

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»

Факультет природничих наук

Кафедра хімії

Кваліфікаційна робота

освітній ступінь – бакалавр

на тему: « **ДОСЛІДЖЕННЯ КАТАЛІТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК У ПРОЦЕСІ
КРЕКІНГУ Н-ГЕКСАНУ** »

Виконав: студент 4-го року навчання,

Спеціальності 102-Хімія

 Хруник Дмитро Михайлович

 Науковий керівник: Коновалова В.В.

кандидат технічних наук, доцент

Рецензент Гваненко О.У.


(прізвище і підпис)

Кваліфікаційна робота захищена

з оцінкою « 93 бала (відмінно) »

Секретар ЕК: Мурланова Т.В.

« 11 » червня 2024 р. 

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії
Кваліфікаційна робота
освітній ступінь – бакалавр

на тему: « ДОСЛІДЖЕННЯ КАТАЛІТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК У ПРОЦЕСІ
КРЕКІНГУ Н-ГЕКСАНУ »

Виконав: студент 4-го року навчання,

Спеціальності 102-Хімія

 Хруник Дмитро Михайлович

Науковий керівник: Коновалова В.В.

кандидат технічних наук, доцент

Рецензент 

(прізвище і підпис)

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою « _____ »

Секретар ЕК: Мурланова Т.В

« ____ » _____ 2024 р.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	6
1.1 Цеоліт HY	6
1.2. Морфологія поверхні та елементне картографування	9
1.3. Синтез цеоліту NaY	10
1.4. Природа мономолекулярного протолітичного механізму крекінгу н-гексану.....	13
1.4.1. Високотемпературний механізм	15
1.4.2. Низькотемпературний механізм	17
1.4.3 Енергія активації.....	19
1.5. Реакції гідридного переносу	21
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	23
2.1. Матеріали.....	23
2.2. Методики дослідження.....	23
2.2.1. Синтез цеоліту	23
2.2.2. Одержання композитного каталізатору	24
2.2.3. Проведення крекінгу н-гексану.....	24
2.2.4. Скануюча електронна мікроскопія.....	25
2.3. Розрахунок конверсії та селективності	26

2.4 Результати каталітичних випробувань.....	27
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.....	30
3.1. Аналіз результатів	30
3.2. Визначення коксоутворення.....	32
3.3. Селективність продуктів.....	33
3.4. Механізм крекінгу та розподіл продуктів.....	35
3.5. Морфологія закоксованих каталізаторів.....	38
ВИСНОВКИ.....	39
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	40

ВСТУП

Каталітичний крекінг легких алканів, таких як н-гексан, має велике значення, оскільки він спрямований на виробництво легких алкенів у більш енергоефективний та екологічно чистий спосіб, порівняно з традиційним термічним крекінгом. До легких алкенів зазвичай відносять етилен, пропілен і бутилен, які є важливою сировиною для подальшої хімічної промисловості, наприклад, виробництва полімерів і алкілбензолів. Кислотні цеоліти є найбільш широко використовуваними каталізаторами для конверсії н-гексану завдяки їхній власній кислотності, різноманітності каркасу та структурі пор, якою можна маніпулювати. Серед сотень цеолітів з різними каркасами цеоліти HZSM-5, H-Beta та HY є найбільш дослідженими каталізаторами цієї реакції, а загальноприйнята теорія "іонів карбенію" була запропонована як механізм крекінгу алканів на кислотному цеоліті. Як мікропористі кристалічні алюмосилікати з рівномірною та впорядкованою сіткою, ці цеоліти характеризуються високою поверхнею, стабільністю та специфічністю, а також селективністю. З іншого боку, дані матеріали мають вузькі внутрішньокристалічні мікропори та характеризуються низькою швидкістю дифузії та обмеженим масопереносом реагентів і продуктів, що значно впливає на їхню активність, селективність і час використання. Активність каталізаторів та селективність до легких алкенів можна покращити оптимізацією кислотності, зменшенням розмірів кристалів, зміною порової структури, та модифікацією гетероатомами [1-38].

Іншим широко дослідженим рішенням є розробка і виготовлення структурованих каталізаторів, а особливо, ієрархічно структурованих

каталізаторів з високою питомою поверхнею, мережею широких пор, взаємопов'язаною пористістю і гетероатомним складом, які забезпечують більш легкий доступ до активних центрів і зменшують дезактивацію каталізатора [39-42].

Актуальність цієї роботи полягає у розробці нового, енергетично вигіднішого методу отримання низькомолекулярних вуглеводнів на основі каталітичного крекінгу з вдосконаленим, композитним каталізатором на основі карбонових нанотрубок.

