

Ефективність паладійвмісних цеолітів типу MFI в ізомеризації *n*-гексану

Ю.Г. Волошина, О.П. Пертко, М.М. Крилова, Л.К. Патрляк, А.В. Яковенко

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1, тел./факс: 044 292-01-39

Цеолітні катализатори ізомеризації з нанесеними благородними металами широко використовують у хімічній промисловості. Останнім часом значну увагу приділяють питанням максимальної дисперсності металічної фази, тоді як часто не враховується локалізація та рівномірність розподілу частинок металу на носії, які також суттєво впливають на активність і селективність катализаторів. Метою даної роботи була оцінка впливу послідовності стадій синтезу паладійвмісних цеолітів типу MFI (синтез кислотної форми та відновлення металу) на розмір одержуваних частинок металу і їх локалізацію, а також активність/селективність катализаторів в ізомеризації *n*-гексану. Синтезовано низку паладійвмісних катализаторів на основі HMFI і NH₄MFI зі вмістом металічної компоненти, введеної просочуванням, від 0,1 до 1,0 % мас. Дослідження методом низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту показали малий вплив модифікування паладієм на текстурні характеристики зразків. Методом трансмісійної електронної мікроскопії встановлено, що розмір частинок паладію збільшується зі зростанням кількості нанесеного металу. Практично для всіх зразків зафіксовано нанорозмірні частинки паладію. Найактивнішими та найселективнішими виявилися зразки із паладієм, нанесеним на водневу форму пентасилу у кількості 0,5 та 1,0 % мас., однак однозначної залежності ефективності катализатора від розміру частинок металу не спостережено.

Ключові слова: цеоліт, паладій, ізомеризація *n*-гексану, активність, селективність

Вступ

Ізомеризація лінійних алканів, як відомо, відбувається на біфункціональних катализаторах з кислотною і гідруюче-дегідруючою функціями [1]. У ролі таких каталітичних систем з успіхом виступають цеоліти, до складу яких введено металічну компоненту [2–8]. Незважаючи на численні дослідження, спрямовані на заміну дорогих платини, паладію, золота, рутенію, срібла, що виступають металічною компонентою біфункціональних катализаторів ряду процесів нафтопереробки та нафтохімії, перше місце все ще залишається за металами платинової групи. Тому основним напрямком вдосконалення катализаторів є зменшення кількості металічної компоненти за рахунок її використання у дрібнодисперсному стані, оскільки висока дисперсність металічної фази, як правило, сприяє зростанню каталітичної активності та селективності матеріалу [9, 10]. Однак при цьому металічні частинки та кислотні центри не повинні втрачати просторовий контакт. Так, в роботі [6] на прикладі катализаторів гідрування толуолу було показано, що зближення кластерів Pt і кислотних центрів у цеоліті Pt/HBEA призводить до зростання його каталітичної активності. А згідно із запропонованим у [11] механізмом реакції ізомеризації *n*-алканів, активний центр цеолітного катализатора має

поєднувати у собі аж три складові – кислотні центри Бренстеда та Льюїса, а також металічний паладій, тобто всі три мають бути зосереджені один біля одного.

Отже, важливою є не тільки висока дисперсність металічної фази, але й локалізація і рівномірність розподілу частинок металу на носії. Ці параметри суттєво впливають на активність і селективність катализаторів. Вивчення характеру цього впливу залишається актуальним завданням, незважаючи на численні дослідження, проведені на цей час.

Метою даної роботи була оцінка впливу послідовності стадій синтезу паладійвмісних цеолітів типу MFI (одержання кислотної форми та відновлення металу) на розмір одержуваних частинок металу і їх локалізацію та активність/селективність катализаторів в ізомеризації *n*-гексану.

Експериментальна частина

Для одержання катализаторів використано цеоліт NaЦВМ порошкоподібний, типу MFI, SiO₂/Al₂O₃=41 (ТУ 38.102168-85, АТ “Сорбент”, Нижній Новгород, РФ). Статична ємність за парами води – 0,07 см³/г, гептану – 0,18 см³/г.

Було синтезовано дві серії зразків. У першій серії основною слугувала воднева форма цеоліту, на яку наносили паладій; у другій – амонійна. При цьому вважали, що

бренстедові кислотні центри в каталізаторах другої серії виникатимуть у результаті часткового деамоніювання під час відновлення паладію (380 або 500 °C).

Натрієву форму цеоліту (фракція 1–2 мм) перевели в амонійну шляхом іонного обміну з 3М розчином нітрату амонію у співвідношенні твердої та рідкої фаз 1 : 5. Тривалість обміну – 3 год, температура – 85 °C. Після закінчення обробки цеоліт відмивали дистильованою водою до відсутності нітрат-аніонів та сушили на повітрі. Ступінь обміну контролювали формаліновим методом. Він становив $95 \pm 2\%$. Для одержання водневої форми цеоліту (НМFI) цеоліт прожарювали впродовж 3 год при 500–600 °C.

Процедура нанесення паладію (0,1, 0,5 та 1,0 % мас.) полягала у наступному. Дегідратовані зразки (380 °C, 2 год) просочували за вологоємністю розрахованою кількістю розчину PdCl_2 в 0,5M HCl і сушили на повітрі при кімнатній температурі. Використання паладію вважали 100 %-вим. У результаті одержано зразки 1Pd/0.1, 2Pd/0.5, 3Pd/1.0 на основі водневої форми та 4Pd/0.1, 5Pd/0.5, 6Pd/1.0 – на основі амонійної форми цеоліту.

Імпрегнувану амонійну форму використовували в каталітичних експериментах як таку (зразок 6Pd/1.0), або ж з одержанням водневої форми до/під час/після відновлення (зразки 6Pd1/1.0, 6Pd2/1.0 і 6Pd3/1.0 відповідно).

