

УДК 66.097.5+547.534.1

СЕЛЕКТИВНОЕ РАСКРЫТИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО КОЛЬЦА В ЭТИЛБЕНЗОЛЕ НА БИФУНКЦИОНАЛЬНОМ Pt–Ir-КАТАЛИЗАТОРЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИЕРАРХИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА USY В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ

© 2020 г. Elena Pérez-Guevara^{1,2,3,*}, Jose M. G. Molinillo^{2,**}, Enrique J. Martínez de la Ossa^{3,***},
Juana Frontela^{1,****}, Jesús Lázaro^{1,*****}, María José Franco^{1,*****}

¹Cepsa Research Center, Compañía Española de Petróleos S.A.U., Av. Punto Com 1, Alcalá de Henares, Madrid, 28850 Spain

²Department of Organic Chemistry, School of Sciences, Institute of Biomolecules (INBIO), University of Cadiz,
C/República Saharaui, 7, Puerto Real, Cádiz, 11510 Spain

³Department of Chemical Engineering and Food Technology, School of Sciences, University of Cadiz,
C/República Saharaui 7, Puerto Real, Cádiz, 11510 Spain

*E-mail: elena.perez@cepsa.com

**E-mail: chema.gonzalez@uca.es

***E-mail: enrique.martinezdelaossa@uca.es

****E-mail: juana.frontela@cepsa.com

*****E-mail: jesusjavier.lazaro@cepsa.com

*****E-mail: mariajose.franco@cepsa.com

Поступила в редакцию 08.05.2019 г.

После доработки 20.06.2019 г.

Принята к публикации 06.09.2019 г.

Разработан бифункциональный катализатор для реакции селективного раскрытия углеводородного кольца с использованием иерархического цеолита в качестве носителя. Катализатор приготовлен с введением дополнительной мезопористости в микропористую структуру цеолита USY путем постсинтетического мезоструктурирования с использованием поверхностно-активного вещества. Также синтезированы монометаллические и биметаллические катализаторы Pt(x)–Ir(y) с различными концентрациями металлов и мольными отношениями Pt/Ir. Для оптимизации кислотно-металлического баланса кислотность носителя модулировалась с помощью ионного обмена с Na⁺. Каталитическую активность полученных катализаторов испытывали в реакции превращения этилбензола в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора при 275°C и 3 МПа. Наилучшие показатели достигнуты на катализаторе со следующими металлическими характеристиками: Pt(2)–Ir(1). Ir проявляет высокую активность в реакциях гидрогенолиза и гидрирования, в то время как Pt проявляет низкую активность по реакции крекинга. Каталитические свойства также были улучшены посредством изменения количества кислотных центров в носителе. Таким образом на катализаторе Pt(2)–Ir(1)/Na–FAU–СТАВ получены наилучшие показатели по выходу парафинов, которые увеличивают значение цетанового числа топлив.

Ключевые слова: реакция селективного раскрытия углеводородного кольца, благородный металл, иерархический цеолит, ионный обмен, цетановое число

DOI: 10.31857/S0028242120010116

На сегодняшний день нефть по-прежнему остается основным ресурсом для получения углеводородов и энергии. В связи с постепенным истощением мировых запасов нефти возникает потребность в переработке тяжелого и низкосортного нефтяного сырья, которое содержит полиароматические соединения, асфальтены и соединения серы. Также ужесточаются экологические стандарты на углеводородные продукты, из-за чего перед нефтеперерабатывающими пред-

приятиями возникает проблема по переработке нетрадиционных нефтяных продуктов в углеводороды с высокой добавленной стоимостью, которые соответствуют современным экологическим стандартам [1–4]. В дизельном топливе из-за присутствия полиароматических и нафтеновых углеводородов увеличивается объем выхлопных газов автомобилей и ухудшаются характеристики по воспламеняемости топлива, снижается значение цетанового числа (ЦЧ) [5, 6]. Процессы по

переработке тяжелых органических соединений до легких углеводородов с низким содержанием аренов и высоким значением ЦЧ актуальны и интересны. Для увеличения показателя ЦЧ используют реакцию селективного раскрытия углеводородного кольца [7–9]. Реакция гидрирования полиароматических соединений – возможный маршрут для увеличения ЦЧ, например, при гидрировании декалина ЦЧ топлива увеличивается с 1 до 36 по отношению к нафталину. Однако, этого недостаточно для достижения требуемых значений ЦЧ дизельного топлива, минимальный порог по ЦЧ равен 51. Для достижения необходимого значения ЦЧ осуществляют последующее раскрытие нафтенового кольца. К примеру, значение ЦЧ для *n*-декана соответствует 77. Также разветвленные парафины имеют значение ЦЧ меньше, чем продукты гидрирования полиароматических соединений. Из-за чего для увеличения ЦЧ необходимо осуществить полное гидрирование ароматических колец и селективное раскрытие колец нафтенов с образованием неразветвленных парафинов. Кроме того, в процессе реакции следует сохранять среднее число атомов углерода в продуктах посредством блокировки реакции крекинга [2, 10].

Бифункциональные катализаторы, которые обладают кислотными свойствами и имеют металлические промоторы, лучше всего подходят для реакции селективного раскрытия углеводородного кольца. Кислотные центры катализируют реакцию крекинга и изомеризацию, в то время как металлический промотор способствует протеканию реакций гидрогенолиза, гидрирования и дегидрирования [1, 2, 5, 11]. Механизм реакции селективного раскрытия углеводородного кольца протекает через общее взаимодействие кислотных и металлических функций катализатора. На первом этапе происходит гидрирование ароматических соединений до нафтенов, после чего в ходе реакции дегидрирования образуются циклические олефины. Протекание двух последовательных реакций осуществляется на металлических центрах катализатора. Кислотные центры отвечают за образование ионов карбена в реакции протонирования олефинов. Кислотные центры также отвечают за скелетную изомеризацию углеводородов, а именно сокращение кольца C_6 до C_5 , данная стадия является лимитирующей в реакции расщепления углеводородного кольца. Раскрытие углеводородного кольца может осуществляться через β -расщепление связи углерод–углерод при взаимодействии с кислотными центрами или из-за гидролитических свойств металлических центров. Для создания оптимальной каталитической системы необходимо сбалансировать кислотные и металлические свойства катализатора. Также расщепление связи C–C может осуществляться на металлических центрах в соответ-

ствии с двумя механизмами. По мультиплетному механизму гидрогенолиз во вторично-третичной или третично-третичной эндоциклической связи C–C, в замещенном положении, способствует образованию линейного соединения. По дикарбеновому механизму происходит расщепление C–C связей в незамещенном положении (вторично-вторичные атомы углерода) с образованием разветвленных продуктов [2, 5, 9, 12].