Метою дослідження є визначення переваг та можливих недоліків використання композитних каталізаторів на основі нанотрубок над звичайним нанорозмірним каталізатором.

Для досягнення мети були поставлені завдання:

- відпрацювати методику синтезу композитного каталізатору на основі нанотрубок;
- порівняти конверсію каталітичного крекінгу на композитному та некомпозитному каталізаторах;
- визначити основні продукти каталітичного крекінгу н-гексану при використанні композитного каталізатору;
- дослідити механічну стабільність композитного каталізатору.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Цеоліт HY

Цеоліт HY є комерційно важливим каталізатором, який широко використовується в нафтопереробній та нафтохімічній промисловості. HY цеоліт має чудові властивості, такі як тривимірна пориста структура, що містить канали та комірки, велика площа поверхні, сильні кислотні центри, а також висока термічна та гідротермальна стабільність. Ці властивості роблять цеоліти придатним каталізатором для реакцій, що каталізуються кислотами, такі як реакції крекінгу та гідрокрекінгу вуглеводнів. У даних процесах цеоліт зазвичай використовується у вигляді порошку та екструдатів, часто містить і формується в присутності зв'язуючих речовин, таких як алюміній оксид, глина, силіцій діоксид, титан і фосфор або комбінації алюміній і силіцій оксидів. Ці в'язучі речовини, як правило, присутні у кількості понад 20 % для отримання відповідної механічної міцності або для надання форми. Алюміній в основному використовується як цеолітне зв'язуюче при приготуванні каталізаторних екструдатів, пелет, гранул, лусочок і порошку. Існує багато обмежень, спричинених традиційно використовуваними зв'язуючими речовинами в промисловості, одним з важливих з яких є обмеження дифузії.

Низька швидкість дифузії може бути спричинена неоднорідним розподілом частинок цеоліту у в'язучому матеріалі, малою площею поверхні каталізатору та поганим розподілом пор у його структурі. Крім того, деякі зв'язуючі речовини

можуть змінювати властивості цеоліту, зокрема кислотність, що може впливати на загальну селективність і конверсію. Завдяки зв'язуючим фазам каталізатори у формі екструдату мають меншу площу поверхні, ніж нативні частинки цеоліту. Зазвичай площа поверхні промислових каталізаторів на основі алюмінію становить від 60 до 100 м²/г. Таким чином, більша частина активної поверхні втрачається у зв'язуючих речовинах. Каталітичні реакції зазвичай відбуваються при високих температурах і тисках, тому механічна і термічна стабільність каталізатора є важливими параметрами. Механічні властивості значною мірою залежать від типу зв'язуючих речовин, що використовуються під час виготовлення каталізатора. Однак, зв'язуючі речовини, які зазвичай використовуються для каталізаторів, є крихкими за своєю природою, що робить їх схильними до швидкої рекристалізації. Окрім коксування, рекристалізація є однією з причин швидкої дезактивації каталізатора [1-16].

Завдяки високій площі поверхні, меншому коксуванню та кращому масообміну молекул реагенту та продукту на каталізаторі, наноцеоліт-Υ має вищу каталітичну активність порівняно з мікрочастинками цеоліту-Υ. Незважаючи на те, що наноцеоліт має всі ці переваги, він має тенденцію до агломерації під час каталітичного процесу через свою високу поверхневу енергію. Для подолання цього недоліку наноцеолітів їх необхідно формувати в іншу структуру, наприклад, волокон. Іншим підходом до вирішення проблеми агломерації наноцеолітів є використання їх у поєднанні з різними функціональними матеріалами у вигляді нанокомпозитів [17-19].

Прогрес у галузі наноматеріалів проклав шлях до різноманітних карбонових наноматеріалів, включаючи карбонові нанотрубки (CNTs), карбонові нановолокна (CNFs), фулерени та нові структуровані вуглеводні .

Завдяки своїм чудовим хімічним і фізичним властивостям, стійкості до кислотних і лужних середовищ, контрольованій пористості та хімії поверхні,

наноматеріали на основі карбону успішно використовуються в якості каталізаторів для різних гетерогенних каталітичних реакцій [20-26].