Відновлення Pd здійснювали у потоці водню (20 $\text{cm}^3/\text{хв}$, 380 °C, швидкість підйому температури 1–3 град/хв) впродовж 6 год в мікрокаталітичній установці *in situ*, або окремо в проточній установці при підготовці зразків до зняття ізотерм адсорбції/десорбції та дослідження методом TEM.

Ізотерми низькотемпературної адсорбції/десорбції ($T = -196$ °C) азоту знімали на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb NOVA 1200e[®] після дегідратації зразків у муфелі (380 °C, 2 год) з наступним вакуумуванням *in situ* (250 °C, 1 год). Параметри пористої структури розраховували за допомогою програмного забезпечення NOVWinTM.

За одержаними ізотермами багатоточковим методом BET було розраховано питому площу поверхні S^{BET} , t-методом – площу зовнішньої поверхні S^t і об'єм мікропор $V_{\text{мікро}}^t$; поверхню мікропор $S_{\text{мікро}}$ розраховували як різницю $S^{\text{BET}} - S^t$. Сумарний об'єм пор V_{Σ} визначали за об'ємом адсорбованого азоту при $p/p_s > 0,991$, середній розмір пор R – за формулою $R = 2V_{\Sigma}/S^{\text{BET}}$, виходячи із припущення про їх циліндричну форму, а розмір пор R^{DFT} – за теорією функціоналу густини.

Мікрофотографії зразків одержували за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа JEOL JEM-1230. Зразки готували суспендуванням у воді з етиловим спиртом за допомогою ультразвукової бані впродовж 20 хв.

Каталітичні досліді проводили на установці з мікрореактором на базі хроматографа ЦВЕТ 104. Деталь-

но установку і порядок роботи на ній описано в [12, 13]. Реакцію досліджували в температурному інтервалі 200–350 °C.

Результати та обговорення

Адсорбційні характеристики зразків

Для ізотерм усіх досліджених зразків, як і у випадку нікельвмісних каталізаторів на основі НМFI [13], характерний невеликий гістерезис (рис. 1). Останній виникає внаслідок утворення незначної кількості мезопор, очевидно, під час одержання водневої форми в процесі йонного обміну та прожарювання. Введення паладію в каталізатори відбувається без помітної втрати мікропористості (табл. 1). Спостерігається лише деяке збільшення середнього розміру пор, а також зменшення питомої поверхні за BET і поверхні мікропор в міру зростання кількості нанесеного металу.

Слід відмітити також зменшення на 10 % розміру пор за DFT для каталізатора 5Pd/0.5, що може свідчити про локалізацію паладію у цьому зразку всередині цеолітних пор, на відміну від решти каталізаторів, де він зосереджується переважно на зовнішній поверхні мікросталів.

Загалом, аналіз адсорбційних даних демонструє збереження пористої структури каталізаторів у процесі модифікування цеолітів паладієм незалежно від природи вихідної основи та кількості металічної компоненти.

Дослідження каталізаторів з використанням TEM

Розмір частинок паладію на каталізаторах після відновлення останнього в потоці водню оцінювали методом TEM. На рис. 2 наведено мікрофотографії зразків із паладієм, нанесеним на водневу форму, а на рис. 3 – на амонійну форму цеоліту. Узагальнені на основі мікрофотографій характеристики металічних утворень і розміри частинок паладію зведено у вигляді табл. 2.

Оцінений розмір кристалітів металу в синтезованих зразках дав змогу виявити такі особливості їх формування: i) частинки на каталізаторах збільшуються зі зростанням кількості нанесеного металу; ii) розмір частинок дещо менший для зразків у амонійній формі; iii) на каталізаторах з найменшою і найбільшою кількістю Pd (0,1 і 1 % мас.) зафіксовано нанорозмірні (діаметром близько 3–5 нм) частинки металу; у випадку каталізатора з найбільшим вмістом паладію вони з'являються у досить великій кількості разом з великими плямистими утвореннями на поверхні цеолітних кристалів; iv) на зразку 5Pd/0.5 частинок паладію на зовнішній поверхні кристалів не зафіксовано; як і зменшення радіусу пор для цього каталізатора, це свідчить про входження паладію всередину цеолітних каналів.

Каталітичні випробування

Вплив особливостей синтезу зразків та кількості нанесеного металу на ефективність каталізаторів оцінювали у реакції ізомеризації лінійного гексану.

