

**ІЗОМЕРИЗАЦІЯ ЛІНІЙНОГО ГЕКСАНУ
НА НІКЕЛЬВМІСНОМУ МОРДЕНІТІ**

Любов Патриляк, Марія Крилова, Олександра Пертко, Юлія Волошина

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1,
e-mail: lkpg@ukr.net*

Процес ізомеризації має значний практичний інтерес, оскільки дозволяє підняти антидетонаційні характеристики легкої бензинової фракції прямої перегонки нафти, що складається переважно із лінійного пентану та лінійного гексану [1, 2]. Каталізатори ізомеризації є біфункціональними - поєднують кислотну та гідруюче-дегідруючу функції [2-5]. В ролі кислотної основи каталізатора використовують активний оксид алюмінію або цеоліт типу морденіту, а гідруюче-дегідруючими металами є метали платинової групи [1, 2]. Каталізатори на основі цеолітів вважаються середньотемпературними, оскільки вони працюють при 300 °С у проточних умовах під тиском водню. Перевагою морденіту над оксидом алюмінію, є нижча чутливість до каталітичних отрут (вода, сірка). Однак висока вартість металів платинової групи робить собівартість обох типів каталізаторів ізомеризації доволі високою.

Тому метою роботи було дослідження нікельвмісних каталізаторів ізомеризації на основі цеоліту типу морденіту.

Зразки каталізаторів було одержано на основі цеоліту типу морденіту ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=9,8$) виробництва АТ «Сорбент» (м. Нижній Новгород, РФ). Водневу форму цеоліту типу морденіту синтезували шляхом трикратного іонного обміну вихідного натрію на амоній із водного розчину нітрату амонію (3 моль/л). Тривалість обміну становила 2 год за 85 °С, співвідношення твердої і рідкої фаз (Т:Р) = 1:2. Після кожного обміну цеоліти прожарювали впродовж 2 год при 550-560 °С для переведення амонійної форми у водневу. Нікель наносили на зразки шляхом просочування 0,6 моль/л розчином нітрату нікелю у кількості 1, 5 та 15 % мас. в перерахунку на металічний нікель. Розчин випаровували на піщаній бані впродовж 3 год, після чого зразок додатково сушили при 100 °С впродовж 2 год. Відновлення нікелю проводили 6 год при 380 °С в потоці чистого водню. В результаті одержано зразки 1NiHM, 5NiHM та 15NiHM.

Ізотерми адсорбції/десорбції (-196 °С) азоту для цеолітних каталізаторів знімали на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb NOVA 1200e після попереднього вакуумування. Параметри пористої структури розраховували за допомогою програмного забезпечення NOVAVin™. Синтезовані зразки було досліджено також методом рентгенофазового аналізу. Дифрактограми реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 у фільтрованому (Ni) Cu K α випромінюванні у відбитому пучку при геометрії зйомки за Брегом-Бретано [6] у кутовому інтервалі 5-80 град з кроком 0,05 і експозицією в точці 1 с. Окремі інтервали записували з кроком 0,02 град і експозицією 4 с. Фазовий склад зразків визначали з використанням бази рентгенодифракційних даних PDF-2, ICDD, Newton Square, PA. Середній розмір кристалітів нікелю визначали за розширенням ліній (111) та (200) за методом Шерера вважаючи їх форму сферичною.

Ефективність каталізаторів оцінювали в мікроімпульсній ізомеризації лінійного гексану [7-9]. Установка на основі хроматографа ЦВЕТ-104 з полум'яно-іонізаційним детектором включала мікрореактор, вмонтований у хроматографічну лінію на місці випаровувача. У ролі газу-носія використовували водень. Лінійний гексан дозували імпульсно за допомогою мікрошприца (1 мкл). Продукти аналізували за допомогою капілярної колонки (довжина 50 м, внутрішній діаметр 0,25 мм) зі скваланом в ролі нерухомої фази. Реакцію досліджували при температурах 160-340 °С.

