

УДК 541.127

КИНЕТИКА ИЗОМЕРИЗАЦИИ *n*-ГЕКСАНА НА НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2017 г. Лыу Кам Лок^{1,2}, Нгуен Три¹, Дао Ти Ким Тоа², Н. А. Гайдай^{3, *},
Ю. А. Агафонов³, Ха Кам Ань², Хоанг Тиен Куонг¹, А. Л. Лapidус³

¹Институт химической технологии ВАНТ, 01 Мак Дин Чи, 1, Хошимин, Вьетнам

²Технологический Вьетнамский Национальный Университет, 268, Ли Туонг Кьет, 10, Хошимин, Вьетнам

³ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский просп., 47, Москва, 119991, Россия

*E-mail: gaidai@server.ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 31.10.2016 г.

Изучена кинетика изомеризации *n*-гексана в стационарной и нестационарной областях в присутствии водорода на катализаторах Pd/HZSM-5, промотированных Ni или Co. Показано, что реакция описывается одинаковыми кинетическими уравнениями дробно-рациональной формы, различающимися численными значениями констант. Водород оказывает положительное влияние на скорость изомеризации. Катализаторы были исследованы методами ВЕТ-N₂, рентгеновской дифракции, трансмиссионной электронной микроскопией, ТПВ-N₂ и ТПД-NH₃. Введение промоторов (Ni, Co) приводит к увеличению прочности адсорбции и количеств адсорбированных компонентов реакционной системы.

Ключевые слова: изомеризация, кинетика, *n*-гексан, Pd-катализаторы

DOI: 10.7868/S045388117030108

ВВЕДЕНИЕ

Экологические требования, предъявляемые к бензину, значительно ограничивают содержание в нем ароматических и олефиновых углеводородов и кислородсодержащих соединений, что приводит к снижению октанового числа. Это можно компенсировать введением в бензин изомеров парафинов C₅–C₆, имеющих более высокие октановые числа, чем их линейные аналоги [1]. Поэтому изучение превращения линейных парафинов в разветвленные изомеры весьма актуально. Реакцию изомеризации C₅–C₆-парафинов обычно проводят на бифункциональных катализаторах, содержащих небольшие количества Pt или Pd, нанесенные на кислотный носитель. Наиболее перспективными носителями являются различные цеолиты. В работах [2, 3] отмечается высокая активность катализаторов Pt/морденит в гидроизомеризации *n*-гексана. Платиновые и палладиевые катализаторы, нанесенные на бета-цеолиты, были использованы для гидроизомеризации *n*-парафинов C₆–C₇ и их смесей [4, 5]. Сравнение палладиевых катализаторов, нанесенных на цеолиты HY и HZSM-5, показало, что Pd/HZSM-5 более активен и селективен в гидроизомеризации *n*-гексана, чем Pd/HY вследствие меньших размеров палладиевых кластеров и высокой дисперсности Pd [6]. Введение второго металла (например, Co, Ni, Fe, Re) увеличивает эффективность катализаторов в изомеризации *n*-па-

рафинов. Йошиока (Yoshioka) с соавторами [7, 8] обнаружили, что на катализаторе Pt–Ni/HUSY активность, селективность и стабильность в гидроизомеризации *n*-гексана значительно выше, чем в отсутствие Ni. Аналогичные выводы были сделаны для этой же реакции при введении Ni в катализаторы Pt/SAPO-5 and Pt/SAPO-11 в работе [9]. Нами была изучена изомеризация *n*-пентана и *n*-гексана в присутствии водорода на катализаторах Pd/HZSM-5 без и с добавками Co, Ni, Fe, Cu и Re [10]. Было показано, что введение Co и Ni приводит к повышению активности и стабильности палладиевых катализаторов в гидроизомеризации этих парафинов. Настоящая работа посвящена изучению кинетики изомеризации *n*-гексана на этих катализаторах. В литературе предлагаются различные формы кинетических уравнений для изомеризации парафинов C₅–C₆. В работе [11] была изучена кинетика изомеризации *n*-гексана на катализаторах Pt/HY (содержание Pt изменяли от 0.3 до 6.7 вес. %) в интервале температур 230–270°C. Конверсия *n*-гексана не превышала 10%. Максимальная скорость изомеризации наблюдалась на катализаторе с 1% Pt. При низких конверсиях *n*-гексана, когда можно не учитывать протекание обратной реакции, было получено следующее кинетическое уравнение:

$$r = \frac{kP_{n-C_6H_{14}}}{P_{H_2} + k_1P_{n-C_6H_{14}}}, \quad (1)$$

где r – скорость изомеризации n -гексана, k и k_1 – константы, $P_{n-C_6H_{14}}$ и P_{H_2} – парциальные давления n -гексана и водорода. Это уравнение соответствовало бифункциональному механизму, согласно которому дегидрирование n -парафина до олефина происходит на платиновых центрах, изомеризация олефина – на кислотных центрах цеолита, а его гидрирование – на металлических центрах. Такой же механизм и кинетическое уравнение были предложены в работах [12, 13]. В [12] изомеризацию n -гексана проводили на цеолитах типа морденит, фожазит и бета, содержащих Pt ($T = 250^\circ\text{C}$), а в [13] в качестве катализаторов использовали Pt–La, нанесенные на фожазит ($P = 30$ атм, $T = 260\text{--}330^\circ\text{C}$). Медленной стадией процесса изомеризации n -гексана предполагалась перегруппировка адсорбированного олефина [11–13]. В работе [11] было изучено влияние давления водорода и n -гексана на его изомеризацию (при 250°C и 40 атм) на катализаторе, содержащем 2.2% Pt, и предложено степенное уравнение, где порядок по водороду равнялся 0.85, а по n -гексану – 0.7. В работе [14] были получены степенные уравнения для гидроизомеризации n -парафинов $C_5\text{--}C_7$ и их бинарных смесей на платиновых катализаторах, нанесенных на морденит, при $T = 180\text{--}220^\circ\text{C}$, давлении водорода 5–40 атм и соотношениях $H_2/\text{углеводород} = 1\div 20$. Порядки по углеводородам C_5 , C_6 и C_7 при $P_{H_2} \leq 4$ атм составили 0.33, 0.39 и 0.15 соответственно, а по водороду (при $P_{H_2} \leq 36$ атм) – 0.81, –0.65 и –1.07. Медленной стадией предполагалась изомеризация олефинов на кислотных центрах. Для гидроизомеризации n -октана, n -декана и n -додекана на Pt/US-Y цеолитах при $T = 130\text{--}250^\circ\text{C}$, $P_{H_2} = 5\text{--}100$ атм и соотношениях $H_2/\text{углеводород} = 10\div 150$ Фромент (Froment) [15] предложил уравнения типа Ленгмюра–Хиншельвуда.