Крім того, зв'язуючі на основі карбону мають різні якірні ділянки для приєднання активних компонентів, що забезпечує кращу дисперсність частинок порівняно з традиційно використовуваними алюмооксидними зв'язуючими [

Незважаючи на те, що каталізатори на основі CNT досить глибоко вивчені в літературі [27-30], новий підхід до синтезу недорогої, гнучкої та пористої структури, названої карбоною наноструктурою (CNS), проклав шлях до нанокompatитів на основі CNS. CNS відноситься до внутрішньо розгалужених, розгалужених і зшитих CNT, які мають спільні стінки один з одним. Вони мають хороші хімічні, механічні, електричні та теплові властивості, а також гнучкість волокнистого матеріалу.

В якості зв'язуючого матеріалу використовували CNS з частинками літій-ферумофосфату (LiFePO_4) в якості електродів акумулятора. Було отримано катод з високими значеннями навантаження активним матеріалом. Крім того, однорідний розподіл частинок LiFePO_4 в мережі CNS сприяв швидкому перенесенню заряду і підвищенню провідності та коефіцієнта дифузії катода. Тому очікується, що використання CNS як зв'язуючого матеріалу забезпечить гомогенний розподіл частинок завдяки його волокнистій структурі і може запобігти блокуванню його активних центрів. Це може вирішити проблему агломерації частинок цеоліту, яку зазвичай спричиняють традиційно використовувані зв'язуючі матеріали, такі як алюміній оксид. Ще однією перевагою використання CNS є запобігання зменшенню площі поверхні композитного каталізатора, оскільки CNS має більшу площу поверхні порівняно з алюмооксидними зв'язуючими речовинами. Крім того, гнучкість волокнистої структури і чудові властивості CNS дозволяють надавати каталізаторам різної форми, що підвищує їх механічну стійкість і запобігає виснаженню і відколу каталізатора під час каталітичного процесу [32-33].

1.2 Морфологія поверхні та елементне картографування

На рис. 1а-в показано СЕМ-зображення NHYZ, CNS та NHYZ/CNS. СЕМ-зображення композиту показало, що наночастинки цеоліту сильно заплутані в пучках ВНП. Так, наночастинки цеоліту присутні в різних розмірах (рис. 1а), як раніше повідомлялося в [34]. З СЕМ-зображення композиту NHYZ/CNS (рис. 1с) видно, що використання CNS як зв'язуючого матеріалу може сформувати високооднорідну структуру, яка може зв'язувати наночастинки цеоліту разом, створюючи при цьому пористу і відкриту мережу для ефективної дифузії молекул субстрату до активних центрів цеоліту. Далі був проведений SEM-EDS аналіз промислового екструдату каталізатора з метою вивчення рівномірності розподілу каталізатора і зв'язуючого. Рисунок 1 показує неоднорідний розподіл частинок цеоліту в алюмооксиді. Крім того, спостерігався також нерівномірний розподіл вольфраму (у сульфідній формі). Це є однією з основних причин недоступності активних центрів, що зазвичай ускладнюється через зв'язуючий матеріал. У той же час, композит NHYZ/CNS показав велику дисперсність частинок наноцеоліту- γ в матриці CNS (рис. 2). Виявлені елементи Al, Si та O походять з цеоліту, тоді як С був виявлений з CNS.

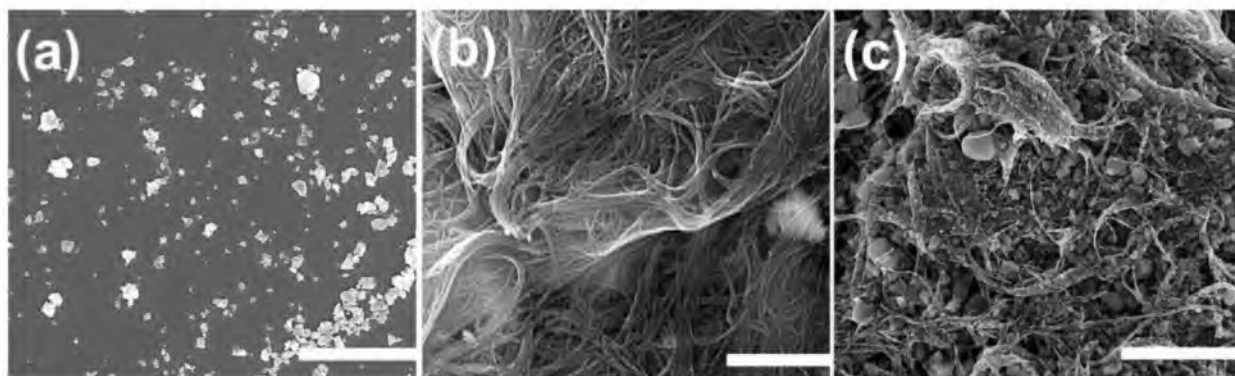


Рис. 1.1. СЕМ-зображення (а) частинок наноцеоліту γ (NHYZ), масштаб = 3 мкм, (б) карбонової наноструктури NHYZ), масштаб = 3 мкм, (б) карбонової наноструктури (CNS), масштаб = 1 мкм, і (в) NHYZ/CNS, масштаб = 3 мкм. [33]