Катализаторы, в состав которых входят благородные металлы, проявляют хорошие каталитические свойства в реакции селективного раскрытия углеводородного кольца. Активность металлов в реакции гидрогенолиза снижается в следующем порядке: Ir > Rh > Ru > Pd > Pt [1, 2, 5, 9, 13]. Платина проявляет высокую активность в реакции гидрирования, что является ключевым фактором при получении ароматических соединений по реакции селективного раскрытия углеводородного кольца [14–16]. Ряд авторов пришли к выводу о том, что в реакции селективного раскрытия углеводородного кольца биметаллические Pt–Ir катализаторы демонстрируют лучшие показатели по выходу целевых продуктов, чем монометаллические катализаторы [9, 17, 18]. За счет введения металлов Pt и Ir в катализаторе создается наилучший баланс по активностям в реакциях гидрирования и гидрогенолиза [19].

В качестве носителей активных частиц для реакции селективного раскрытия углеводородного кольца используют цеолиты [2, 13, 17, 19], однако они имеют диффузионные ограничения из-за размера каналов и пор [20]. Для более легкого доступа крупных молекул к полостям катализатора используют мезопористые цеолиты, в которых лучше осуществляется массоперенос и диффузия веществ, вследствие чего исходные продукты легче взаимодействуют с наиболее активными центрами в катализаторе. Также образовавшиеся продукты не разрушаются и легко десорбируются с каталитической поверхности [21]. Один из возможных методов синтеза мезопористых цеолитов – это введение дополнительной пористости в микропористые кристаллы. Данный метод позволяет синтезировать иерархические цеолиты, которые имеют вторичную систему структурированных пор [22].

Цеолитные катализаторы, из-за сильной кислотности носителя в реакции селективного раскрытия углеводородного кольца, имеют низкую селективность по продуктам с открытой цепью (парафины) и высокий выход легких соединений, так как кислотные центры способствуют протеканию реакций изомеризации и крекинга [2, 11]. Бифункциональные катализаторы, которые сочетают в себе активность в реакции гидрогенолиза и умеренное количество кислотных центров в носителе, демонстрируют высокую селективность по парафинам без потери числа атомов углеро-

да [11, 23, 24]. При введении в цеолит щелочного металла снижается количество кислотных центров в катализаторе [13, 25, 26]. Таким образом, существует возможность синтезировать катализаторы с умеренным количеством кислотных центров, в которых кислотность будет регулироваться посредством ионного обмена.

В работе предложен бифункциональный катализатор для реакции селективного раскрытия углеводородного кольца, который улучшает значение ЦЧ топлива. Для изучения влияния концентрации металлов и мольного отношения Pt/Ir были синтезированы монометаллические и биметаллические катализаторы с различными показателями по металлам. Как носитель использовали иерархический цеолит USY, для введения дополнительной пористости, синтезированный мезоструктурированием с использованием поверхностно-активного вещества в качестве матрицы. Также цеолит обрабатывали натрием, посредством ионного обмена, для изучения влияния кислотности носителя. В качестве модельной молекулы использовали этилбензол для изучения реакций гидрирования и селективного раскрытия углеводородного кольца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализаторов. В качестве исходного материала использовали коммерческий цеолит USY, приобретенный у Zeolyst International, CVB-720 с мольным отношением Si/Al равным 15, далее по тексту FAU. Пост-синтетический процесс мезоструктурирования с использованием поверхностно-активного вещества осуществляли по методике [27]. Сначала приготовили раствор 0.188 г NaOH (>98%, Scharlau) в 12.5 мл дистиллированной воды. Затем в раствор добавили 1.0 г гексадецилтриметиламмония бромид (СТАВ > 99%, Sigma) и 2.0 г цеолита, после чего перемешивали при помощи магнитной мешалки в течение 5 мин. Полученную реакционную смесь нагревали до 80°C в течение 12 часов. Далее раствор промывали дистиллированной водой при помощи фильтрации под давлением и сушили в течение ночи. В конечном итоге, образцы прокаливали при 550°C в течение 5 ч, сначала в атмосфере N₂, а затем на воздухе, для удаления матриц поверхностно-активного вещества. Полученный текстурно-модифицированный цеолит далее по тексту обозначается как FAU–СТАВ.

Катализаторы готовили пропиткой носителя растворами солей-прекурсоров металлов H₂PtCl₆ (99.995% Aldrich) и H₂IrCl₆ (99.99% Aldrich). Концентрации водных растворов солей подбирались так, чтобы концентрация металлов в образцах соответствовала: 1% Pt, 1% Ir, 1% Pt–0.5% Ir, 1% Pt–1% Ir, 2% Pt–0.5% Ir и 2% Pt–1% Ir.

Затем образцы выдерживали при перемешивании в термостатирующей бане при 60°C и 200 мбар, давление в системе постепенно увеличивали до 10 мбар для удаления воды. По истечении двух часов полученное твердое вещество высушивали при 110°C в течение ночи. Далее катализаторы прокаливали в потоке воздуха при 300°C в течение 4 ч и охлаждали до комнатной температуры в атмосфере азота. Бифункциональные катализаторы обозначены как Pt(x)–Ir(y)/FAU–СТАВ, где “x” – номинальное содержание Pt в мас. %, “y” – номинальное содержание Ir в мас. %.

Катализатор с модулированной кислотностью перед процедурой введения металлов подвергали ионному обмену с водным раствором NaNO₃ (>99.5% Scharlau). На первом этапе 20 г цеолита перемешивали при помощи магнитной мешалки в 1 литре 1 М раствора NaNO₃ в течение 5 мин, после чего нагревали до 80°C в течение 2 ч. Полученную смесь тщательно промывали дистиллированной водой при помощи вакуумной фильтрации и сушили в течение ночи. Далее образец прокаливали при 450°C в течение 2 ч в потоке воздуха. Полученный цеолит далее по тексту носит название Na–FAU–СТАВ.