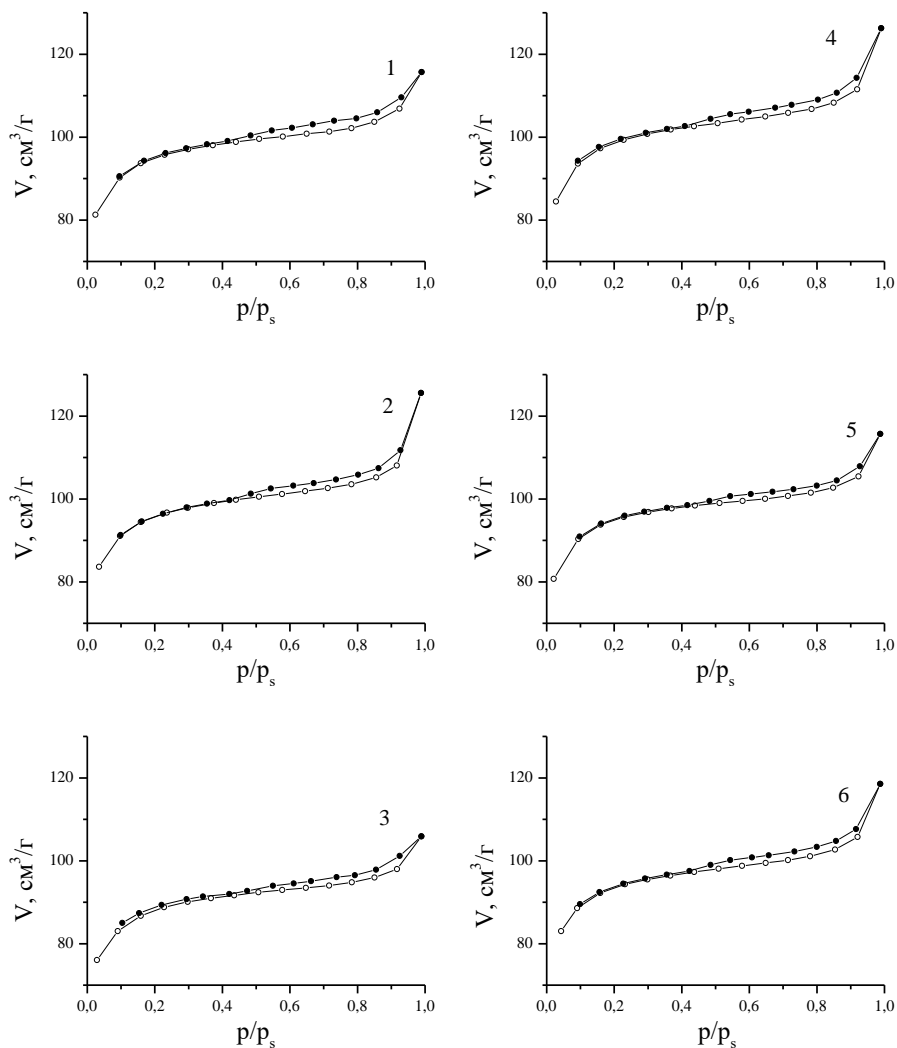


Рис. 1. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту на каталізаторах 1Pd/0.1, 2Pd/0.5, 3Pd/1.0, 4Pd/0.1, 5Pd/0.5, 6Pd/1.0 (1–6 відповідно)

Активність каталізаторів першої серії зі вмістом 0,1 і 0,5 % мас. паладію практично однакова (рис. 4, а). Однак перший зразок демонструє вищий вихід продуктів крекінгу (рис. 4, б). Конверсія гексану дещо зростає лише на каталізаторі 3Pd/1.0 з 1 % мас. металу. За виходами ізомерів гексану та селективністю за ними найкращими показниками характеризуються зразки з 0,5 та 1,0 % вмістом паладію.

З-поміж зразків другої серії за активністю виділяється каталізатор 5Pd/0.5 з 0,5 % мас. Pd, який переважає зразки з 0,1 і 1 % мас. металу. Позитивним моментом є те, що до 300–325 °С крекінг на цих каталізаторах дуже невиразний, і практично весь гексан конвертує на них до цільових продуктів – ізомерів гексану iC_6 (рис. 4, б, в). Найнижчу селективність за iC_6 демонструють ті ж самі найменш активні каталізатори на

Таблиця 1. Параметри пористої структури Pd-вмісних цеолітних каталізаторів

Зразок	S_{BET}^I , м ² /г	S^I , м ² /г	S_{micro} , м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	V_{micro}^I , см ³ /г	$V_{\text{micro}}/V_{\Sigma}$, %	R^{DFT} , нм	R , нм
HMFI	371	14,5	356	0,18	0,15	83	0,97	0,99
1Pd/0.1	343	14,5	329	0,18	0,144	80	0,93	1,04
2Pd/0.5	345	15,6	329	0,19	0,145	76	0,97	1,13
3Pd/1.0	317	12,0	305	0,16	0,135	84	0,97	1,03
4Pd/0.1	356	16,6	340	0,19	0,149	78	0,97	1,10
5Pd/0.5	343	12,9	331	0,18	0,144	80	0,89	1,04
6Pd/1.0	335	15,7	319	0,18	0,141	78	1,01	1,10