Как видно из приведенного обзора, в большинстве работ используется бифункциональный механизм изомеризации n -парафинов, однако этот механизм не может объяснить многие наблюдаемые явления, в частности, положительный порядок по водороду и протекание реакции без образования олефинов на металлических катализаторах в отсутствие кислотного носителя. Известно, что для стабильного протекания реакции изомеризации n -парафинов и повышения селективности образования разветвленных изомеров необходимо присутствие водорода [16], но данных о влиянии его на кинетику и механизм изомеризации не так много. Ссылки на эти работы будут приведены ниже при обсуждении механизма изомеризации n -гексана. В настоящей работе была изучена кинетика изомеризации n -гексана не только в стационарной, но и в нестационарной области методом отклика.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя для приготовления палладиевых катализаторов был использован HZSM-5, полученный из $(NH_4)ZSM-5$ (CBV3024E, “Zeolist International”, США) кальцинацией при 500°C в течение 3 ч. Его удельная поверхность составляла $353\text{ м}^2/\text{г}$, соотношение $Si/Al = 15$. Монометаллические и биметаллические палладиевые катализаторы оптимального состава, содержащие 0.8 вес. % Pd и по 1.0% Co или Ni [17], получали методом пропитки HZSM-5 водными растворами $Pd(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ соответственно. В случае биметаллических катализаторов первую пропитку проводили азотнокислыми солями кобальта или никеля, а вторую – солями палладия. После сушки навесок при 110°C (2 ч) и 130°C (3 ч) их обрабатывали воздухом при 400°C (2 ч). Перед опытами навески восстанавливали при 400°C в течение 2 ч в токе водорода.

Физико-химические свойства катализаторов были исследованы методами ВЕТ- N_2 , рентгеновской дифракции (XRD), трансмиссионной электронной микроскопией (ТЕМ), термопрограммированного восстановления водородом (ТПВ- H_2) и термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД- NH_3).

Удельную поверхность катализаторов ($S_{\text{ВЕТ}}$) определяли по адсорбции азота на приборе ASAP 2020 V4.01 (“Micromeritics”, США). Для определения фазового состава катализаторов регистрировали спектры рентгеновской дифракции, используя прибор XD-5A (“Shimadzu”, Япония) с излучением $CuK\alpha$. Размеры частиц определяли на приборе ТЕМ-JEOL-1400 (“JEOL”, Япония).

ТПВ- H_2 проводили на приборе СЕМВЕТ-3000 (“Quantachrome”, США). Скорость нагрева составляла $10^\circ/\text{мин}$, исходная смесь содержала 10.0% H_2 и 90.0% N_2 . Перед обработкой окисленные образцы продували He в течение 2 ч при 200°C , охлаждали до 30°C и затем температуру повышали до 900°C .

Перед проведением ТПД- NH_3 навески катализаторов восстанавливали при 400°C смесью 10.0% H_2 и 90.0% N_2 в течение 2 ч, затем охлаждали в токе He до 100°C . После адсорбции NH_3 и отдувки физически адсорбированного аммиака при 150°C в течение 1 ч температуру повышали до 700°C со скоростью $10^\circ/\text{мин}$.

Кинетику изомеризации n -гексана в стационарной области изучали в присутствии водорода в проточно-циркуляционной установке при атмосферном давлении и температурах 215–260 $^\circ\text{C}$. Начальные парциальные давления n -гексана ($P_{n\text{-гексан}}^0$), водорода ($P_{H_2}^0$) и специально вводимого изогексана ($P_{\text{изогексан}}^0$) изменяли в пределах 33.3–137, 307–718 и 0–19.2 гПа соответственно. Интер-

вал объемной скорости (v_0) составлял 3500–56000 ч⁻¹. В условиях опытов конверсия *n*-гексана (*X*) изменялась в пределах 0.12–0.75. Побочной реакцией был крекинг. Его доля не превышала 10.0%.

Для анализа реакционной смеси применяли хроматограф GC Agilent Technologies 6890 Plus ("Agilent", США) с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой (длина 30 м, диаметр 0.32 мм) с нанесенной фазой, состоящей из 6% цианопропил-фенила и 94% диметил полисилоксана.

Кинетику реакции изомеризации *n*-гексана в нестационарной области изучали при атмосферном давлении в проточной установке небольшого объема, имеющей 3 независимые линии. Установка была соединена с время-пролетным масс-спектрометром МСХ-6 (Россия). Переходные процессы достижения стационарного состояния были изучены методом отклика, релаксационные кривые получали в ответ на резкое изменение концентраций компонентов реакционной смеси. Время пребывания, т.е. отношение объема реакционной системы к скорости потока, не превышало 6 с, что учитывалось при построении релаксационных кривых. Регистрировали следующие массы: 2 (водород), 43 (изогексаны), 57 (*n*-гексан). В каждом опыте измеряли только одно вещество с периодичностью 1 с. Условия осуществления процесса обеспечивали его протекание в режиме дифференциального реактора. Опыты были проведены на катализаторах: 0.8%Pd/HZSM-5 (далее обозначен как **Pd/HZSM-5**), (0.8%Pd + 1.0%Ni)/HZSM-5 (**Pd–Ni/HZSM-5**), (0.8%Pd + 1.0%Co)/HZSM-5 (**Pd–Co/HZSM-5**). Условия экспериментов были следующие: парциальное давление *n*-гексана 66 гПа, мольное соотношение H₂ : *n*-гексан = 14.2, скорость подачи реакционной смеси 6 л/ч, температура 250°C, вес катализаторов 1.0 г. Адсорбционные и десорбционные исследования H₂ и *n*-гексана и опыты по их взаимному вытеснению были проведены также при 150°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы монометаллического палладиевого катализатора и биметаллических образцов с добавками Ni и Co были близкие и содержали только характеристические пики HZSM-5 при $2\theta = 7.9^\circ, 8.8^\circ, 23.1^\circ, 24.1^\circ, 29.1^\circ$. Это свидетельствует о том, что кристаллические фазы оксидов металлов не обнаруживаются ввиду их низкого содержания или высокой дисперсности.