На основі ізотерм низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту було розраховано питому площу поверхні за БЕТ (S^{BET}) та за t-методом (S^t), поверхню ($S^{t_{micro}} = S^{BET} - S^t$) та об'єм ($V^{t_{micro}}$) мікропор, а також сумарний об'єм пор (V_{Σ}) за об'ємом адсорбованого азоту при $P/P_s > 0,991$ та середній розмір пор за формулою $R = 2V_{\Sigma}/S^{BET}$, виходячи із припущення про їх циліндричність. Результати розрахунків наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Параметри пористої структури каталізаторів на основі морденіту

Зразок	S^{BET} , м ² /г	S^t , м ² /г	$S^{t_{micro}}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$V^{t_{micro}}$, см ³ /г	$V^{t_{micro}}/V_{\Sigma}$, %	R, нм
HM	382	17,1	365	0,21	0,16	76	1,10
1NiHM	336	16,5	319	0,17	0,13	76	1,02
5NiHM	360	18,2	342	0,19	0,14	74	1,03
15NiHM	328	17,9	310	0,18	0,13	72	1,07

На рис. 1 наведено ізотерми адсорбції/десорбції азоту для вихідної водневої форми HM, а також Ni-вмісних каталізаторів на її основі. Гістерезис, що спостерігається на ізотермах для каталізаторів морденітової основи, вказує на наявність мезопор. Їх утворення спричинене не модифікуванням нікелем, а частковим руйнуванням структури цеоліту під час процедури одержання його водневої форми. Для всіх каталізаторів спостерігається незначне зниження загального об'єму пор внаслідок імпрегнування. Зразок з 1 % мас. нікелю найбільше втратив поверхню мікропор після імпрегнування. Не виключено, що це пов'язано із мінімальним розміром нікелевих часточок, що перекрили більшу кількість входів у морденітові канали.

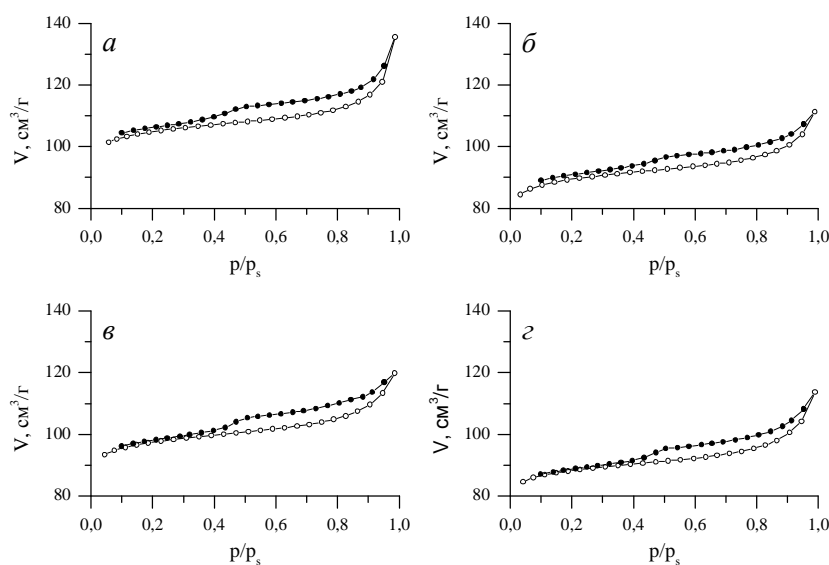


Рис. 1. Ізотерми низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту зразками HM (а), 1NiHM (б), 5NiHM (в) і 15NiHM (г)

Аналіз дифрактограм для синтезованих зразків (рис. 2) показав, що всі каталізатори мають кристалічну структуру, що відповідає структурі цеоліту типу MOR (JCPDS Card #29-1257), присутні також лінії нікелю кубічної структури (JCPDS Card #4-850), інтенсивність яких зростає в міру збільшення кількості металу у каталізаторі. На жаль, за малих кількостей нікелю (1 % мас.) виділити рефлекси для обрахування розмірів його частинок було складно із-за накладання ліній цеоліту і нікелю, але про присутність його у зразку 1NiHM свідчить зміна інтенсивності лінії (111) і збільшення рівня фону порівняно зі зразком HM. Для зразків 5NiHM і 15NiHM, окрім кристалічних рефлексів нікелю, спостерігається ще більше підняття фону.