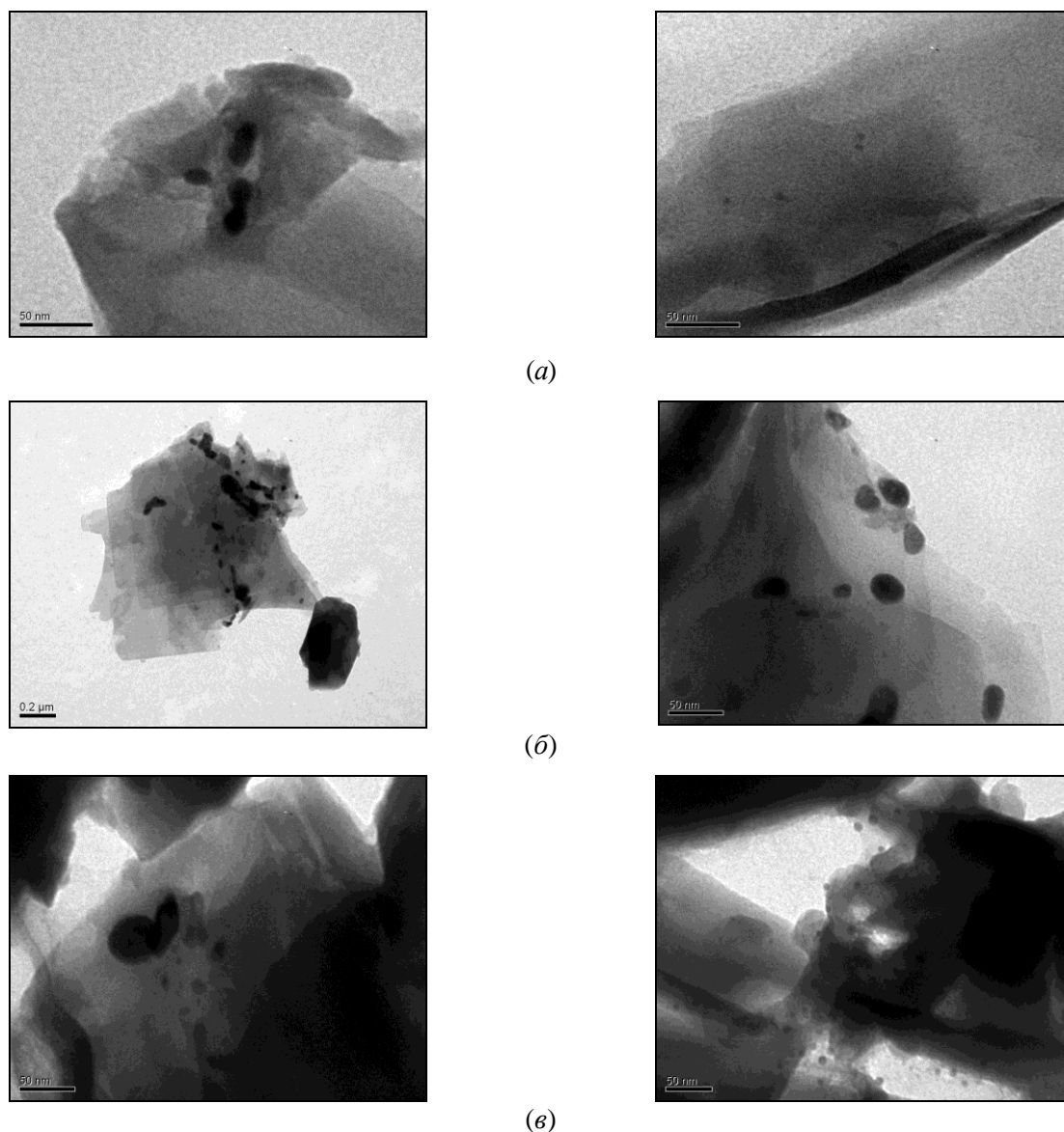


Рис. 2. ТЕМ-зображення зразків 1Pd/0.1 (а), 2Pd/0.5 (б) та 3Pd/1.0 (в)

основі амонійної форми MFI 4Pd/0.1 і 6Pd/1.0 (рис. 4, з).

Причиною низької селективності зразків 4Pd/0.1 і 6Pd/1.0 може бути низький вміст гідруюче-дегідруючих центрів, що зрозуміло для першого зі зразків. Однак на другому зразку 6Pd/1.0 вміст паладію суттєво вищий. Для нього, як і загалом для зразків у амонійної форми, менша активність може бути спричиненою утворенням важковідновлюваного різновиду тетрааміаку паладію в процесі одночасного деамоніювання та відновлення металу. Так, потенційно кількість аміаку, вивільненого внаслідок розкладу іонів амонію, становить близько 0,4 ммоль/г каталізатора [13]. Водночас утворення аміаку із паладію, нанесеного на зразок у кількості 1 % мас. (~0,1 ммоль/г), вимагає також 0,4 ммоль аміаку на 1 г каталізатора. Частина його може виявитись асоційованою із силанольними групами цеоліту і потребувати вищої температури відновлення (430–450 °С) [14]. Проте адсорбційні

дані свідчать про незначні структурні руйнування, а тому про помітний вклад невідновленого паладію навряд чи можна говорити.

Другою причиною низької ізомеризуючої здатності каталізаторів у амонійній формі бути низький вміст кислотних центрів. Дійсно, ефективність паладійвмісних каталізаторів на основі амонійної форми цеоліту покращується після переведення її у водневу прожарюванням при температурі 500–600 °С. Це ілюструють результати тестування каталізаторів, одержаних прожарюванням зразка 6Pd/1.0 до (6Pd1/1.0), під час (6Pd2/1.0) або після (6Pd3/1.0) відновлення металу (рис. 5).

Деамоніювання, незалежно від послідовності здійснення, має однаковий вплив на ступінь перетворення гексану, зокрема шляхом крекінгу (рис. 5 а, б). Щодо власне ізомеризації, незначну перевагу має зразок 6Pd1/1.0, прожарений до відновлення паладію (рис. 5,