В табл. 1 приведены результаты измерения удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$), размера частиц палладия (d) и кислотности палладиевых катализаторов. Как следует из этих данных, введение Ni и Co в палладиевый катализатор не приводит к значи-

Таблица 1. Удельная поверхность, размеры частиц палладия и кислотность палладиевых катализаторов

Катализатор	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	d , нм	Средняя + сильная кислотность, ммоль NH ₃ /100 г
Pd/HZSM-5	349	7.4	66.5
Pd–Ni/HZSM-5	323	5.1	57.1
Pd–Co/HZSM-5	319	4.6	54.9

тельному изменению поверхности, но размер металлсодержащих кластеров уменьшается по сравнению с монометаллическим палладиевым катализатором в значительной степени, т.е. в данном случае проявляется геометрический эффект. Поверхностная концентрация средних и сильных кислотных мест (температура десорбции аммиака >280°C) HZSM-5 составляла 47.9 ммоль NH₃/100 г. Как показали предварительные эксперименты, слабые кислотные центры трудно оценить с высокой точностью, поскольку количество десорбируемого аммиака сильно зависит от времени предварительной отдувки. Более того, пики, характеризующие слабые кислотные центры, очень большие и мешают изучению средних и сильных кислотных центров. Поэтому в табл. 1 приведена сумма средних и сильных кислотных мест. Введение Pd приводит к повышению этой кислотности, а последующее добавление Ni и Co, напротив, сопровождается снижением кислотности, при этом размер палладиевых кластеров заметно уменьшается. Согласно литературным данным, введение никеля и кобальта в Pt- и Pd-катализаторы, нанесенные на различные алюмосиликаты, оказывает разное влияние на их кислотность. В работе [18] было показано, что введение 5% Ni в Pt- и Pd-содержащие образцы приводит к исчезновению сильной кислотности, которая была характерна для алюмосиликатного носителя. В работе [19] обнаружено, что введение никеля в Pd-содержащий катализатор на основе цеолита Y (SiO₂/Al₂O₃ = 6, содержание Pd – 0.1%, Ni – 0–0.5%) повышает прочность связывания аммиака, при этом общая и сильная кислотность снижаются. Таким образом, введение Ni и Co в Pd-катализаторы приводит к снижению кислотности и уменьшению размеров кластеров активной фазы.

Диаграммы ТПВ-H₂ палладиевых катализаторов, а также образцов Ni/HZSM-5 и Co/HZSM-5 приведены на рис. 1. На кривой ТПВ-H₂ монометаллического катализатора Pd/HZSM-5 (кривая 1) имеется только один пик, соответствующий разложению гидрида Pd. Образец Co/HZSM-5 (кривая 4) характеризуется одним пиком восстановления Co₃O₄ при 335°C [20]. Диаграмма ТПВ-H₂ катализатора Ni/HZSM-5 (кривая 2) имеет 2 пика при 350 и 490°C, свидетельствующих, что восста-

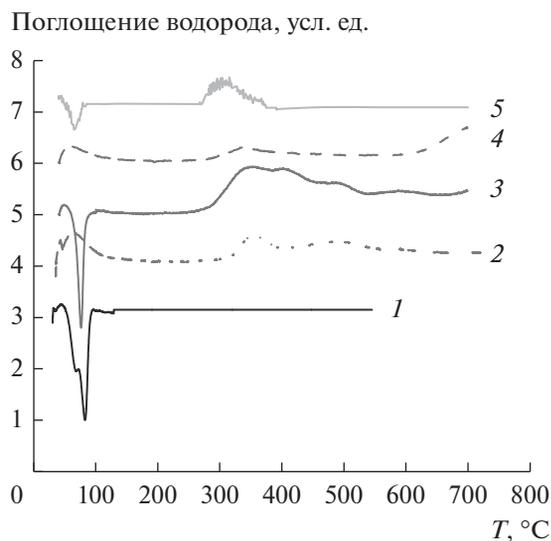


Рис. 1. Кривые ТПВ-Н₂ образцов Pd/HZSM-5 (1), Ni/HZSM-5 (2), Pd-Ni/HZSM-5 (3), Co/HZSM-5 (4) и Pd-Co/HZSM-5 (5).

новление происходит в 2 стадии. Аналогичные выводы были сделаны Лима (Lima) с соавторами в работе [21] для катализатора Ni/H-BEA по данным ТПВ. Диаграмма ТПВ-Н₂ содержала 2 пика: первый пик (при 445°C) характеризует восстановление ионов Ni²⁺ в каркасе тетраэдрических анионов (AlO₄⁻), а второй пик (при 555°C) относится к восстановлению катионов Ni²⁺, связанных с анионами с силокси-анионами [SiO₄⁻]. Вероятно, пик при 400°C на кривой ТПВ-Н₂ образца Pd-Ni/HZSM-5 (рис. 1, кривая 3) связан с восстановлением ионов Ni²⁺ в каркасе тетраэдри-

ческих анионов (AlO₄⁻). Присутствие Pd сдвигает пики восстановления Co и в меньшей степени Ni влево, т.е. Pd облегчает их восстановление, при этом интенсивности пиков увеличиваются (рис. 1, кривые 3, 5). В биметаллических катализаторах между металлами происходит электронное взаимодействие, в результате чего *d*-электроны Pd смещаются ко второму металлу (Ni, Co), что может в той или иной степени приводить к сдвигу максимума температуры восстановления на кривых ТПВ-Н₂.

В табл. 2 приведены данные о конверсии *n*-гексана (*X*), селективности (*S*), суммарного выхода изомеров [2-метилпентана (2-МП), 3-метилпентана (3-МП) и 2,3-диметилбутана (2,3-ДМБ)] (*Y*) и стабильности (τ) палладиевых катализаторов

Как видно, катализатор Pd-Co/HZSM-5, имеющий меньшую поверхностную концентрацию средних и сильных кислотных мест по сравнению с монометаллическим Pd-катализатором и образцом, промотированным Ni, характеризуется наибольшим выходом изомеров и селективностью их образования.

Кинетика изомеризации *n*-гексана была изучена на промотированных палладиевых катализаторах, стабильно работающих достаточно длительное время.

При постоянной объемной скорости и неизменных начальных концентрациях *n*-гексана и водорода скорость изомеризации *n*-гексана на катализаторе Pd-Co/HZSM-5 при 260°C не зависела от скорости циркуляции, т.е. внешняя диффузия не оказывала тормозящего действия на реакцию. В табл. 3 представлены данные о влиянии размера гранул катализатора Pd-Co/HZSM-5 на скорость изомеризации *n*-гексана и распределение изомеров изогексана. Поскольку скорость реак-

Таблица 2. Конверсия *n*-гексана (*X*), селективность образования изомеров (*S*), суммарный выход изогексанов (*Y*) и стабильность (τ) палладиевых катализаторов

Катализатор	<i>X</i>	<i>S</i>	<i>Y</i>	τ , ч
Pd/HZSM-5	0.57	0.86	0.49	4.0
Pd-Co/HZSM-5	0.60	0.93	0.56	>30
Pd-Ni/HZSM-5	0.60	0.90	0.54	>30

Условия проведения реакции: $T = 250^\circ\text{C}$, $P_{n\text{-гексана}}^0 = 77.0$ гПа, $P_{\text{H}_2}^0 = 616$ гПа.