Характеристики катализаторов. Содержание металла и содержание натрия определяли с помощью индуктивно-связанной плазменно-оптической эмиссионной спектроскопии (ICP-OES, Optima 8300 PerkinElmer) после расщепления образцов в кислотном растворе. Дифракцию рентгеновских лучей (XRD) проводили на дифрактометре X’PertPRO от PANalytical, используя CuK_α-излучение в диапазоне 0°–50°, работая при 40 кВ и 45 мА. XRD применяли для оценки кристалличности образцов, как описано в методе ASTM D-5357-03. Изотермы адсорбции/десорбции азота, при 77 К, измеряли на приборе Micromeritics ASAP 2010. Перед измерениями образцы дегазировали в вакууме при 300°C в течение 4 ч. Площадь поверхности по БЭТ (S_{БЭТ}) была рассчитана путем применения модели БЭТ к данным по адсорбции азота. Объем пор и “внешнюю” площадь поверхности (S_{внш}) определяли методом *t*-plot. Хемосорбция СО измерялась на приборе Micromeritics AutoChem 2910 и выражалась в нормальных миллилитрах СО на грамм катализатора. Перед анализом катализаторы восстанавливали в потоке H₂ при 350°C, затем продували в токе He при 350°C, после чего охлаждали до 35°C. Последовательные импульсы СО посылались на образцы до тех пор, пока катализатор не становился насыщен, выход газа контролировался детектором TCD. Температурно-программированные профили восстановления катализаторов (ТПВ), получали на приборе AutoChem 2910 от Micromeritics. 60 мг каждого катализатора обрабатывали газом (10% H₂ в токе Ar) со скоростью

50 см³/мин, параллельно повышая температуру на 10°С/мин от комнатной до 500°С.

Количественные характеристики по кислотным центрам катализаторов определяли с помощью температурно-программированной десорбции аммиака (NH₃-ТПД). Анализ проводили на приборе Micromeritics ТПВ/ТПД 2910. Приблизительно 60 мг катализатора нагревали до 450°С со скоростью 10°С/мин в токе Ar в течение 1 ч. Затем в потоке аргона образцы охлаждали до 100°С. При устоявшейся температуре 1.3% NH₃ в Ar пропускали через образцы в течение 1 ч. После чего газ NH₃/Ar переключали на Ar и охлаждали до 100°С. Анализ ТПД проводили в диапазоне температур от 100 до 600°С со скоростью нагрева 10°С/мин в токе Ar (50 мл/мин).

Испытание каталитической активности и анализ продуктов. Каталитические характеристики образцов в реакции селективного раскрытия углеводородного кольца этилбензола (99.8% Sigma-Aldrich) оценивали в реакторе проточного типа из нержавеющей стали со стационарным слоем катализатора при 275°С, давлении 3 МПа и LHSV 0.5 ч⁻¹. В каждом эксперименте в реактор загружали 5 мл свежего катализатора. Предварительно порошок катализаторов прессовали, затем измельчали и просеивали до размера частиц 0.25–0.5 мм. Перед началом реакции катализаторы предварительно обрабатывали *in situ* при атмосферном давлении. На первом этапе осуществляли сушку образца в атмосфере N₂ при 160°С в течение 6 ч, затем катализатор восстанавливали водородом при 325°С в течение 12 ч. После чего реактор охлаждали до температуры реакции. Далее повышали давление в системе до 3 МПа и шприцевым насосом подавали этилбензол в реакционную зону со скоростью 0.042 мл/мин совместно с потоком H₂, равным 14.72 л/ч (соотношение H₂/этилбензол = 30). После шести часов стабильной работы продукты реакции отправляли на анализ.

Газообразные продукты анализировали в GC Varian 450-GC, оборудованном капиллярной колонкой (Agilent Technologies GASPRO) и двумя детекторами, ТПД (детектор по теплопроводности) и ПИД (пламенно-ионизационный детектор). Анализ состава жидких продуктов проводили в автономном режиме на GC Agilent Technologies 7890A с капиллярной колонкой (колонка AC-Analytical Controls BP) и детектором ПИД; прибор подключали к преобразователю переменного тока M3 (ACI Series 3) и использовали стандартный режим анализа PIONA (парафины, изопарафины, олефины, нафтены и ароматические углеводороды). Для распознавания разветвленных парафинов в диапазоне C₅–C₈ жидкие образцы анализировали в масс-спектрометре Agilent Technologies 5975 VLMSD, соединенном с системой GC Agilent

Technologies 7890A, с капиллярной колонкой (Agilent Technologies HP-1).

Степень превращения этилбензола (X_{ЭБ}), выход продуктов реакции (Y_{Пр}), выход для различных типов парафинов в диапазоне C₅–C₈ (Y_П) рассчитывали по следующим формулам:

$$X_{ЭБ} = \frac{ЭБ^0 (\%_{мас}) - ЭБ^t (\%_{мас})}{ЭБ^0 (\%_{мас})} \times 100,$$

$$Y_{Пр_n} = \frac{Пр'_n (\%_{мас})}{\sum_{n=1}^5 Пр'_n (\%_{мас})} X_{ЭБ} \times 100,$$

$$Y_{П_m} = \frac{П'_m (\%_{мас})}{\sum_{m=1}^4 П'_m (\%_{мас})} X_{ЭБ} \times 100,$$

где “ЭБ” обозначает этилбензол, верхний индекс “0” означает начальный момент (исходное сырье), верхний индекс “t” соответствует 6 часам стабильной работы реакции. Продукты реакции обозначаются как “Пр”, где нижний индекс “n” означает: n = 1 газы, C₁–C₄ парафины; n = 2, C₅–C₇ парафины; n = 3, C₈ парафины; n = 4, C₅–C₇ нафтены и n = 5, C₈ нафтены. “П” – различные типы парафинов в зависимости от их разветвленности, индекс “m” означает: m = 1 линейный или n-парафин; m = 2, моноразветвленные парафины; m = 3, дивергентные парафины и m = 4 триразветвленные парафины.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Физико-химические характеристики катализаторов. Данные о характеристиках образцов катализаторов: S_{БЭТ}, S_{ВНШ}, объем микропор и мезопор, кристалличность, представлены в табл. 1. Согласно авторам [21, 27], процесс мезоструктурирования цеолита FAU приводит к увеличению мезопористости и снижению кристалличности цеолита. В следствии чего, у иерархического цеолита FAU–СТАВ приблизительно на 80% больше внешняя поверхность и объем мезопор по сравнению с исходным цеолитом FAU. Также кристалличность и объем микропор образцов катализаторов уменьшились вдвое. Текстуальные свойства цеолита FAU–СТАВ после введения металлов практически не изменялись, в то время как кристалличность немного уменьшилась.