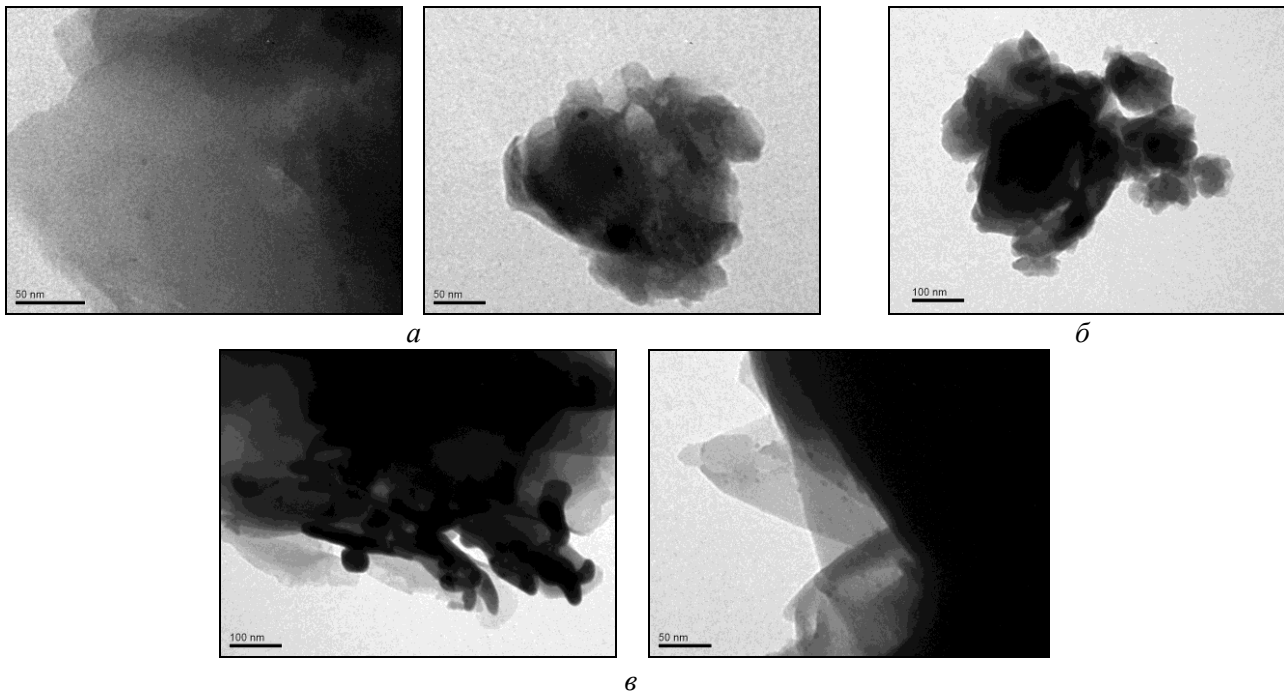


Рис. 3. ТЕМ-зображення зразків 4Pd/0.1 (а), 5Pd/0.5 (б) та 6Pd/1.0 (в)

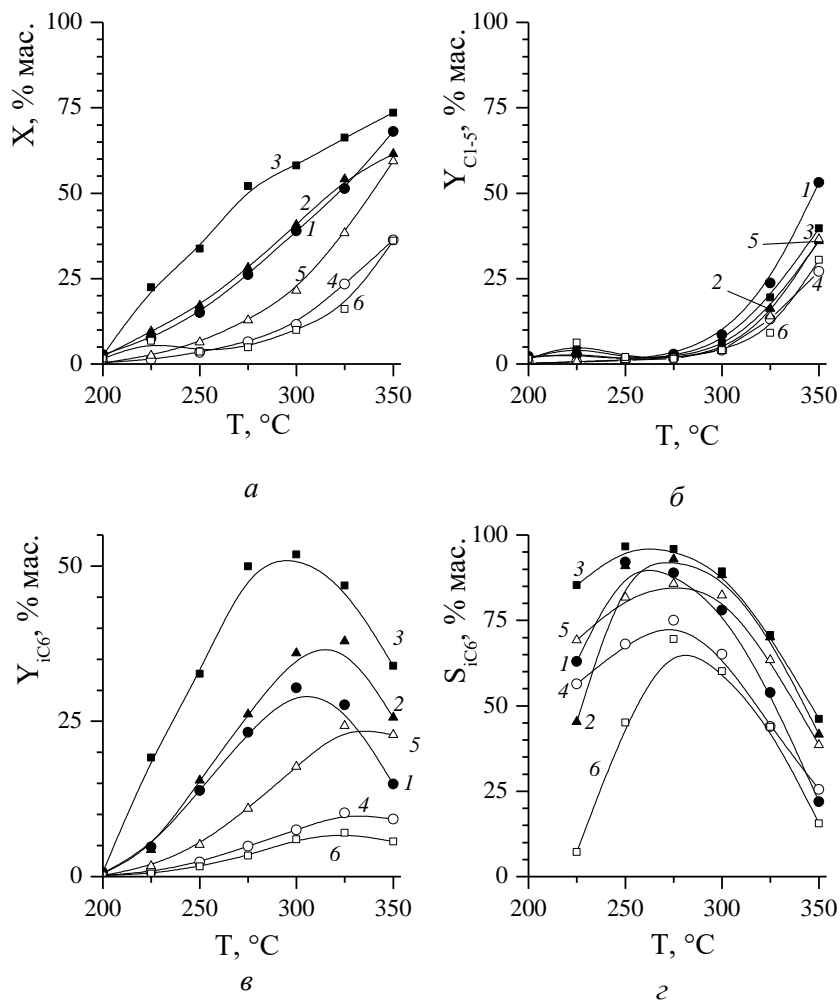


Рис. 4. Конверсія *n*-гексану X (а), вихід продуктів крекінгу Y_{C1-5} (б) й ізомерів гексану Y_{C6} (в) і селективність за ізогексанами S_{C6} (г) для каталізаторів з різним вмістом паладію 1Pd/0.1, 2Pd/0.5, 3Pd/1.0, 4Pd/0.1, 5Pd/0.5, 6Pd/1.01 (криві 1–6 відповідно)

Таблиця 2. Характеристика металічних утворень на поверхні каталізаторів за даними ТЕМ

Каталізатор	Розмір частинок Pd, нм	Опис
1Pd/0.1	5, 19	Мала кількість частинок двох типів: світліші малого розміру і темніші – більшого
2Pd/0.5	20–35	Густише розташування на поверхні кристалів, покриття досить рівномірне, розмір однорідний, правильної форми
3Pd/1.0	≤10, 40–130	Великий розкид за розмірами: густо розташовані малі – правильної форми, великі – плямоподібні
4Pd/0.1	5–10	Аналогічно зразку 1Pd/0.1
5Pd/0.5	–	Окремих утворень в полі зору не виявлено
6Pd/1.0	3, 50	Аналогічно зразку 4Pd/0.1, але є й концентровані плями неправильної форми, і видовжені утворення, а також досить багато дуже малих частинок