Таблица 3. Влияние размеров гранул катализатора Pd-Co/HZSM-5 на скорость изомеризации *n*-гексана и распределение изомеров изогексана

<i>d</i> , мм	0.25–0.60	0.60–1.00	1.00–1.41	1.41–2.00
<i>X</i>	0.63	0.63	0.60	0.58
2,3-ДМБ : 2-МП : 3-МП*	1 : 62 : 36	1 : 62 : 36	1 : 69 : 39	1 : 73 : 45

* 2,3-ДМБ – 2,3-диметилбутан, 2-МП – 2-метилпентан, 3-МП – 3-метилпентан.

Условия проведения реакции: $T = 250^\circ\text{C}$, $P_{n\text{-гексана}}^0 = 77.0$ гПа, $P_{\text{H}_2}^0 = 616$ гПа.

ции и распределение продуктов не меняется на гранулах 0.25–0.6 и 0.6–1.0 мм, можно считать, что на гранулах размером < 1 мм внутренне-диффузионное торможение отсутствовало. В дальнейшем при проведении опытов использовали фракцию 0.25–0.6 мм.

Изменение скорости изомеризации *n*-гексана (r) от температуры в координатах уравнения Аррениуса ($\ln r - 1/T$) на изученных катализаторах при постоянном составе реакционной смеси имеет нелинейный характер, что свидетельствует о дробно-рациональной, а не степенной форме кинетического уравнения.

Зависимости скорости изомеризации *n*-гексана от степени его превращения (так называемые “конверсионные кривые”) при постоянных начальных условиях на катализаторах Pd–Ni/HZSM-5 и Pd–Co/HZSM-5 при 215, 225, 250 и 260°C имеют вогнутую форму. Это означает, что реакция тормозится ее продуктами [22]. Действительно, введение 2-метилпентана в реакционную смесь приводило к уменьшению скорости изомеризации. Монопараметрическая зависимость обратной величины скорости реакции от парциального давления 2-метилпентана была линейной, т.е. значение его парциального давления должно входить в знаменатель кинетического уравнения в первой степени.

На рис. 2 приведены монопараметрические зависимости скорости изомеризации *n*-гексана от парциального давления *n*-гексана (рис. 2а) и водорода (рис. 2б). Вид полученных кривых свидетельствует о том, что и *n*-гексан, и водород входят и в числитель, и в знаменатель кинетического уравнения.

Таким образом, анализ экспериментальных данных показывает, что в общем виде скорость изомеризации *n*-гексана должна описываться следующим кинетическим уравнением:

$$r = \frac{k P_{n\text{-гексан}}^{n_1} P_{\text{H}_2}^{m_1} \gamma}{(1 + k_1 P_{n\text{-гексан}}^{n_2} + k_2 P_{\text{H}_2}^{m_2} + k_3 P_{\text{изогексаны}}^{m_3})^{2\alpha}}, \quad (3)$$

где k , k_1 , k_2 , k_3 – константы, $P_{n\text{-гексан}}$, P_{H_2} и $P_{\text{изогексаны}}$ – парциальные давления *n*-гексана, водорода и изогексанов соответственно, γ – коэффициент, учитывающий обратную реакцию [23], α – коэффициент соотношения линейности [24]. Экспериментальные данные и отклонения (Δ) рассчитанных скоростей реакции от экспериментальных значений приведены в табл. 4. Расчет констант и показателей n_1 , n_2 , m_1 , m_2 , m_3 и α проводили по программе Excel Solver. Для расчета использовали результаты 88 опытов на катализаторе Pd–Ni/HZSM-5 и 81 опыта на Pd–Co/HZSM-5. Наилучшее совпадение экспериментальных и рассчитанных данных наблюдается при $n_1 = n_2 =$

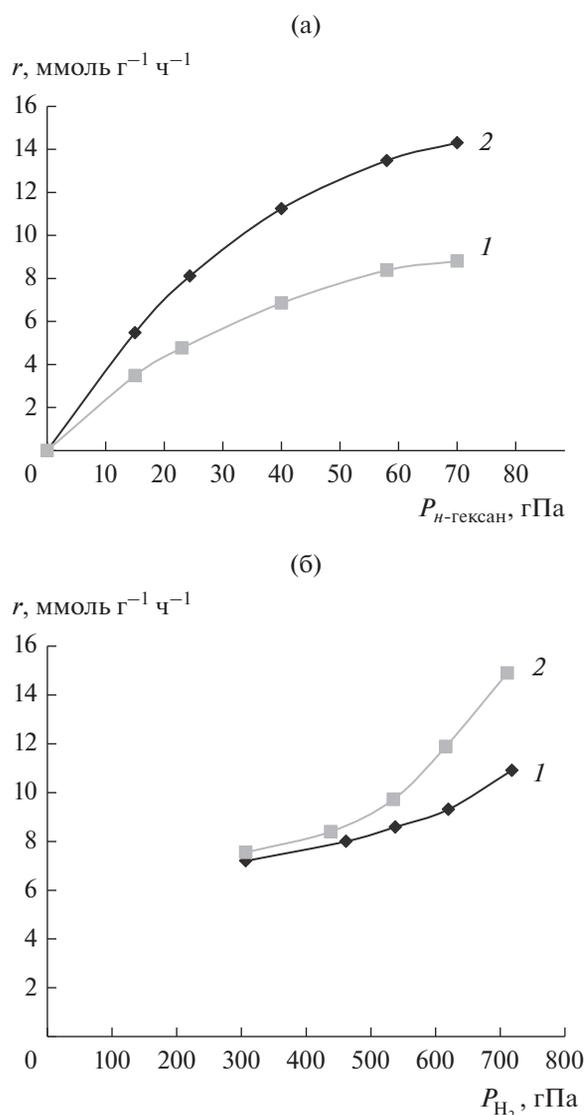


Рис. 2. Зависимость скорости изомеризации *n*-гексана при 250°C от парциального давления *n*-гексана, $P_{\text{H}_2} = 500$ гПа, $P_{\text{изогексаны}} = 20$ гПа (а) и парциального давления водорода, $P_{n\text{-гексан}} = 50$ гПа, $P_{\text{изогексаны}} = 20$ гПа (б) на катализаторах Pd–Ni/HZSM-5 (1) и Pd–Co/HZSM-5 (2).