Концентрация натрия в исходном материале FAU–СТАВ соответствовала 0.4 мас. %, после проведения ионного обмена концентрация натрия в цеолите увеличилась до 1.06 мас. % (Na–FAU–СТАВ). Концентрации металлов Pt и Ir в образцах катализаторов очень близки к номинальным значениям. Информацию о дисперсно-

Таблица 1. Текстульные свойства, кристалличность, содержание металлов и объемная характеристика СО для носителей и бифункциональных катализаторов

Катализаторы	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$S_{\text{внш}}$, м ² /г	$V_{\text{микропор}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезопор}}$, см ³ /г	Кристалличность, %	Pt, мас. %	Ir, мас. %	Объем СО, Н мл/г кат.
FAU	930	305	0.25	0.28	100	—	—	—
FAU-СТАВ	903	577	0.14	0.52	42	—	—	—
Pt(1)/FAU-СТАВ	899	566	0.15	0.51	38	1.10	—	0.53
Ir(1)/FAU-СТАВ	912	589	0.14	0.54	33	—	1.07	0.48
Pt(1)-Ir(0.5)/FAU-СТАВ	857	540	0.14	0.50	28	1.04	0.48	1.03
Pt(1)-Ir(1)/FAU-СТАВ	865	539	0.14	0.47	26	1.04	1.05	1.70
Pt(2)-Ir(0.5)/FAU-СТАВ	826	514	0.14	0.51	35	1.83	0.43	1.72
Pt(2)-Ir(1)/FAU-СТАВ	886	560	0.14	0.51	30	1.95	1.02	2.24
Na-FAU-СТАВ	826	562	0.12	0.52	37	—	—	—
Pt(2)-Ir(1)/Na-FAU-СТАВ	811	509	0.13	0.45	21	1.93	1.16	2.25

сти металла получали из значений объема адсорбированного СО в каталитической поверхности [28]. Из значений, представленных в табл. 1, видно, что объем адсорбированного СО увеличивается с общим содержанием металла независимо от природы металла. Следовательно, дисперсность частиц Pt и Ir одинаковая. Так как объем адсорбированного СО увеличивается пропорционально процентному содержанию металла, то концентрация введенного металлического компонента не влияет на дисперсность.

Профили температурно-программируемого восстановления (ТПВ) позволяют оценить степень взаимодействия металла с носителем в бифункциональных катализаторах, а также взаимодействие металла с металлом в биметаллических материалах [25, 29]. Как видно на рис. 1 (слева), монометаллический Ir проявляется в количестве четырех пиков восстановления с центрами при 120, 190, 270 и 325°C. Это может быть связано с неоднородным распределением различных видов металлов на носителе [18, 29]. Монометаллическая Pt проявляется в виде двух пиков при 310 и 460°C. Pt образует только два вида соединений с различными окислительно-восстановительными свойствами и показывает более высокую температуру восстановления, чем оксиды Ir, из-за чего Pt вступает в более интенсивное взаимодействие с цеолитом, по сравнению с Ir [17, 30]. В биметаллических катализаторах существует сильное взаимодействие между металлом и оксидом металла. Оксид металла может восстанавливаться при более низкой температуре а также катализировать восстановление другого металла, тем самым

уменьшать его температуру восстановления [31]. Второй пик Pt при 460°C исчезает в биметаллических профилях, что указывает на сильное взаимодействие между Pt и Ir. Одиночный пик на ТПВ в биметаллическом катализаторе характеризует совместное восстановление двух монометаллических систем [17, 18, 30, 31]. На профилях ТПВ биметаллических катализаторов в диапазоне 250–400°C, кроме Pt(1)–Ir(1), присутствуют пики, которые соответствуют различным видам Pt и Ir. Pt(1)–Ir(1) катализатор имеет только один пик в этом диапазоне температур, что свидетельствует о сильном взаимодействии между двумя металлами. Из-за изолированных монометаллических частиц Ir в биметаллических катализаторах пик восстановления при 120°C, который относится к оксиду Ir, сохраняется во всех Pt–Ir ТПВ [29]. Второй пик монометалла Ir (190°C) уменьшается и сдвигается в биметаллических профилях, фактически он не наблюдается в Pt(2)–Ir(0.5) ТПВ, поскольку происходит взаимодействие между Pt и Ir.

Результаты ТПВ на рис. 1 (справа) показывают, как процесс ионного обмена цеолита с Na⁺ модифицирует пики восстановления для биметаллического катализатора Pt(2)–Ir(1). На профилях ТПВ для катализатора Pt(2)–Ir(1)/Na-FAU-СТАВ наблюдаются три пика при более низкой температуре, чем у того же катализатора без Na⁺. Снижение кислотности цеолита, вызванное ионным обменом с Na⁺, привело к снижению взаимодействия металла с носителем, что способствует восстановлению частиц Pt–Ir при более низких температурах. Авторы [25] описывают

Таблица 2. Результаты по определению кислотности носителей и бифункциональных катализаторов

Катализаторы	Распределение кислотных центров (ммоль NH ₃ /г кат.)		
	общее количество кислотных центров (ммоль NH ₃ /г кат.)	слабые кислотные центры ($T < 300^{\circ}\text{C}$)	сильные кислотные центры ($300 > T < 550^{\circ}\text{C}$)
FAU	0.626	0.196	0.468
FAU–СТАВ	0.369	0.129	0.253
Pt(1)/FAU–СТАВ	0.355	0.121	0.244
Pt(2)–Ir(0.5)/FAU–СТАВ	0.296	0.168	0.134
Pt(1)–Ir(0.5)/FAU–СТАВ	0.288	0.098	0.196
Pt(2)–Ir(1)/FAU–СТАВ	0.261	0.200	0.064
Pt(1)–Ir(1)/FAU–СТАВ	0.234	0.195	0.042
Ir(1)/FAU–СТАВ	0.239	0.215	0.027
Na–FAU–СТАВ	0.278	0.175	0.113
Pt(2)–Ir(1)/Na–FAU–СТАВ	0.184	0.184	0

аналогичную тенденцию для катализатора Pt–Ir/Al₂O₃ при ионном обмене катализатора с Na⁺.

В табл. 2 представлены данные об общей кислотности и количестве кислотных центров, определенные с помощью анализа ТПД аммиака. Текстурная модификация с обработкой СТАВ на 40% снизила общую кислотность цеолита. По мнению авторов [21], текстурная модификация в основном способствует снижению количества сильных кислотных центров. Кислотность носителя после ионного обмена с Na⁺ снижается на 25% по отношению к FAU–СТАВ. Как и предполагалось, после проведения процедуры ионного обмена с Na⁺, в катализаторе уменьшается общее количество кислотных центров [25, 26].

При введении Pt и/или Ir уменьшается общая кислотность и изменяется распределение силы кислотных центров в случае с обоими носителями, аналогичная тенденция наблюдается и в других исследованиях [20, 32, 33]. Некоторые авторы предполагают, что благородные металлы снижают кислотность носителя из-за прямого закрепления на протонных центрах и/или блокировки пор с активными кислотными центрами [11, 33]. Моно- и биметаллические катализаторы FAU–СТАВ представлены в табл. 2 в соответствии с содержанием Ir. Общая кислотность и концентрация сильных кислотных центров уменьшается с увеличением Ir в катализаторе. В случае с Na–FAU–СТАВ концентрация сильных кислотных центров снижается после введения металлов Pt–Ir. Это может быть связано с тем, что сила кислотных центров в Na–FAU–СТАВ слабее, чем у других носителей.