в, з). На ньому спостерігається вихід ізомерів і селективність, вищі приблизно на 6 і 10 % порівняно з рештою каталізаторів цієї серії. Якщо припустити, що причиною цього ефекту [15] є більша агрегованість металічної компоненти і, як наслідок, зменшення активної по-

верхні металу в них, можна зробити висновок, що, перше, паладій у нуль-валентному стані агрегується сильніше, ніж у вигляді сполуки, якою просочували каталізатор (сильна агрегація частинок Pd⁰ підтверджується даними електронної мікроскопії і адсорбційними

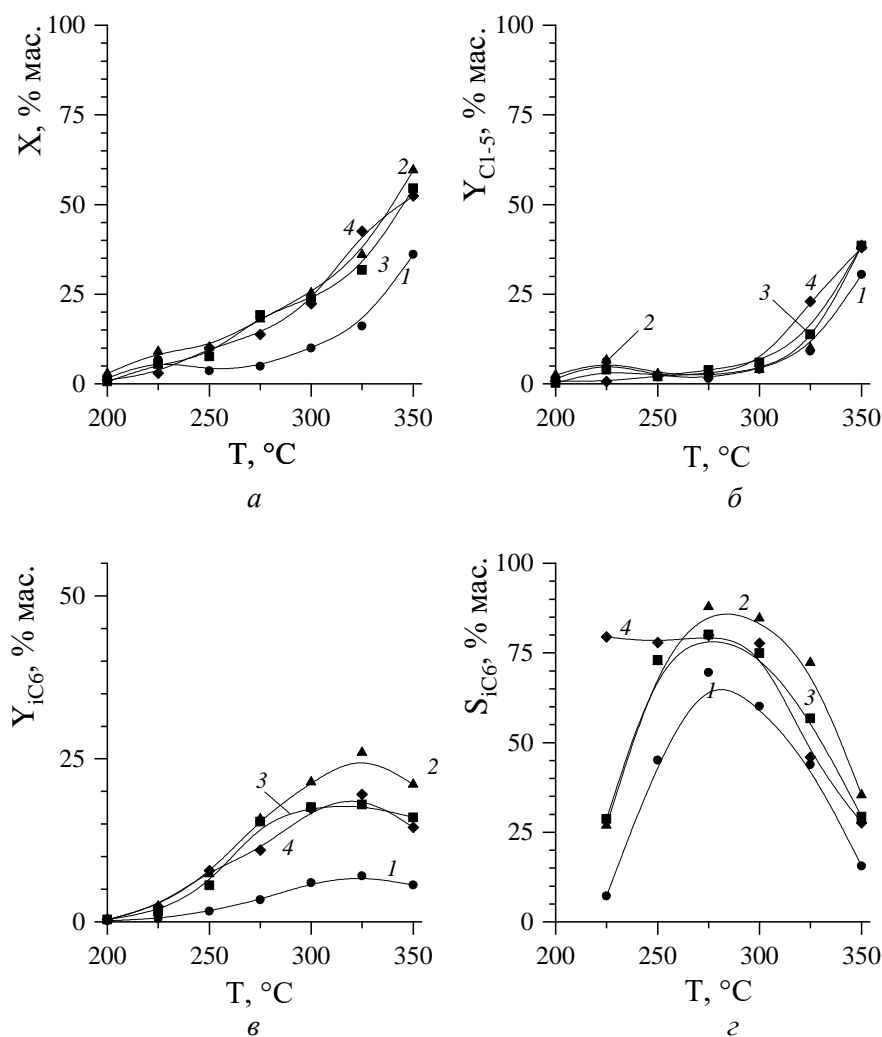


Рис. 5. Конверсія *n*-гексану X (а), вихід продуктів крекінгу Y_{C1-5} (б) й ізомерів гексану Y_{iC6} (в) і селективність ізогексанами S_{iC6} (з) для каталізаторів зі вмістом паладію 1 % мас., одержаних варіюванням послідовності процедур відновлення і прожарювання: 1 – 6Pd/1.0, 2 – 6Pd1/1.0, 3 – 6Pd2/1.0, 4 – 6Pd3/1.0

даними). По-друге, поєднання відновлення з деамоніюванням в одній стадії не є достатньо ефективним через високу температуру (500 °C), що сприяє агрегації металічних частинок. І беззаперечно, в обох випадках наявність катіонів амонію сприяє цим процесам агломерації.

Загалом же, використання амонійної форми цеоліту негативно вплинуло на каталітичну ефективність паладійових зразків, незважаючи на менший розмір частинок металу, характерний для цієї серії. На відміну від нікелю, для якого найменший розмір частинок у 8–9 нм [13] забезпечив однозначно кращі результати в каталізі, паладій такої тенденції не демонструє. Його проникнення всередину цеолітних пор у зразку 5Pd/0.5, окрім зменшення розміру частинок, має наслідком тісніший їх контакт із кислотними центрами Бренстеда та Льюїса, що і може бути причиною дещо вищої селективності цього каталізатора порівняно зі зразком 6Pd/1.0 з більшим вмістом гідруюче-дегіруючої компоненти.

Висновки

Методом низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту встановлено незначний вплив модифікування паладієм на цілісність цеолітної структури та пористі характеристики каталізаторів. Визначено розміри частинок металу за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії. Виявлено, що розмір частинок паладію збільшується зі зростанням кількості нанесеного металу і є дещо меншим для зразків у амонійній формі. Нанорозмірні частинки паладію виявлено майже для усіх досліджених зразків. Найактивнішими та найселективнішими виявилися зразки із паладієм, нанесеним на водневу форму пентасилу у кількості 0,5 та 1,0 % мас. Однозначної залежності ефективності каталізатора від розміру частинок металу не спостережено.

Публікація містить результати досліджень, проведених за грантом Президента України за конкурсним проектом Ф84/147-2019.