$= m_3 = 1$; $m_1 = m_2 = \alpha = 0.5$, т.е. выполняется следующее кинетическое уравнение:

$$r = \frac{k P_{n\text{-гексан}} P_{\text{H}_2}^{0.5} \gamma}{1 + k_1 P_{n\text{-гексан}} + k_2 P_{\text{H}_2}^{0.5} + k_3 P_{\text{изогексаны}}}. \quad (4)$$

Значение $\alpha = 0.5$ свидетельствует о том, что реакция протекает в области средних покрытий поверхности катализаторов адсорбированными веществами [24]. Величины констант уравнения (4) и средние квадратичные отклонения рассчитанных скоростей от найденных экспериментально

Таблица 4. Результаты кинетических опытов по изомеризации *n*-гексана на палладиевых катализаторах

№ п/п	X	P_{H_2}	$P_{n\text{-гексан}}$	$P_{\text{изогексаны}}$	$r_{\text{эксп}}$	$r_{\text{расч}}$	γ	$r_{\text{расч}} \cdot \gamma,$ ммоль/(г ч)	$\Delta, \%$
		гПа			ммоль/(г ч)				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Pd–Ni/HZSM-5									
215°C									
1	0.41	616	45.0	28.7	3.88	4.15	0.87	3.61	7.0
2	0.22	616	60.0	16.5	4.79	5.44	0.95	5.17	7.9
3	0.37	500	21.0	12.1	3.66	3.55	0.89	3.16	13.9
4	0.32	500	33.2	13.8	4.53	4.20	0.92	3.86	14.8
5	0.30	500	95.9	40.3	5.89	4.54	0.92	4.17	29.2
6	0.16	500	81.1	15.1	6.84	5.44	0.96	5.22	23.7
7	0.28	462	55.0	18.5	4.01	4.51	0.93	4.19	4.5
8	0.33	370	41.5	32.7	2.83	2.96	0.84	2.49	12.0
9	0.21	370	49.0	19.0	3.60	3.87	0.92	3.56	1.1
10	0.12	370	54.6	19.9	4.11	3.97	0.93	3.69	10.2
11	0.19	307	62.0	13.0	3.69	4.16	0.96	3.99	8.1
225°C									
12	0.20	616	62.0	13.2	10.1	7.47	0.95	7.10	29.7
13	0.27	500	70.5	22.6	5.06	6.23	0.93	5.79	14.5
14	0.35	462	50.0	25.0	6.64	8.00	0.89	7.12	7.2
15	0.23	370	48.0	19.3	5.16	4.91	0.92	4.52	12.4
16	0.22	370	48.4	30.8	5.01	4.15	0.87	3.61	27.9
17	0.47	307	41.0	27.8	4.40	3.66	0.86	3.15	28.4
18	0.37	307	48.0	24.2	4.68	4.18	0.89	3.72	20.5
250°C									
19	0.35	718	50.0	24.8	13.2	10.9	0.88	9.59	27.3
20	0.46	616	42.0	31.3	8.60	8.26	0.82	6.77	21.3
21	0.30	616	54.0	19.4	11.4	11.6	0.91	10.6	7.0
22	0.18	616	63.0	12.7	13.9	14.0	0.95	13.3	4.0
23	0.39	500	20.3	11.3	10.3	8.0	0.87	6.96	32.4
24	0.26	500	71.8	21.4	14.4	11.4	0.93	10.6	26.4
25	0.25	500	36.9	10.8	11.9	10.9	0.93	10.1	15.1
26	0.58	462	32.0	36.0	5.5	5.6	0.73	4.1	25.4
27	0.52	462	37.0	32.2	6.6	6.5	0.79	5.1	22.7
28	0.34	462	51.0	20.0	8.6	9.7	0.90	8.7	1.2
29	0.28	462	55.0	18.3	10.6	10.5	0.92	9.7	8.5
30	0.25	307	58.0	10.4	9.4	10.3	0.96	9.9	5.3
260°C									
31	0.50	616	39.0	33.2	9.4	9.1	0.79	7.2	20.9
32	0.35	616	50.0	24.4	13.2	12.6	0.88	11.1	15.9
33	0.51	500	24.0	16.5	9.5	9.0	0.83	7.5	21.0
34	0.35	500	21.6	10.4	9.3	10.4	0.88	9.2	1.1
35	0.31	500	33.8	13.8	11.6	11.8	0.90	10.6	8.6
36	0.48	462	40.0	31.0	9.1	8.5	0.81	6.9	24.2
37	0.32	462	52.0	21.4	15.1	11.9	0.90	10.7	29.1
38	0.52	370	29.8	30.4	5.9	6.4	0.75	4.8	18.6
39	0.44	370	34.7	20.7	10.0	8.7	0.85	7.4	26.0
40	0.32	370	42.2	27.6	7.3	8.4	0.84	7.1	2.8
41	0.31	370	42.8	21.1	7.1	9.7	0.88	8.5	19.7

Таблица 4. Окончание

№ П/П	X	P_{H_2}	$P_{n\text{-гексан}}$	$P_{\text{изогексаны}}$	$r_{\text{эксп}}$	$r_{\text{расч}}$	γ	$r_{\text{расч}} \cdot \gamma,$ ММОЛЬ/(Г Ч)	$\Delta, \%$
		гПа			ММОЛЬ/(Г Ч)				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Pd-Co/HZSM-5									
215°C									
42	0.53	616	36.0	40.8	2.5	3.6	0.78	2.8	12.0
43	0.20	616	62.0	15.0	5.5	6.5	0.95	6.2	12.7
44	0.15	500	82.4	14.6	4.2	6.3	0.92	5.8	38.1
45	0.28	462	55.0	21.6	4.0	5.0	0.92	4.6	15.0
46	0.39	370	37.8	24.2	3.3	3.6	0.87	3.1	6.0
225°C									
47	0.56	616	34.0	42.8	3.5	4.5	0.74	3.3	5.7
48	0.39	616	47.0	30.2	5.0	6.5	0.86	5.6	12.0
49	0.25	500	24.8	8.5	6.7	7.2	0.93	6.7	0
50	0.45	370	34.4	27.6	5.1	4.5	0.83	3.7	27.4
51	0.13	370	53.9	14.6	6.0	6.9	0.94	6.5	8.3
250°C									
52	0.54	718	35.0	41.6	10.2	13.7	0.71	9.7	4.9
53	0.40	616	46.0	30.8	10.1	13.6	0.84	11.4	12.9
54	0.33	616	51.0	25.7	12.6	15.7	0.88	13.8	9.5
55	0.58	500	14.0	19.3	7.6	10.0	0.66	6.6	13.2
56	0.53	500	23.0	26.0	9.9	11.7	0.72	8.4	15.2
57	0.48	500	17.5	15.8	9.4	13.2	0.78	10.3	9.6
58	0.25	500	24.8	8.5	6.7	7.2	0.93	6.7	0
59	0.17	500	80.8	16.2	9.3	8.8	0.96	8.4	9.7
60	0.53	462	36.0	41.0	10.1	11.3	0.72	8.1	19.8
61	0.24	462	59.0	18.5	13.6	16.4	0.92	15.1	11.0
62	0.35	370	40.5	28.0	4.0	4.9	0.85	4.2	5.0
63	0.31	307	53.0	24.1	11.8	11.6	0.89	10.3	12.7
260°C									
64	0.54	718	35.0	41.6	10.2	13.7	0.71	9.7	4.9
65	0.63	616	29.0	48.4	7.9	9.9	0.59	5.8	26.6
66	0.55	616	34.0	42.5	10.4	12.4	0.70	8.7	16.3
67	0.42	616	45.0	32.3	15.9	17.2	0.82	14.1	11.3
68	0.36	616	49.0	27.7	17.0	19.7	0.86	17.0	0
69	0.48	500	17.5	15.8	9.4	13.2	0.78	10.3	9.6
70	0.53	462	36.0	41.0	10.1	12.8	0.72	9.2	8.9
71	0.34	370	40.9	21.1	12.9	15.9	0.87	13.8	7.0
72	0.44	307	43.0	33.9	11.1	11.6	0.81	9.4	15.3