Испытание каталитической активности. В процессе реакции селективного раскрытия углеводородного кольца этилбензола на бифункциональных катализаторах получены соединения двух типов: нафтены и парафины. Изначально при гидрировании ароматического кольца образуется этилциклогексан (нафтены C₈). Далее, в нафтенах разрывается связь C–C с образованием парафинов (парафины C₈). Последовательное расщепление связей C–C приводит к образованию продуктов крекинга (нафтены или парафины <C₈, включая парафины в газовой фазе). Схема реакции представлена на рис. 2. Степень превращения этилбензола на всех испытанных катализаторах была выше 99% (результаты не представлены). Таким образом, введение металлов, мольное отношение Pt/Ir, модификация носителя Na⁺ не повлияли на конверсию этилбензола. Все испытанные образцы катализаторов продемонстрировали стабильную работу в течение 6 ч.

Значения выходов по продуктам реакции представлены на рис. 3. Основными продуктами, полученными на монометаллическом Pt катализаторе, были нафтены C₈, а также небольшое количество парафинов C₈. Pt продемонстрировала низкую активность по реакции крекинга. На Ir монометаллических катализаторах в основном образуются парафины и большое количество низкомолекулярных парафинов в газовой фазе. Данная тенденция обусловлена высокой гидрирующей активностью Pt и высокой активностью Ir по реакции гидрогенолиза, что согласуется с литературными данными [9, 16, 18, 32].

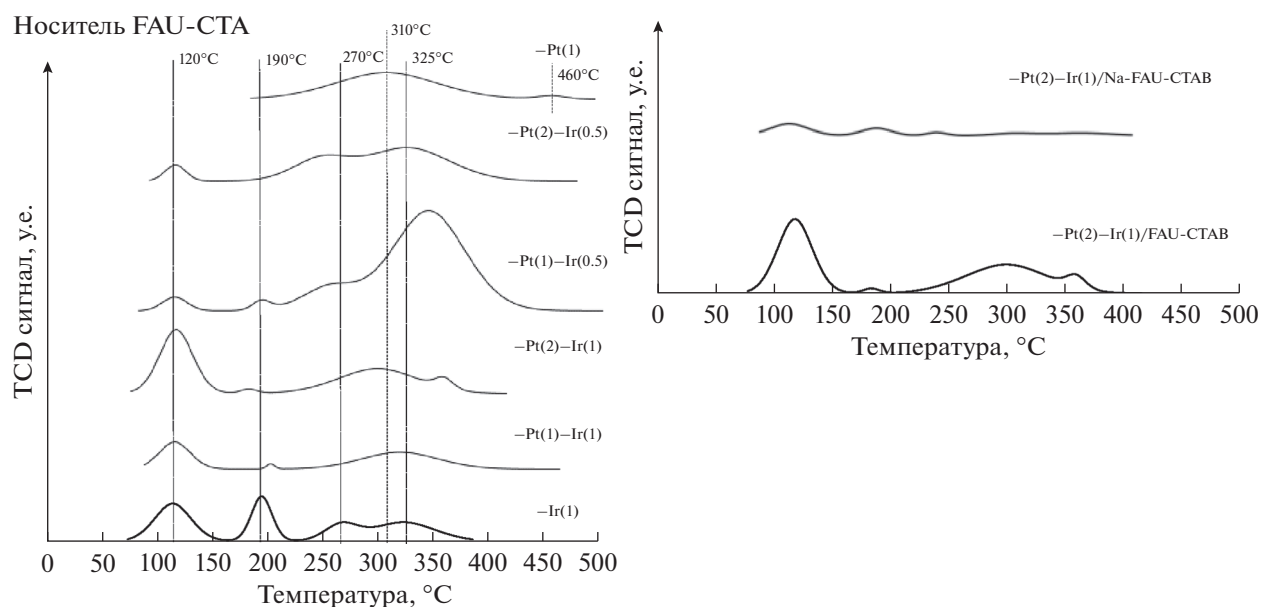


Рис. 1. Профили ТПВ носителя FAU–CTAB для моно- и биметаллических катализаторов (слева) и Pt (2)–Ir(1)-катализаторы с обработкой Na⁺ и без (справа).

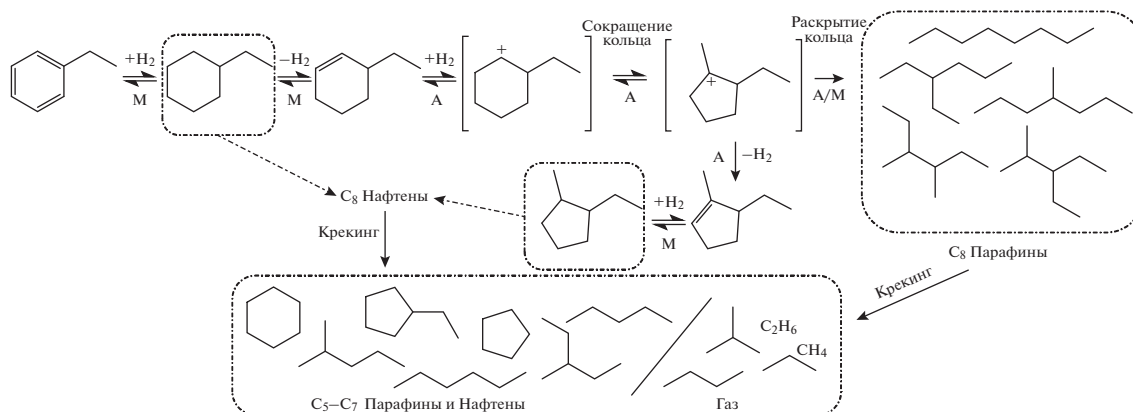


Рис. 2. Упрощенная схема селективного раскрытия кольца этилбензола через бифункциональный механизм металл (М)/кислота (К), катализаторы и возможные продукты реакции.

Селективность образования тех или иных продуктов не зависит от концентрации введенного металла в диапазоне от 1.5 до 3 мас. %. Селективность зависит от пропорции каждого металлического промотора и мольного отношения Pt/Ir (рис. 3). В случае с катализаторами, содержащими Ir в количестве 0.5 мас. %, преобладает гидрирующая функция, что приводит к образованию нафтенос C₈ в качестве основных продуктов. При уменьшении мольного отношения Pt/Ir снижается селективность по нафтенам, при этом увеличивается селективность по парафинам и продуктам крекинга. Напротив, биметаллические катализаторы с 1 мас. % Ir демонстрируют более высокий выход парафинов и нафтенос. Парафины представляют

собой углеводороды C₈ и углеводороды с менее, чем восемью атомами углерода, включая газы. Таким образом, при уменьшении мольного отношения Pt/Ir в катализаторе увеличивается активность раскрытия кольца, но в то же время активно протекают реакции крекинга. Катализатор Pt(1)–Ir(1)/FAU–CTAB демонстрирует самую высокую селективность по углеводородам в газовой фазе.