1.3 Синтез цеоліту NaY

Основи синтезу збагачених алюмінієм цеолітів типів А, Х і Y були викладені Керром, Бреком і Фланіганом, Ждановим і МакНіколом. Ці та деякі інші автори обговорювали головним чином процес кристалізації цеолітів з їх первинних алюмосилікатних гелів. Використовуючи метод молібдату, Фальке та його колеги детально дослідили механізм утворення гелю та подальше перегрупування. Цей метод визначає довжину силікатних ланцюгів між алюмінатними ланками в залежності від дозрівання гелю. Дійсно, тривалі силікатні блоки визначають процес старіння гелю. Для вимірювання $\equiv \text{Al}-\text{O}-\text{SiO}_{(n)}$ із каркасом цеоліту гідролізують у мінеральній кислоті та додають до молібденової кислоти. Швидкість деградації (міра довжини силікатних ланцюгів) оптично супроводжується утворенням жовтуватого кремнезему молібдатного комплексу. Ця методика ідеально характеризує багаті Al цеоліти А і Х, але вона не працює у випадку кристалів Y, оскільки нескінченні довгі силікатні ланцюги останніх практично нерозчинні в кислоті.

Властивості зразків DAY — кристалічність, співвідношення кремнію та алюмінію, вторинний об'єм пор і позакаркасні види — безпосередньо залежать від стану вихідних кристалів NaY і навіть від початкового гелю. Типовим складом партій синтезу алюмосилікатних цеолітів є

2 SiO ₂	: 1 Al ₂ O ₃	: 3,4 Na ₂ O	: 170 H ₂ O	NaA
4,5 SiO ₂	: 1 Al ₂ O ₃	: 6,3 Na ₂ O	: 280 H ₂ O	NaX
9 SiO ₂	: 1 Al ₂ O ₃	: 3 Na ₂ O	: 120 H ₂ O	NaY

з кінцевим співвідношенням Si/Al 1, 1–1,2 та 2,2–3,0 відповідно. Основними матеріалами є водні розчини алюмінату натрію та силікату натрію для NaA та

NaX, силікагель або золь силікагелю для NaY і, як очікується, гідроксид натрію та вода. Діаграма реакційного складу відповідно до Breck або Kostinco, показана на рисунку 2, демонструє, що поля гелевих композицій утворюються з цеолітів А, Х або Y.

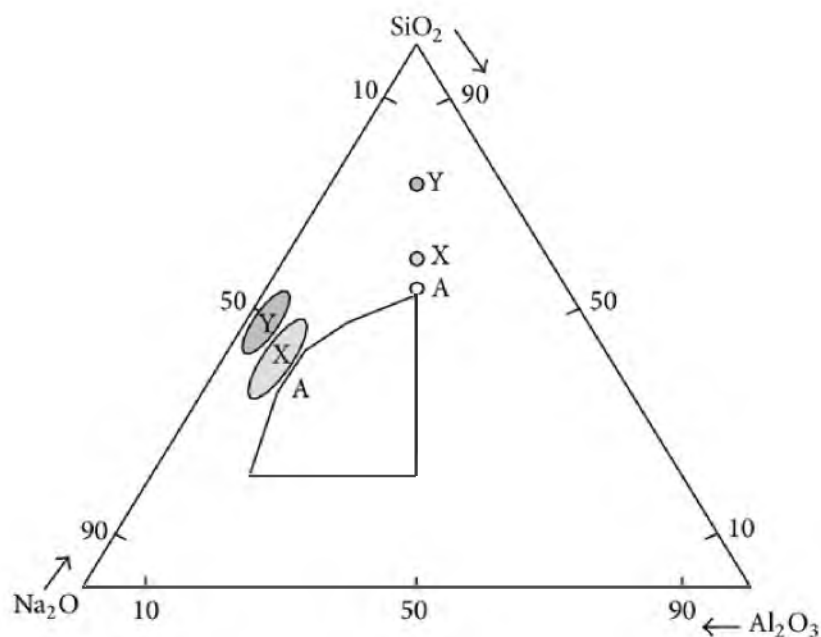


Рис. 1.2. Діаграма реакційного складу алюмосилікатних цеолітів А, Х та Y (поля – можливий склад гелю; точки – кінцевий склад цеоліту) [34].