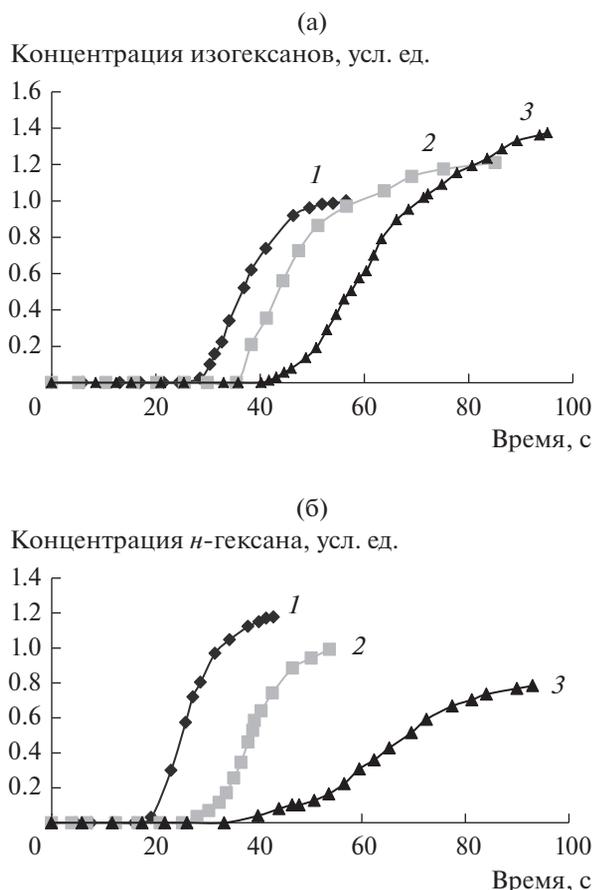


Рис. 3. Изменение концентрации изогексанов (а) и *n*-гексана (б) со временем в отклике $H_2/(H_2 + n\text{-гексан})$ на катализаторах Pd (1), Pd–Ni (2) и Pd–Co (3).

приведены в табл. 5. Кинетические уравнение изомеризации *n*-гексана на Pd–Ni/HZSM-5 и Pd–Co/HZSM-5 имеют одинаковую форму, но отличаются значением констант. Константа *k* в числителе кинетического уравнения для Pd–Co/HZSM-5, характеризующегося большей активностью, при всех изученных температурах выше, чем для Pd–Ni/HZSM-5. Из полученных результатов также следует, что водород оказывает положительное влияние на скорость изомеризации *n*-гексана, но его адсорбция на поверхности катализаторов слабее, чем *n*-гексана и изогексанов.

На рис. 3 приведены релаксационные кривые выхода изогексанов (рис. 3а) и *n*-гексана (рис. 3б) в отклике $H_2/(H_2 + n\text{-гексан})$ на палладиевых катализаторах. Задержки для выхода изогексанов в газовую фазу на образцах Pd/HZSM-5, Pd–Ni/HZSM-5 и Pd–Co/HZSM-5 больше, чем для выхода *n*-гексана, т.е. изогексаны адсорбируются на этих катализаторах сильнее, чем *n*-гексан. При промотировании Pd/HZSM-5 Ni и Co эти задержки возрастают, т.е. введение второго

металла увеличивает силу связи *n*-гексана и изогексанов с поверхностью и количество адсорбированных парафинов. Об этом свидетельствует также то, что время выхода на стационар *изо*- и *n*-гексанов в этих откликах при добавлении Ni и Co растет. Когда реакционная смесь подается на поверхность после продувки He, задержки сокращаются, потому что не требуется время для вытеснения водорода, причем в большей степени это происходит на промотированных катализаторах. Задержки для выхода изогексанов уменьшаются с 36 до 22 с на Pd–Ni/HZSM-5, с 45 до 36 с на Pd–Co/HZSM-5 и с 31 до 28.5 с на Pd/HZSM-5. Это значит, что разница между адсорбционными коэффициентами H_2 и изогексанов на биметаллических катализаторах больше, чем на Pd/HZSM-5. Задержки для *n*-гексана изменяются в значительно меньшей степени, следовательно, значения адсорбционных коэффициентов водорода и *n*-гексана изменяются не так сильно, как адсорбционные коэффициенты водорода и изогексанов. В табл. 6 приведены времена выхода изогексанов и *n*-гексана в откликах $(H_2 + n\text{-гексан})/H_2$, $(H_2 + n\text{-гексан})/He$, $(He + n\text{-гексан})/H_2$ и $(He + n\text{-гексан})/He$ на Pd/HZSM-5, Pd–Ni/HZSM-5 и Pd–Co/HZSM-5. Как видно из табл. 6, во всех приведенных откликах на биметаллических катализаторах время выхода изогексанов больше, чем *n*-гексана, что также указывает на меньшую разницу между адсорбционными коэффициентами H_2 и *n*-гексана, т.е. водороду труднее вытеснить *n*-гексан, чем изогексаны. Адсорбционные константы для *n*-гексана и изогексанов на Pd/HZSM-5 и на Pd–Co/HZSM-5 имеют близкие значения в отличие от Pd–Ni/HZSM-5. Это следует из сравнения времени их выхода на стационар в откликах, приведенных в табл. 6.

На всех катализаторах в откликах $(He + n\text{-гексан})/(H_2 + n\text{-гексан})$ в присутствии H_2 образуется большее количество изогексанов. Это свидетельствует о том, что водород участвует в реакции.

