним вмістом нікелю**

- місцем локалізації металічних частинок є зовнішня поверхня цеоліту. Ni в біметалічних зразках утворює частинки розміром 8–15 нм, а Pd у присутності Ni – плямоподібні частинки з розмитими контурами розміром  $> 20$  нм. Найкращі каталітичні властивості демонструють біметалічні зразки з мінімальним розміром частинок – 8-15 нм;

- існує антибатна залежність температури максимального виходу ізомерів  $Y_{i-C_6}^{\max}$  на каталізаторі від кількості Ni у зразку за сталого вмісту Pd;

- введення нікелю в Pd-вмісні каталізатори дозволяє знизити температуру максимуму виходу ізомерів гексану з 300-325 °C до 250 °C. Загалом, оптимальний вміст Pd і Ni у каталізаторі на основі MFI становить по 0,5 % мас. кожного. Такий каталізатор при 250 °C характеризується максимальним виходом ізомерів гексану 44 % мас. за селективності 93 %.

#### Список використаних джерел:

1. Liu S., Ren J., Zhang H. et al.: J. Catal., 2016, 335, 11.
2. Ghouri A.S., Usman M.R.: J. Chem. Soc. Pak., 2017, 39, 919.
3. Dhar A., Vekariya R.L., Bhadja P.: Cogent Chemistry, 2018, 4, 1514686.
4. Ptrylak L.K., Krylova M.M., Pertko O.P. et al.: J. Porous Mater., 2019, 26, 861.