Як видно з рис. 1.2, зміна складу гелю цеолітів Х і Y значно менша, ніж у цеоліту А. При змішуванні сировини у всіх партіях синтезу цеоліту утворюються алюмосилікатні гелі. Наприклад, при змішуванні чистих розчинів алюмінату та силікату багаті кремнієм гідрогелі спонтанно випадають в осад. Деякі з мономерних алюмінат-іонів пов'язані з олігомерними молекулами кремнезему. Залишкові алюмінат-іони залишаються спочатку в розчині. Але гель реорганізує свою структуру шляхом розчинення і повторного випадання в осад до рівноважного стану. Протягом періоду витримки від десяти до двадцяти годин гель споживає все більше і більше алюмінату таким чином, що нарешті тверді речовини містять кремній і алюміній в еквівалентних кількостях у партіях

цеолітів А і Х. Тривимірна структура гелю є стабільною при температурі навколишнього середовища в своїй вихідній рідині, оскільки всі лужні розчинні $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ зв'язки вже були змінені на хімічно стабільні $\equiv \text{Si}-\text{O}-(\text{Al} (-)) \equiv$ зв'язки. Негативні заряди чотирикратно координованих атомів Al захищають гель від подальших атак так само негативно заряджених гідроксильних іонів. З іншого боку, негативні заряди сприяють атаці протонів для спонтанної деградації каркаса, як у випадку вимірювань молібдату.

Вікер та Фалк [27] виявили 10% мономерних $\equiv (\text{Al} (-))-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-(\text{Al} (-)) \equiv$ силікатних структурних одиниць, на додаток до полімерного силікату, у партіях синтезу NaY. Таким чином, склад гелю NaY відрізняється від гелю А і Х. Завдяки цим мономерним формам кристалізація NaY починається з фрагментів складу NaX (співвідношення Si/Al приблизно 1) при 363–373 К. Якщо партія засіяна нанокристалом NaX, це сприяє кристалізації, саме так, як це використовують у промисловому виробництві цеоліту. Фактично використовуються так звані затравкові розчини, які містять силікатні іони у формі олігомерних ланцюгів (довжиною 10–30 атомів кремнію), які закінчуються алюмінатними елементами, щоб максимально запобігти утворенню багатих Al ділянок всередині кристали NaY.

Зі збільшенням часу кристалізація поступово перетворюється на справжній склад цеоліту NaY із співвідношенням Si/Al понад 2,2. Тоді, через надмірне споживання алюмінату на початку процесу, кристалізація падає через загальне споживання іонів алюмінату, які є основними будівельними елементами в структурі фожазиту. Це є причиною того, чому поверхня кристала остаточно збагачується кремнієм і не спостерігається зростання вторинного кристала вище 3 мкм [30] . Часто цеоліти NaY кристалізуються в полікристалічні частинки фактичного меншого розміру [31].

Про синтез великих кристалів типу фожазиту з діаметром >100 мкм повідомили Ферчих та інші [32 , 33] і Бергер та інші [29] лише для зразків із

співвідношенням Si/Al нижче 1,8. Дуже ймовірно, що такі зразки складаються із суміші типів X і Y.

Граденти Si до Al у NaY, починаючи з 1 всередині ядер і збільшуючись до ∞ на поверхні кристалів цеоліту, відповідають за кілька додаткових специфічних явищ, що спостерігаються в пропарених цеолітах DAY. Кристали NaY із співвідношенням Si/Al понад 2,2, на жаль, занадто малі для характеристики їхнього градієнта фізико-хімічними методами, такими як ESCA або EDX. Крім того, вони мають тенденцію згортатися під час вимірювань. Таким чином, для опису фактичного стану NaY та наступних продуктів необхідна комплексна характеристика зразків DAY, включаючи випробування гідротермічної стабільності, стану кристалічності, характеристик позакаркаєних видів і структури пор.

1.4 Природа мономолекулярного протолітичного механізму крекінгу н-гексану

При крекінгу вуглеводнів природа адсорбованих проміжних продуктів, таких як іони карбонію та карбенію, все ще недостатньо вивчена [5, 20, 23, 32, 33]. Крім того, у передбачуваному мономолекулярному протолітичному механізмі слід визнати утворення первинних дуже нестабільних іонів карбенію.