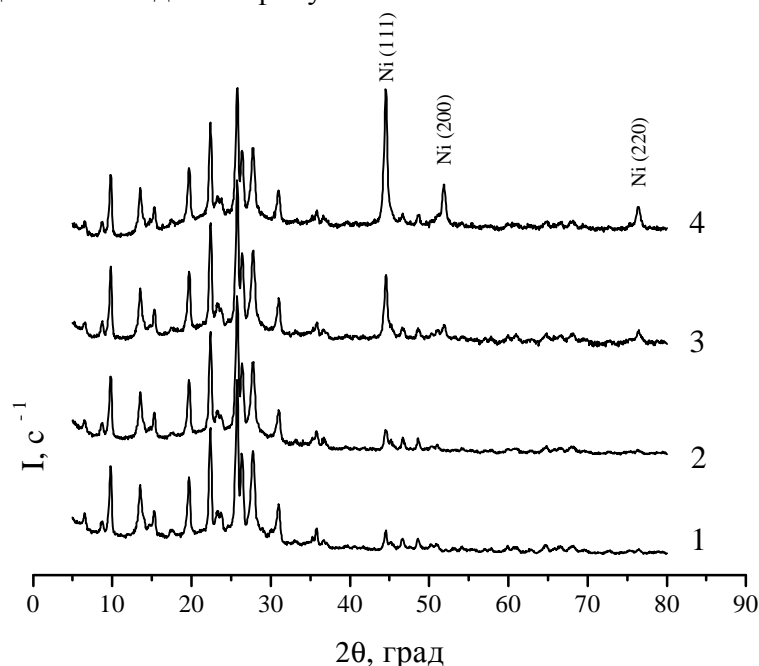


Рис. 2. Дифрактограми зразків: HM (1), 1NiHM (2), 5NiHM (3) і 15NiHM (4)

В таблиці 2 наведено середній розмір кристалітів Ni (Ni куб., JCPDS Card #4-850).

Таблиця 2

Середній розмір кристалітів нікелю у зразках

№ п/п	Зразок	Середній розмір кристалітів Ni, нм
1	1NiHM	не обраховано
2	5NiHM	20
3	15NiHM	22

Серед продуктів ізомеризації н-гексану спостерігаються як ізомери iC_6 , так і продукти його крекінгу C_1-C_5 . Конверсія на зразках морденітової основи (рис. 3, а) сильно залежить від вмісту гідруюче-дегідруючої компоненти і зростає в міру його збільшення для каталізаторів з 5 і 15 % мас. нікелю. Так, при 275 °С це зростання становить від ~25 до 75 і 100 % мас. відповідно. Каталізатор з 1 % мас. Ni конвертує на рівні вихідного зразка HM. Але введення такої кількості металу спричиняє різке зростання селективності каталізатора за ізомерами гексану (рис. 3, б), яка залишається найвищою серед 4-х зразків в усьому температурному інтервалі. В результаті, за виходом ізомерів (рис. 3, в) цей каталізатор не поступається іншим нікельвмісним зразкам, проте свого максимального значення на ньому цей показник досягає за температури на 25-50 °С вищої, ніж на каталізаторах з більшим вмістом нікелю. Це відбувається, вочевидь, через високу активність останніх в перетворенні гексану, але з підвищенням температури їх селективність за продуктами

крекінгу зростає (рис. 3, з), і вони стають нездатними підтримувати високий вихід цільових продуктів. Отже, найбільший вихід ізомерів гексану на зразках морденітової основи становить 10-12 % мас. для вмісту Ni 1–5 % мас.