Література

1. Егизаров Ю.Г., Савчиц М.Ф., Устиловская Э.Я. *Гетерогенно-каталитическая изомеризация углеводородов*. Минск: Наука и техника. 1989. 310 с.
2. Poursaeidesfahani A., de Lange M.F., Khodadadian F., Dubbeldam D., Rigutto M., Nair N., Vlught Th.J.H. Product shape selectivity of MFI-type, MEL-type, and BEA-type zeolites in the catalytic hydroconversion of heptane. *J. Catal.* 2017. **353**. 54–62.
3. Farrusseng D., Tuel A. Perspectives for Zeolite-encapsulated Metal Nanoparticles and their Applications in Catalysis. *New J. Chem.* 2016. **40**. 3933–3949.
4. Bayati B., Ejtemaei M., Aghdam N.Ch., Babaluo A.A., Haghighi M., Sharafi A. Hydroisomerization of n-Pentane over Pt/Mordenite Catalyst: Effect of Feed Com-

position and Process Conditions. *Iranian J. Oil Gas Sci. Tech.* 2016. **5** (2). 84–99.

5. Anaya F., Zhang L., Tan Q., Resasco D.E. Tuning the acid–metal balance in Pd/ and Pt/zeolite catalysts for the hydroalkylation of *m*-cresol. *J. Catal.* 2015. **328**. 173–185.

6. Mendes P., Lapisardi G., Bouchy Ch., el Rivallan M., Silva J., Ribeiro F. Hydrogenating activity of Pt-zeolite catalysts focusing acid support and metal dispersion influence. *Appl. Catal., A*. 2015. **504**. 17–28.

7. Martins G.S.V., dos Santos E.R.F., Rodrigues M.G.F., Pecchi G., Yoshioka C.M.N., Cardoso D. N-Hexane Isomerization on Ni-Pt/Catalysts Supported on Mordenite. *Modern Research in Catalysis*. 2013. **2** (4). 119–126.

8. Sousa B.V., Brito K.D., Alves J.J.N., Rodrigues M.G.F., Yoshioka C.M.N., Cardoso D. n-Hexane isomerization on Pt/HMOR: effect of platinum content. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2011. **102**. 473–485.

9. Стрижак П.Е. Наноразмерные эффекты в гетерогенном катализе. *Теорет. експерим. химия*. – 2013. **49** (1). 1–19.

10. Kim J., Han S.W., Kim J.-Ch., Ryoo R. Supporting nickel to replace platinum on zeolite nanosponges for catalytic hydroisomerization of *n*-dodecane. *ACS Catal.* 2018. **8** (11). 10545–10554.

11. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G., Levchuk M.M., Il'in V.G., Yakovenko O.M., Manza I.A., Tsupryk I.M. Ukrainian mordenite-clinoptilolite rocks as a base for linear hexane isomerization catalyst. *Appl. Catal. A, Gen.* 1998. **174**. 187–198.

12. Патриляк Л.К., Манза И.А., Выпирайленко В.И., Коровицина А.С., Лихневский Р.В. Исследование механизма изомеризации гексана с использованием микроимпульсного режима. *Теорет. експерим. химия*. 2003. **39**. 255–259

13. Patrylak L.K., Krylova M.M., Pertko O.P., Voloshyna Yu.G. Linear hexane isomerization over Ni-containing pentasils. *J. Porous Materials*. 2019. **26**. 861–868.

14. Roldán R., Beale A.M., Sánchez-Sánchez M., Romero-Salguero F.J., Jiménez-Sanchidrián C., Gómez J.P., Sankar G. Effect of the impregnation order on the nature of metal particles of bi-functional Pt/Pd-supported zeolite Beta materials and on their catalytic activity for the hydroisomerization of alkanes. *J. Catal.* 2008. **254**. 12–26.

15. Kinger G., Vinek H. n-Nonane hydroconversion on Ni and Pt containing HMFI, HMOR and HBEA. *Appl. Catal., A*. 2001. **218** (1–2). 139–150.

References

1. Egiazarov Yu.G., Savchits M.F., Ustilovskaya E.Ya. *Гетерогенно-каталитическая изомеризация углеводородов*. Минск: Наука и техника. 1989. 310 p. [in Russian].
2. Poursaeidesfahani A., de Lange M.F., Khodadadian