Наприклад, при крекінгу пропану та н-бутану [34, 35] етен та пропен утворюються відповідно, ймовірно, через первинні карбенієві проміжні продукти, оскільки не було запропоновано іншого механізму, окрім мономолекулярного протолітичного механізму. Таким же чином утворення етену в крекінгу н-гексану не можна пояснити жодним іншим механізмом, окрім мономолекулярного протолітичного механізму, що включає проміжне утворення нестабільних іонів карбенію. Загальне пояснення [4, 5] прямої стадії утворення нестабільних іонів карбенію полягає в тому, що попередник іонів карбонію також є високоенергетичним видом: як наслідок, енергетичний розрив між

відповідними рівнями двох іонних видів менший, ніж енергетичний проміжок між нейтральною молекулою вуглеводню та відповідним первинним іоном карбенію.

В інших роботах, згідно з теоретичними розрахунками, було стверджено, що іони карбенію стабілізуються як проміжні продукти в порах цеоліту, і скоріше їх слід розглядати як активовані комплекси в перехідному стані. Таким же чином, теоретичні розрахунки та експерименти ЯМР припускають стабілізацію іонів карбенію як поверхневих алкоксильних форм, а не іонних. Іонні види також слід розглядати як відповідні перехідному стану [32].

Були запропоновані й інші тлумачення. Таким чином, щоб пояснити утворення ізобутану та ізобутену, минаючи сполуки, а потім перетворення іона карбенію н-бутану, деякі автори запропонували, але не продемонстрували, попередню ізомеризацію початкового нормального іону карбенію до розгалужених іонів. Також було запропоновано [28], що при високій конверсії етен утворюється шляхом крекінгу вищих попередників алкенів. Тим не менш, у нашому випадку ця реакція малоімовірна через умови низької конверсії.

З наведених вище міркувань, які добре узгоджуються з кінетичним дослідженням, випливає, що карбоній-подібний компонент повинен розкладатися безпосередньо на алкен+алкан, а не на карбенієвий іон-подібний компонент+алкан. Якщо утворився іоноподібний вид карбенію, він, ймовірно, повинен сильно взаємодіяти з негативно зарядженими атомами кисню каркасу цеоліту, оскільки втручання кислотних центрів обов'язково поєднується з втручанням їхніх кон'югованих основних центрів [9,31,34-39]. Ця проблема пов'язана зі структурою центрів Брнстеда цеолітів, яка досі залишається предметом дискусій [40-47]. Схоже, що кислий протон чистого цеоліту ковалентно зв'язаний з киснем на решітці алюмінію, для чого він забезпечує компенсацію заряду [40], а не делокалізований у кількох місцях кисню [48]. Тому при крекінгу вуглеводнів на цеолітах каркасні кисні також можуть брати участь

у стабілізації адсорбованих карбонієвих або карбенієвих форм [9,21-23,36-39]. Тоді загальний процес можна розглядати як послідовність стадій кислотно-основної (або нуклеофіл-електрофільної) реакції, де позитивно заряджені вуглеводні взаємодіють з негативно зарядженими атомами кисню решітки цеоліту. У цьому контексті запропоновані вище кінетичні механізми мають бути раціоналізовані з хімічної точки зору.

1.4.1 Високотемпературний механізм

Стадію попередньої рівноваги адсорбції, де іоноподібний вид карбонію утворився шляхом протонування молекули н-гексану, слід розглядати як кислотно-основну рівновагу. Дійсно, її можна розглядати як реакцію між С-С або С-Н зв'язками (основний вид Льюїса) і поверхневий протон (розчин Льюїса, а також кислота Бренстеда) Що стосується утворення іонів карбенію на наступному етапі (схема 1(а)), це, ймовірно, має сприяти взаємодія. між позитивно зарядженим атомом вуглецю адсорбованої молекули н-гексану (вид кислоти Льюїса) і негативно зарядженим атомом кисню решітки (вид основи Льюїса) цеоліту: цей етап слід розглядати як нуклеофільну заміну, де вихідною групою є алкан Крім того, передбачається, що утворений первинний карбеній-подібний проміжний продукт досить сильно взаємодіє з атомами кисню решітки, тому його слід розглядати як проміжний продукт алкоксильного типу [21-23].

була залучена на стадії попередньої рівноваги, тоді як основна частина (Z) була залучена в крок визначення швидкості.