На рис. 4 представлены выходы парафинов (диапазон C₅–C₈), а именно нормальных парафинов (*n*-) и различных разветвленных изопарафинов (моно-, ди- и три-). На графике парафины подразделяются на две группы: “*n*- и моно-парафины”, которые улучшают ЦЧ, и “ди- и три-па-

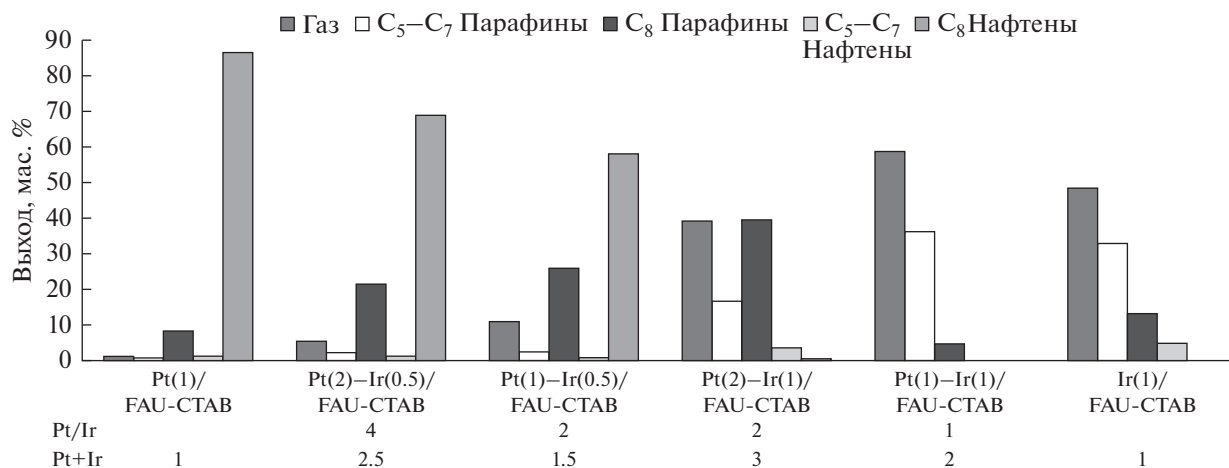


Рис. 3. Выходы продуктов реакции на катализаторах с различным содержанием Pt–Ir. Условия реакции: 275°C, 3 МПа, LHSV = 0.5 ч⁻¹, Н₂/этилбензол = 30, время реакционного цикла 6 ч.

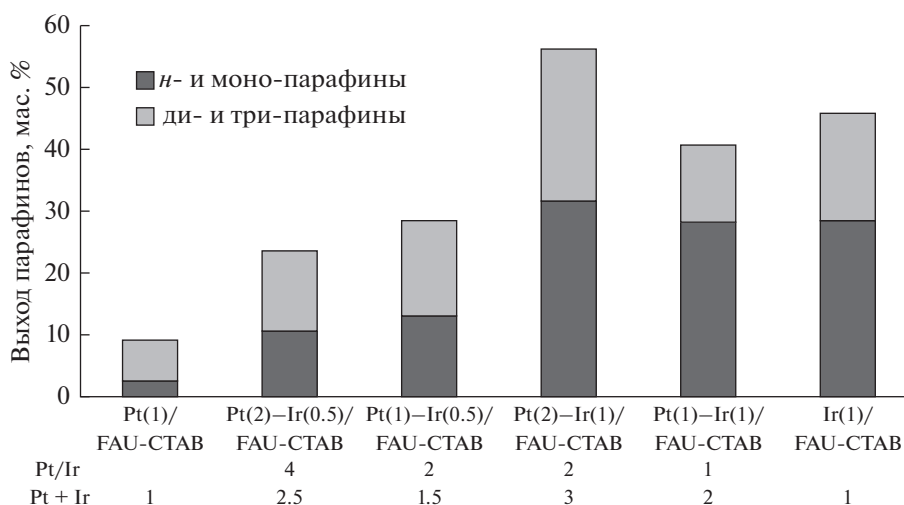


Рис. 4. Выход парафинов C₅–C₈ на катализаторах с различным содержанием Pt–Ir. Условия реакции: 275°C, 3 МПа, LHSV = 0.5 ч⁻¹, Н₂/этилбензол = 30, время реакционного цикла 6 ч.

рафины”, которые оказывают негативное влияние на показатель ЦЧ. [10]. При увеличении концентрации Ir растет выход n- и моно-парафинов. На катализаторах с высокой концентрацией Pt наблюдается высокий выход по ди- и три-парафинам. Такое явление противоречит литературным данным. На катализаторах, содержащих Pt, реакция протекает по мультиплетному механизму расщепления C–C-кольца, что приводит к образованию менее разветвленных углеводородных продуктов. На катализаторах с промотором Ir реакция протекает по дикарбеновому механизму, в результате которой образуются разветвленные углеводороды [19, 34]. С другой стороны, реакции на Pt катализаторах могут протекать по мультиплетному или дикарбеновому механизму, в зависимости от дисперсности Pt [9, 28]. Реакции на Ir

катализаторах протекают по дикарбеновому механизму независимо от дисперсности частиц металла. В данной работе на Ir катализаторах образовывались в основном моно-парафины и небольшое количество линейных углеводородов (результаты не представлены). Поэтому на катализаторах с загрузкой 1 мас. % Ir реакции протекали по дикарбеновому механизму с образованием моно-парафинов, результаты согласуются с литературными данными. Авторы [16] привели данные, по которым значение ЦЧ увеличивается при использовании монометаллического Ir катализатора. Образование разветвленных ди- и три-парафинов объясняется протеканием реакции изомеризации на кислотных центрах носителя [35]. На катализаторах с высокой концентрацией Pt реакции могут протекать по обоим механизмам. Так-