- F., Dubbeldam D., Rigutto M., Nair N., Vlugt Th.J.H. Product shape selectivity of MFI-type, MEL-type, and BEA-type zeolites in the catalytic hydroconversion of heptane. *J. Catal.* 2017. **353**. 54–62.
3. Farrusseng D., Tuel A. Perspectives for Zeolite-encapsulated Metal Nanoparticles and their Applications in Catalysis. *New J. Chem.* 2016. **40**. 3933–3949.
4. Bayati B., Ejtemaei M., Aghdam N.Ch., Babaluo A.A., Haghghi M., Sharafi A. Hydroisomerization of *n*-Pentane over Pt/Mordenite Catalyst: Effect of Feed Composition and Process Conditions. *Iranian J. Oil Gas Sci. Tech.* 2016. **5** (2). 84–99.
5. Anaya F., Zhang L., Tan Q., Resasco D.E. Tuning the acid–metal balance in Pd/ and Pt/zeolite catalysts for the hydroalkylation of *m*-cresol. *J. Catal.* 2015. **328**. 173–185.
6. Mendes P., Lapisardi G., Bouchy Ch., el Rivallan M., Silva J., Ribeiro F. Hydrogenating activity of Pt-zeolite catalysts focusing acid support and metal dispersion influence. *Appl. Catal., A*. 2015. **504**. 17–28.
7. Martins G.S.V., dos Santos E.R.F., Rodrigues M.G.F., Pecchi G., Yoshioka C.M.N., Cardoso D. *n*-Hexane Isomerization on Ni-Pt/Catalysts Supported on Mordenite. *Modern Research in Catalysis*. 2013. **2** (4). 119–126.
8. Sousa B.V., Brito K.D., Alves J.J.N., Rodrigues M.G.F., Yoshioka C.M.N., Cardoso D. *n*-Hexane isomerization on Pt/HMOR: effect of platinum content. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2011. **102**. 473–485.
9. Strizhak P.Ye. Nanorazmernyye efekty v geterogennom katalize. *Teoret. eksperim. khimiya*. 2013. **49** (1). 2–21. [in Russian].
10. Kim J., Han S.W., Kim J.-Ch., Ryoo R. Supporting nickel to replace platinum on zeolite nanosponges for catalytic hydroisomerization of *n*-dodecane. *ACS Catal.* 2018. **8** (11). 10545–10554.
11. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G., Levchuk M.M., Il'in V.G., Yakovenko O.M., Manza I.A., Tsupryk I.M. Ukrainian mordenite-clinoptilolite rocks as a base for linear hexane isomerization catalyst. *Appl. Catal. A, Gen.* 1998. 174. 187–198.
12. Patrilyak L.K., Manza I.A., Vypiraylenko V.I., Korovitsina A.S., Likhnevskiy R.V. Issledovaniye mekhanizma izomerizatsii geksana s ispol'zovaniyem mikroimpul'snogo rezhima. *Teoret. eksperim. khimiya*. 2003. **39**. 263–267. [in Russian].
13. Patrylak L.K., Krylova M.M., Pertko O.P., Voloshyna Yu.G. Linear hexane isomerization over Ni-containing pentasils. *J. Porous Materials*. 2019. 26. 861–868.
14. Roldán R., Beale A.M., Sánchez-Sánchez M., Romero-Salguero F.J., Jiménez-Sanchidrián C., Gómez J.P., Sankar G. Effect of the impregnation order on the nature of metal particles of bi-functional Pt/Pd-supported zeolite Beta materials and on their catalytic activity for the hydroisomerization of alkanes. *J. Catal.* 2008. 254. 12–26.
15. Kinger G., Vinek H. *n*-Nonane hydroconversion on Ni and Pt containing HMFI, HMOR and HBEA. *Appl. Catal., A*. 2001. 218 (1–2). 139–150.

Надійшла до редакції 08.10.2019

Эффективность палладийсодержащих цеолитов типа MFI в изомеризации *n*-гексана

Ю.Г. Волошина, А.П. Пертко, М.Н. Крылова, Л.К. Патрылак, А.В. Яковенко

*Институт биоорганической химии и нефтехимии им. В.П. Кухаря НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1, тел./факс: (044) 292-01-39*

Цеолитные катализаторы изомеризации с нанесенными благородными металлами широко используются в химической промышленности. Последнее время значительное внимание уделяют вопросам максимальной дисперсности металлической фазы, тогда как часто не учитывается локализация и равномерность распределения частиц металла на носителе, что также существенно влияет на активность и селективность катализаторов. Целью данной работы была оценка влияния последовательности стадий синтеза палладийсодержащих цеолитов типа MFI (синтез кислотной формы и восстановление металла) на размер получаемых частиц металла и их локализацию, а также на активность/селективность катализаторов в изомеризации *n*-гексана. Синтезирован ряд палладийсодержащих катализаторов на основе HMF1 и NH₄MFI с содержанием металлической компоненты, введенной пропиткой, от 0,1 до 1,0 % масс. Исследования методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота показали слабое влияние модифицирования палладием на текстурные характеристики образцов. Методом трансмиссионной электронной микроскопии установлено, что размер частиц палладия увеличивается с ростом количества нанесенного металла. Практически для всех образцов были зафиксированы наноразмерные частицы палладия. Наиболее активными и селективными оказались образцы с палладием, нанесенным на водородную форму пентасила в количестве 0,5 и 1,0 % масс., однако однозначной зависимости эффективности катализатора от размера частиц металла не найдено.

Ключевые слова: цеолит, палладий, изомеризация *n*-гексана, активность, селективность.

The efficiency of palladium-containing MFI zeolites in the isomerization of *n*-hexane

Yu.G. Voloshyna, O.P. Pertko, M.M. Krylova, L.K. Patrylak, A.V. Yakovenko

*V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine
1, Murmanska Str., 02094 Kyiv, Ukraine, Tel.: (044) 292-01-39*

Noble metal supported zeolite isomerization catalysts are widely used in chemical industry. Recently, considerable attention has been paid to the question of maximum metal phase dispersion, while localization and uniformity of the distribution of metal particles on the support are often not taken into account. The last significantly affects on the activity and selectivity of the catalysts. The aim of this work was to assess the effect of the sequence of synthesis stages of palladium-containing MFI zeolites (synthesis of the acid form and metal reduction) on the size of metal particles and their localization, as well as the activity/selectivity of the catalysts in isomerization of *n*-hexane. A number of palladium-containing catalysts based on HMF1 and NH₄MFI with a metal component content from 0.1 to 1.0 wt. % has been synthesized by impregnation. The study of samples by nitrogen low-temperature adsorption/desorption method showed a weak effect of palladium modification on the texture characteristics of the samples. It was found using transmission electron microscopy that the particle size of palladium increases with increase in amount of metal deposited. For almost all samples nanosized palladium particles have been recorded. The samples with palladium deposited on the hydrogen form of pentasil in the amount of 0.5 and 1.0 wt. % turned out to be the most active and most selective, however, no unequivocal dependence of the catalyst efficiency on the size of the metal particles was found.

Key words: zeolite, palladium, *n*-hexane isomerization, activity, selectivity