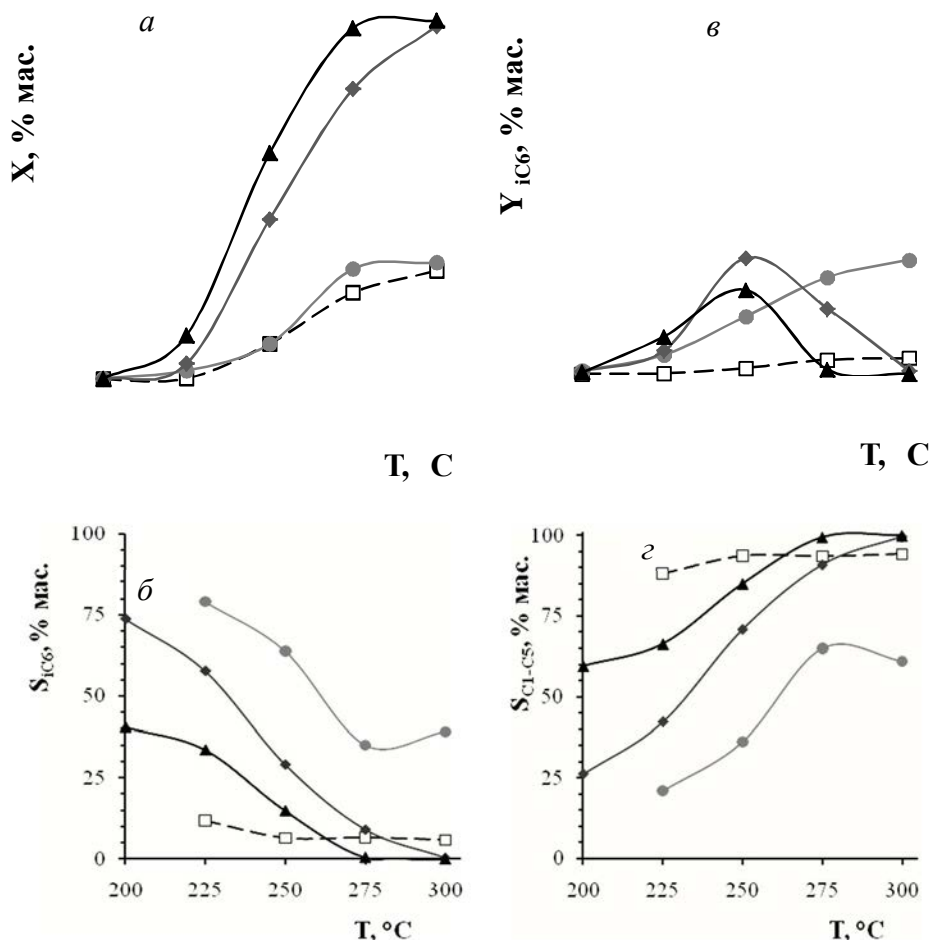


Рис. 3. Конверсія *n*-гексану X (а), селективність за ізомерами гексану S_{IC6} (б), їх вихід Y_{IC6} (в) і селективність за продуктами крекінгу S_{CL-CS} (г) для каталізаторів на морденітової основи: □ – НМ, ● – 1NiHM, ◆ – 5NiHM, ▲ – 15NiHM

Таким чином, при мікроімпульсній ізомеризації *n*-гексану на нікельвмісних морденітах, одержані виходи ізомерів загалом є нижчими за такі для нікельвмісних пентасилів [8, 9], однак серед морденітових зразків найкращі показники селективність/активність продемонстрував зразок 5NiHM при 250 °С.

Література

- [1] Исаков Я.И., Миначев Х.М.: Нефтехимия, 1990, 30, 291.
- [2] Егиазаров Ю.Г., Савчиц М.Ф., Устиловская Э.Я.: Гетерогенно-каталитическая изомеризация углеводородов. Наука и техника, Минск, 1989.
- [3] Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al.: Appl. Catal. A: General., 1998, 174, 187.
- [4] Fraissard J., Gerda V., Patrylak K.I., Voloshyna Yu.G.: Catal. Today, 2007, 122, 338.
- [5] Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al.: Catalysis Today, 2001, 65, 129.
- [6] Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.: Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Учебное пособие для вузов, Изд-во Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», Москва, 2002.
- [7] Патрияк Л.К., Манза И.А., Выпирайленко В.И. и др.: Теорет. и эксперимент. хим., 2003, 39, 255.
- [8] Patrylak L.K., Krylova M.M., Voloshyna Yu.G.: II Symposium "Modern Problems of Nanocatalysis" Nanocat 2017, Kyiv, 98.
- [9] Патрияк Л.К., Крилова М.М., Яковенко А.В.: Катализ и нефтехимия, 2017, № 26, 26.