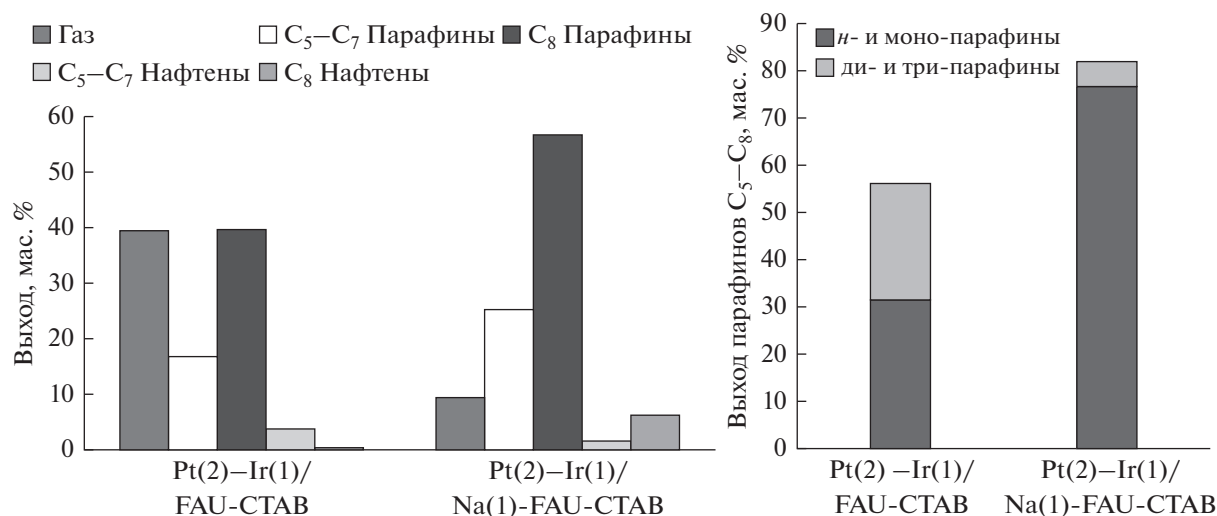


Рис. 5. Выходы продуктов реакции (слева) и типы парафинов C₅–C₈ (справа) для биметаллического катализатора с обработкой Na⁺ и без. Условия реакции: 275°C, 3 МПа, LHSV = 0.5 ч⁻¹, H₂/этилбензол = 30, время реакционного цикла 6 ч.

же из-за повышенной кислотности носителя образуется большое количество разветвленных соединений.

Целью проведения реакции селективного раскрытия углеводородного кольца было максимизировать выработку парафинов C₈, в основном достигнуть высокие значения по выходу *n*- и моно-парафинов. Выход парафинов C₈ на катализаторах Pt(1) и Pt(2)–Ir(0,5) был слишком низким из-за отсутствия активности по реакции гидрогенолиза, необходимой на стадии раскрытия кольца. Катализаторы Ir(1) и Pt(1)–Ir(1) проявили хорошую селективность по реакции гидрогенолиза, но с чрезмерным крекингом, который резко снижает выход парафинов C₈. Катализаторы с мольным отношением Pt/Ir = 2 имеют лучшие равновесные показатели по отношению к введенным металлам, а также в реакциях на данных катализаторах наблюдается высокий выход по парафинам C₈. На катализаторе Pt(1)–Ir(0.5) достигнут выход парафинов C₈ равный 26%, но также в продуктах реакции присутствовали нафтены и разветвленные парафины. На катализаторе Pt(2)–Ir(1) достигнуты наилучшие показатели по реакции селективного раскрытия углеводородного кольца, выход по парафинам C₈ составляет 40%. Кроме того, на данном катализаторе достигается высокий выход *n*- и моно-парафинов, до 31%. Также катализатор Pt(2)–Ir(1) отличается хорошими характеристиками по концентрации металлов и мольному балансу металл/металл.

Несмотря на хорошие каталитические свойства Pt(2)–Ir(1)/FAU-STAB в продуктах реакции наблюдается значительное количество парафинов в газовой фазе, выход 56%. Это обусловлено

наличием кислотных центров в носителе [2, 16]. Кислотность цеолита регулируется посредством щелочной обработки, которая модифицирует каталитические свойства [13, 25, 26]. Кислотность FAU-STAB снижали ионообменном с Na⁺, после чего пропиткой вводили металлы Pt(2)–Ir(1). Каталитические характеристики катализаторов представлены на рис. 5. Профили ГПВ носителя FAU-STAB для моно- и биметаллических катализаторов (слева) и Pt(2)–Ir(1) катализаторы с обработкой Na⁺ и без (справа).

Обработку цеолита Na⁺ проводили для снижения количества сильных кислотных центров, тем самым для снижения активности катализатора по реакции крекинга. Из результатов видно, что выход парафинов C₈ увеличивается на 15 единиц, а количество нафтенов в продуктах практически не изменяется. Кроме того, эффект разветвления в парафинах снизился, подавляющее большинство парафинов, полученных на катализаторе Pt(2)–Ir(1)/Na-FAU-STAB, представляет собой *n*- и моно-парафины. Полученные результаты подтверждают тот факт, что разветвленные ди- и три-парафины образуются в процессе изомеризации углеводородов на кислотных центрах носителя. Таким образом, на образце с мольным отношением Pt/Ir = 2 и концентрацией металлов 3.0 мас. % в сочетании с носителем Na-FAU-STAB, достигается наилучший баланс между металл-кислотными функциями катализатора. На данном катализаторе выход по парафинам более 56%, и 77% составляет выход парафинов *n*- и моно- типа.

Таким образом, процесс получения низкоразветвленных парафинов из ароматических соединений реакцией селективного раскрытия углево-

дородного кольца требует тонкого баланса между соотношениями металл–металл и металл–кислота в биметаллических бифункциональных катализаторах. Процесс мезоструктурирования пористо-активного вещества на основе цеолита FAU увеличил на 80% внешнюю поверхность и объем мезопор, также снизил общую кислотность носителя на 40%. Таким образом, иерархический цеолит FAU–СТАВ с умеренной кислотностью продемонстрировал подходящие свойства носителя для проведения реакции. Биметаллические катализаторы проявили себя лучшие, чем монометаллические, так как в их состав входит Ir, который проявляет высокую активность по реакции гидрогенолиза, и Pt, которая проявляет высокую активность в реакции гидрирования. Для достижения наилучших показателей по реакции селективного раскрытия углеводородного кольца необходимо ввести в структуру катализатора минимальное количество Ir (около 1 мас. %) и примерно в два раза большее количество Pt, для блокирования реакции крекинга. Таким образом, на катализаторе Pt(2)–Ir(1)/FAU–СТАВ получен выход по парафинам 40 и 32% выход по *n*- и моно-парафинам, а также значительное количество продуктов реакции крекинга. Для варьирования кислотных свойств носителя в исследовании осуществили ионный обмен цеолита с Na⁺. В результате на катализаторе Pt(2)–Ir(1)/Na–FAU–СТАВ был достигнут выход парафинов C₈, равный 56%, при этом уменьшен выход легких парафинов в газовой фазе. Выход *n*- и моно-парафинов также увеличился до 77%, так как углеводороды не вступали в реакцию изомеризации на кислотных центрах. Подводя итог можно сказать, что биметаллический катализатор с концентрацией металлов 3 мас. %, мольным отношением Pt/Ir равным 2, полученный с использованием иерархического цеолита с низкой умеренной кислотностью, показал наилучший металл–кислотный баланс, низкий выход по разветвленным парафинам и продуктам реакции крекинга в реакции селективного раскрытия углеводородного кольца ароматических соединений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Е.Р.Г. признает финансовую поддержку со стороны CEPSA и Университета Кадиса.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Zeolyst International за поставку цеолита CVB-720.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Elena Pérez Guevara, ORCID – <http://orcid.org/0000-0001-7326-3555>