Данные по адсорбции H_2 на палладиевых катализаторах приведены в табл. 7. Как показывают эти результаты, водород прочнее связан с биметаллическими катализаторами, чем с Pd/HZSM-5, и его количество на промотированных катализаторах больше. Расчет количеств адсорбированного водорода из кривых отклика дал следующие результаты: Pd/HZSM-5 – 8.8, Pd–Ni/HZSM-5 – 15.8, Pd–Co/HZSM-5 – 22.7 мкмоль H_2 /г, т.е. модифицирование палладиевых катализаторов Ni и Co приводит к значительному повышению количества адсорбированного водорода. Водород связан с катализатором Pd–Co/HZSM-5 менее прочно, чем с Pd–Ni/HZSM-5, что согласуется с кинетическими данными, полученными в стационарной области. Сравнение кривых адсорбции и десорбции *n*-гексана на биметаллических образцах при

Таблица 5. Значения констант кинетического уравнения (4) и средние квадратичные отклонения расчетных величин скорости от экспериментальных значений

Показатели	Температура, °С			
	215	225	250	270
Pd–Ni/HZSM-5				
$k = 5.96 \times 10^2 e^{-7420/RT}$, ммоль г ⁻¹ ч ⁻¹ гПа ^{-1.5}	0.28	0.33	0.47	0.54
$k_1 = 8.93 \times 10^{-4} e^{6700/RT}$, гПа ⁻¹	0.90	0.78	0.56	0.50
$k_2 = 2.83 \times 10^{-4} e^{649/RT}$, гПа ^{-0.5}	0.229	0.200	0.146	0.13
$k_3 = 0.65 e^{450/RT}$, гПа ⁻¹	1.029	1.020	0.998	0.990
Средние квадратичные отклонения: 25.4%				
Pd–Co/HZSM-5				
$k = 6.6 \times 10^4 e^{-11500/RT}$, ммоль г ⁻¹ ч ⁻¹ гПа ^{-1.5}	0.32	0.40	0.70	0.865
$k_1 = 1.671 \times 10^{-3} e^{6090/RT}$, гПа ⁻¹	0.891	0.785	0.585	0.524
$k_2 = 1.249 \times 10^{-6} e^{10500/RT}$, гПа ^{-0.5}	0.062	0.050	0.030	0.025
$k_3 = 0.141 e^{2010/RT}$, гПа ⁻¹	1.126	1.08	0.98	0.945
Средние квадратичные отклонения: 26.6%				

Таблица 6. Времена выхода изогексанов и *n*-гексана в откликах (H₂ + *n*-гексан)/H₂, (H₂ + *n*-гексан)/He, (He + *n*-гексан)/H₂ и (He + *n*-гексан)/He на палладиевых катализаторах

Катализатор	Измеряемое вещество	Время выхода изогексанов и <i>n</i> -гексана в откликах, с			
		(H ₂ + <i>n</i> -гексан)/H ₂	(H ₂ + <i>n</i> -гексан)/He	(He + <i>n</i> -гексан)/H ₂	(He + <i>n</i> -гексан)/He
Pd/HZSM-5	Изогексаны	70	53	67	68
	<i>n</i> -гексан	68	56	50	33
Pd–Ni/HZSM-5	Изогексаны	80	50	88	100
	<i>n</i> -гексан	120	70	120	120
Pd–Co/HZSM-5	Изогексаны	140	200	130	100
	<i>n</i> -гексан	150	215	140	125

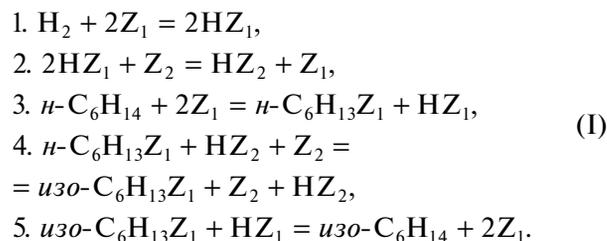
Таблица 7. Адсорбция и десорбция водорода при 250°С на палладиевых катализаторах

Катализатор	He/H ₂		H ₂ /He
	задержка, с	время выхода на стационар, с	время выхода на стационар, с
Pd/HZSM-5	8	18	37
Pd–Ni/HZSM-5	10	22	50
Pd–Co/HZSM-5	13	27	40

150°С показывает, что количества адсорбированного и десорбированного *n*-гексана на обоих катализаторах близкие.

В настоящее время рассматриваются два механизма изомеризации *n*-парафинов [25]: мономолекулярный с внутримолекулярной перегруппировкой и бимолекулярный с межмолекулярной перегруппировкой. Первый механизм характеризуется первым кинетическим порядком по *n*-парафину, для второго механизма порядок по *n*-парафину должен быть вторым. Предполагается, что изомеризация *n*-пентана и *n*-гексана происходит по мономолекулярному механизму [3, 26].

Полученные нами результаты и литературные данные позволяют описать изомеризацию *n*-гексана следующей стадийной схемой (I):

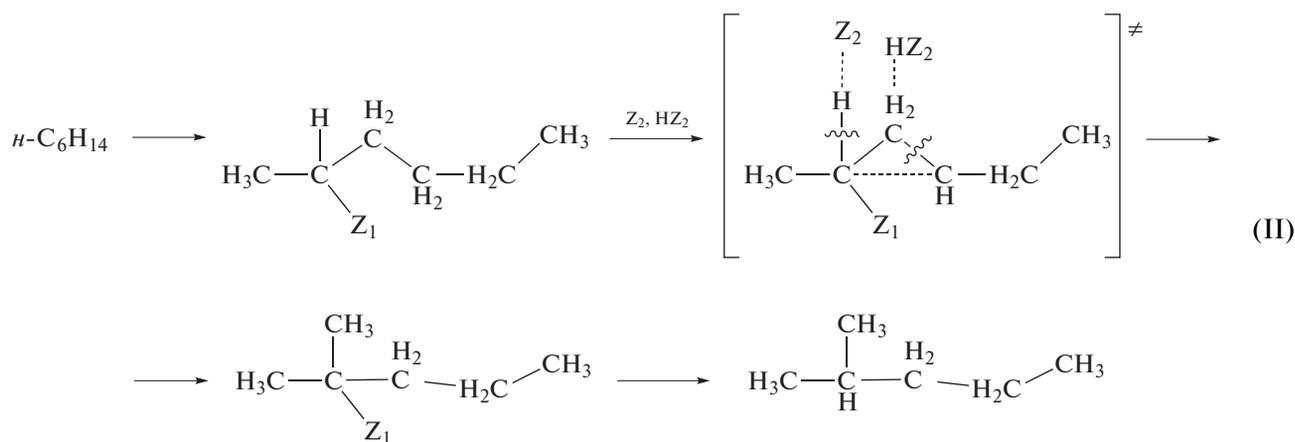


Здесь Z_1 – центры палладия, Z_2 – пограничные кислотные центры HZSM-5.