Каркас цеоліту (нейтрального в цілому) представлений двома горизонтальними лініями атомів (Al, Si, O) і зарядами, які несе кожен з цих атомів не повідомлялося про очищення (схема 1). Розглянуті стадії є типовими прототропними процесами (перенесення протону): (i) перенесення протона від каркасу цеоліту до молекули вуглеводню (утворення карбоніюподібної форми); (ii) перенесення протона від іоноподібної форми карбону до каркасу цеоліту (утворення первинного алкену та фрагмента алкану). Крім того, наприкінці процесу, як і очікувалося, протон, наданий каркасом цеоліту, відновлюється. Перенесення цього протона на вихідну ділянку відбувається безпосередньо або шляхом перетікання на тверду поверхню. Ця стадія, як і стадія адсорбції молекули вуглеводню, не малюється для простоти схеми. Ті самі зауваження стосуються схеми 2.

1.4.2 Низькотемпературний механізм

При низькій температурі, як і при високій температурі, крекінг н-гексану, ймовірно, також проходить через стадії кислотно-основної реакції. Оскільки попередній рівноважний етап був ідентичним, основна відмінність між механізмами низької та високої температури повинна полягати у втручанні другого активного центру на етапі визначення швидкості. Цей етап також слід розглядати як реакцію нуклеофільного заміщення або реакцію елімінації. На розглянутому етапі розрив і утворення зв'язку, ймовірно, узгоджені, але мають міжмолекулярну природу, оскільки вони включають взаємодію між адсорбованим іоноподібним утворенням карбону та другим активним центром (схема 2). Тоді відповідний перехідний стан повинен мати більші розміри (великий об'єм активації), ніж високотемпературний механізм (схема 1). Із запропонованого вище механізму випливає, що обидва активні центри ZH,

здіянні в кінетичному дослідженні, мають біфункціональну природу: кислотна частина (H⁺) першого сайту бере участь у етапі попередньої рівноваги, тоді як основна частина (Z) другого сайту бере участь у етапі визначення швидкості.

Зміна механізму як функції температури реакції крекінгу н-гексану є досить несподіваною і досі не поясненою. Ймовірно, що при низькій температурі розкладання адсорбованої молекули н-гексану важче, ніж при високій температурі. Це означає, що при низькій температурі біфункціональний сайт недостатньо активний для розкладання адсорбованих карбонієподібних видів: відповідна кон'югована основа недостатньо основна або недостатньо нуклеофільна для здійснення цього розкладу. Таким чином, стадія реакції, що визначає швидкість, потребує більш нуклеофільного/основного активного центру, здатної розкласти карбонієподібні види: необхідні властивості забезпечуються другим активним біфункціональним центром цеоліту. Кінетичне дослідження вказує на те, що два місця, які беруть участь у загальному процесі, мають подібну природу, і ми можемо думати, що вони, ймовірно, не надто далеко одне від іншого або розташовані в протилежних положеннях у каналах цеоліту, як описано на схемі 2.

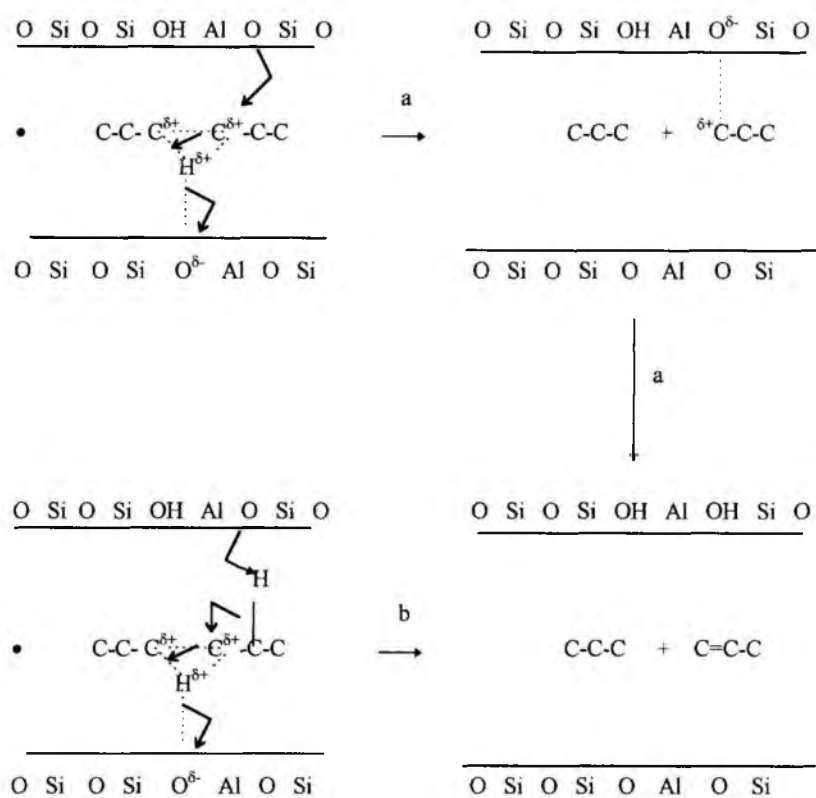


Схема 2. Низькотемпературний механізм протолітичного розщеплення н-гексану до первинних продуктів на цеолітах: (а) шлях утворення карбенієвих видів до алкєну; (б) прямий шлях утворення алкєнів