José María González Molinillo, ORCID – <http://orcid.org/0000-0002-7844-9401>

Enrique Martínez de la Ossa, ORCID – <http://orcid.org/0000-0001-5213-9686>

Frontela Delgado, Juana María, ORCID – <http://orcid.org/0000-0001-5621-0523>

Jesus Lázaro Muñoz, ORCID – <http://orcid.org/0000-0001-9542-8090>

María José Franco Garrido, ORCID – <http://orcid.org/0000-0002-7773-1333>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galadima A., Muraza O. // *Fuel*. 2016. V. 181. P. 618.
2. Martínez A., Arribas M.A., Pergher S.B.C. // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P. 2528.
3. Fehete I., Jacques C.V. // *Comptes Rendus Chim.* 2018. V. 21. P. 408.
4. Lee Y.J., Kim E.S., Kim J.R., Kim J.W., Kim T.W., Chae H.J., Kim C.U., Lee C.H., Jeong S.Y. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016. V. 16. P. 4335.
5. Du H., Fairbridge C., Yang H., Ring Z. // *Appl. Catal. A Gen.* 2005. V. 294. P. 1.
6. Lee S., Lee Y., Kim J., Jeong S. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2018. V. 66. P. 279.
7. Lee S.-U., Lee Y.-J., Kim J.-R., Jeong S.-Y. // *Appl. Catal. B Environ.* 2017. V. 219. P. 1.
8. Catherin N., Blanco E., Piccolo L., Laurenti D., Simonet F., Lorentz C., Leclerc E. // *Catal. Today*. 2019. V. 323. P. 105.
9. Dong X., Zheng P., Zheng A.G., Li H.F., Xia G.F., Li M.F., Zheng R.Y., Xu B.Q. // *Catal. Today*. 2018. V. 316. P. 162.
10. Santana R.C., Do P.T., Santikunaporn M., Alvarez W.E., Taylor J.D., Sughrie E.L., Resasco D.E. // *Fuel*. 2006. V. 85. P. 643.
11. Ziaei-Azad H., Sayari A. // *J. Catal.* 2016. V. 344. P. 729.
12. Vicerich M.A., Sánchez M.A., Benitez V.M., Pieck C.L. // *Catal. Letters*. 2017. V. 147. P. 758.
13. Nageswara Rao R., You N., Yoon S., Upare D.P., Park Y.K., Lee C.W. // *Catal. Letters*. 2011. V. 141. P. 1047.
14. Arribas M.A., Martínez A. // *Appl. Catal. A Gen.* 2002. V. 230. P. 203.
15. Arribas M.A., Concepción P., Martínez A. // *Appl. Catal. A Gen.* 2004. V. 267. P. 111.
16. Calemma V., Giardino R., Ferrari M. // *Fuel Process. Technol.* 2010. V. 91. P. 770.
17. D'Ippolito S.A., Gutierrez L.B., Vera C.R., Pieck C.L. // *Appl. Catal. A Gen.* 2013. V. 452. P. 48.
18. D'Ippolito S.A., Gutierrez L.B., Pieck C.L. // *Appl. Catal. A Gen.* 2012. V. 445–446. P. 195.
19. Calemma V., Ferrari M., Holl T., Weitkamp J. // *Oil Gas Eur. Mag.* 2014. V. 2. P. 77.
20. Kumar N., Mäki-Arvela P., Musakka N., Kubicka D., Kangas M., Tiitta M., Österholm H., Leino A.-R., Kordás K., Heikkilä T., Salmi T., Murzin D.Y. // *Catal. Ind.* 2013. V. 5. P. 105.

21. Lee S.-U., Lee Y.-J., Kim J.-R., Kim E.-S., Kim T.-W., Kim H.J., Kim C.-U., Jeong S.-Y. // Mater. Res. Bull. 2017. V. 96. P. 149.
22. Li K., Valla J., Garcia-Martinez J. // ChemCatChem. 2014. V. 6. P. 46.
23. Upare D.P., Lee C.W. // Fuel Process. Technol. 2014. V. 126. P. 243.
24. Santi D., Holl T., Calemma V., Weitkamp J. // Appl. Catal. A Gen. 2013. V. 455. P. 46.
25. Vicerich M.A., Oportus M., Benitez V.M., Reyes P., Pieck C.L. // Appl. Catal. A Gen. 2014. V. 480. P. 42.
26. Rabl S., Santi D., Haas A., Ferrari M., Calemma V., Bellussi G., Weitkamp J. // Micropor. Mesopor. Mater. 2011. V. 146. P. 190.
27. Garcia-Martinez J., Xiao C., Cychosz K.A., Li K., Wan W., Zou X., Thommes M. // ChemCatChem. 2014. V. 6. P. 3110.
28. Do P.T., Alvarez W.E., Resasco D.E. // J. Catal. 2006. V. 238. P. 477.
29. D'Ippolito S.A., Especel C., Epron F., Pieck C.L. // Fuel Process. Technol. 2015. V. 140. P. 180.
30. D'Ippolito S.A., Especel C., Vivier L., Pronier S., Epron F., Pieck C.L. // J. Mol. Catal. A Chem. 2015. V. 398. P. 203.
31. Héroult N., Olivet L., Pirault-Roy L., Especel C., Vicerich M.A., Pieck C.L., Epron F. // Appl. Catal. A Gen. 2016. V. 517. P. 81.
32. Benitez V.M., de Lima S.P., do Carmo Rangel M., Ruiz D., Reyes P., Pieck C.L. // Catal. Today. 2017. V. 289. P. 53.
33. Monteiro C.A.A., Costa D., Zotin J.L., Cardoso D. // Fuel. 2015. V. 160. P. 71.
34. McVicker G. // J. Catal. 2002. V. 210. P. 137.
35. Blanco E., Piccolo L., Laurenti D., di Felice L., Catherin N., Lorentz C., Geantet C., Calemma V. // Appl. Catal. A Gen. 2018. V. 550. P. 274.