Стадия 1 – адсорбция водорода на палладиевых центрах, стадия 2 – спилlover водорода на кислотные центры носителя. Стадия 3 – диссоциативная адсорбция *n*-гексана с образованием фрагмента *n*-C₆H₁₃. Этот фрагмент, взаимодействуя с пограничными кислотными центрами HZSM-5, подвергается скелетной перегруппировке. При этом должен иметь место внутримолекулярный переход атома водорода от одного углеродного атома к другому: атом H отрывается от адсорбированного

фрагмента, связываясь с центром Z₂, при одновременном отрыве второго атома H от протонного центра HZ₂ и присоединении его к другому атому углерода (стадия 4). В дальнейшем этот фрагмент десорбируется в виде изогексана (стадия 5). В предложенной схеме медленной является 4 стадия, остальные быстрые и равновесные.

Схему (II) изомеризации *n*-гексана можно представить следующим образом:



спилlover водорода с атома металла на носитель был обнаружен при изомеризации *n*-парафинов в ряде работ [27–29]. Взаимодействие атома водорода с поверхностью носителя приводит к образованию каталитически активных протонных кислотных центров, и чем выше давление водорода, тем больше их концентрация [27, 28]. В расчетной работе [30] положительную роль водорода связывали с уменьшением энергии активации при изомеризации *n*-парафинов по мономерному механизму. Таким образом, водород не является астехиометрическим компонентом, роль которого сводится только к предотвращению дезактивации катализатора за счет коксообразования, а непосредственно участвует в реакции изомеризации. Это должно учитываться в кинетическом уравнении изомеризации *n*-парафинов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при изучении кинетики изомеризации *n*-гексана в присутствии водорода на палладиевых катализаторах, промотированных Ni и Co, были получены дробно-рациональные уравнения, отличающиеся значением констант. Водород оказывает положительное влияние на скорость изомеризации. При введении промоторов (Ni, Co) увеличивается количество и прочность адсорбции компонентов реакционной системы. Адсорбционные данные, полученные методом

отклика, согласуются с результатами изучения кинетики в стационарной области.

Работа выполнена при поддержке совместного гранта РФФИ и ВАНТ (№ 15-53-54026) и VAST.NTQT.Nga.06/15-16.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chekantsev N.V., Gyngazova M.S., Ivanchina E.D. // Chem. Eng. J. 2014. V. 238. P. 120.
2. Konnov S.V., Ivanova I.I., Ponomareva O.A., Zai-kovskii V.I. // Micropor. Mesopor. Mater. 2012. V. 164. P. 222.
3. Monteiro R., Ania C.O., Rocha J., Carvalho A.P., Martins // Appl. Catal. A: General. 2014. V. 476. P. 148.
4. Sanchez P., Dorado F., Ramos M.J., Romero R., Jimenez V., Valverde J.L. // Appl. Catal. A: General. 2006. V. 314. P. 249.
5. Roldan R., Beale A.M., Sanchez M.S., Romero-Salguero F.J., Jimenez-Sanchidrian C., Gomez J.P., San-kar G. // J. Catal. 2008. V. 254. P. 12.
6. Thi Kim Thoa Dao, Cam Loc Luu // Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 6 (2015) 035014 (6pp). doi 10.1088/2043-6262/6/3/035014
7. Yoshioka C.M.N., Garetto T.F., Cardoso D. // Catal. Today 2005. V. 107–108. P. 693.
8. Yoshioka C.M.N., Jordao M.H., Zanchet D., Garetto T.F., Cardoso D. // Appl. Catal. A: General. 2009. V. 355. P. 20.
9. Eswaramoorthi I., Lingappan N. // Appl. Catal. A: General. 2003. V. 245. P. 119.

10. *Luu Cam Loc, Dao Thi Kim Thoa, Nguyen Tri, Ha Cam Anh, Gaidai N.A., Agafonov Yu.A., Lapidus A.L.* Preprints of the Conference. "Synthesis Gas Chemistry" October 7–9, 2015. Dresden. Germany. DGMK Tagungsbericht 2015-2. P. 291.
11. *Ribeiro F., Marcilly C., Guisnet M.* // J. Catal. 1982. V. 78. P. 267.
12. *Chiang H., Bhan A.* // J. Catal. 2011. V. 283. P. 98.
13. *Tannous M.Kh., Marcilly Ch., Khalil F.H.* / Stud. Surf. Sci. Catal. 1985. V. 24. P. 675.
14. *Hollo A., Hancsok J., Kallo D.* // Appl. Catal. A: General. 2002. V. 229. P. 93.
15. *Froment G.F.* // Catal. Today. 1987. V. 4. P. 455.
16. *Yang Y-C., Weng H-S.* // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2009. V. 304. P. 65.
17. *Luu Cam Loc, Dao Thi Kim Thoa* // Nanosci. Nanotechnol. 2015. V. 6. P. 035014.
18. *Lai Q., Zhang Ch., Holles J.H.* // Appl. Catal. A: General. 2016. V. 528. P. 1.
19. *Karthikeyan D., Lingappan N., Sivasankar B., Jabarathinam N.J.* // Appl. Catal. A: General. 2008. V. 345. P. 18.
20. *Arnoldy P., Moulijn J.A.* // J. Catal. 1985. V. 93. P. 38.
21. *Lima P.M., Garetto T., Cavalcante J., Célio L., Cardoso D.* // Catal. Today. 2011. V. 172. P. 195.
22. *Башкирова С.Г., Киперман С.Л.* // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. № 3. С. 631.
23. *Киперман С.Л., Гаджи-Касумов В.С.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. № 6. С. 1110.
24. *Киперман С.Л.* Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964. С. 178.
25. *Tailleux R.G., Platin J.B.* // J. Catal. 2008. V. 255. P. 79.
26. *Ono Y.* // Catal. Today. 2003. V. 81. P. 3.
27. *Khurshid M., Al-Daous M.A., Hattori H., Al-Khattaf S.S.* // Appl. Catal. A: General. 2011. V. 407. P. 91.
28. *Triwahyono S., Jalil A.A., Mukti R.R., Musthofa M., Razali N.A.M., Aziz M.A.A.* // Appl. Catal. A: General. 2009. V. 362. P. 75.
29. *Lee S., Lee K., Im J., Kim H., Choi M.* // J. Catal. 2015. V. 325. P. 26.
30. *Randrianasoloharisoa D., Dintzer T., Rakotomahevitra A., Razafindramisa F.L., Demangeat C., Legare P., Garin F., Parlebas J.C.* // Surf. Sci. 2010. V. 604. P. 1040.