1.4.3 Енегія активації

При високій температурі реакції уявна енергія активації крекінгу н-гексану, за В'єлеж та ін. [4] становить 90 кДж/моль (приблизно 480°C) для цеолітів MFI, що добре відповідає даним Лерчера та інших [20] 105 кДж/моль (близько 500°C) для цеоліту NaY.

З іншого боку, В'єлеж та інші [4] також констатували, що енергія активації зменшувалася при зниженні температури реакції та збільшенні вмісту алюмінію [4]: вона становила 42 кДж/моль при 380°C. Крім того, оскільки SMR також зменшувався паралельно, вони прийшли до висновку, що протолітичний мономолекулярний механізм, який відбувається при високій температурі, потребує високої енергії активації, тоді як реакція перенесення бімолекулярного

гідриду, яка розглядається як основна реакція при низькій температурі, вимагає меншої енергії активації [4]. Цю оцінку слід поставити під сумнів. Дійсно, експериментальний порядок у н-гексані дорівнює 1 (це дослідження та [4,5,20]), навіть для утворення продуктів гідридного переносу (ізобутан+н-пентан+метилпентани), а не 2 (значення очікуваний, якщо перенесення гідриду було переважаючим процесом при низькій температурі). Крім того, наведене вище кінетичне дослідження підтверджує, що стадією, яка визначала швидкість реакції, був розпад адсорбованої молекули н-гексану, а, ймовірно, не вторинні реакції перенесення гідриду. Таким чином, можна зробити висновок, що зареєстровані варіації енергії активації як функції температури реакції [4, 20] швидше за все відображають зміну механізму реакції та кінетики протолітичного механізму крекінгу н-гексану, а не втручання реакцій перенесення гідридів. З цього випливає, що значення 42 кДж/моль і 90 кДж/моль [4] слід віднести до енергій активації протолітичного механізму крекінгу н-гексану на цеолітах MFI за низької та високої температури відповідно.

Крім того, згідно з Lercher [20] енергія активації крекінгу н-гексану в основному визначалася ентропійним фактором, а не ентальпійним фактором і часом життя протонованої молекули алкану. Якщо це так, то зменшення енергії активації з 90 до 42 кДж моль⁻¹ слід пояснити збільшенням ентропійного члена, відповідно до збільшення об'єму активації механізму третього порядку (схема 2) порівняно з об'ємом активації механізму другого порядку (схема 1).

Молекула вуглеводню адсорбується у вигляді іонів оксонію, які потім розкладаються на відповідний алкеновий фрагмент і нижчі види оксонію. Останній, у свою чергу, десорбується у вигляді алканового фрагмента. Особливості цієї схеми подібні до Схеми 1 і 2, хоча через різницю в енергіях адсорбції вуглеводневий фрагмент, ймовірно, десорбується раніше, ніж алкеновий фрагмент, сильніше зв'язаний з кислотою твердою поверхнею [9,49, 51]. З іншого боку, як обговорювалося в розділі 1, ми вважаємо за краще

представляти вуглеводневі проміжні види як частково заряджені, а не +1 заряджені.

1.5 Реакції гідридного переносу

Селективність у продуктах гідридного переносу при крекінгу н-гексану повинна значною мірою залежати від поверхневої концентрації карбенієподібних іонів та/або парціального тиску первинних н-алкенів.



Ця рівновага відіграє важливу роль у визначенні перебігу реакції. Алкени більш реакційноздатні, ніж вихідні алкани [49-51]: для даного вуглеводневого скелета ця рівновага має бути більше зміщена вправо до молекули алкену, ніж для вихідного алкану:



Крім того, додавання невеликих кількостей пропену збільшує швидкість крекінгу н-гексану [49]. З цього випливає, що алкени слід розглядати як основне джерело для реакцій гідридного переносу [5, 20, 51]. У даному випадку слід очікувати, що утворені алкени будуть конкурувати з н-гексаном на поверхневих кислотних центрах цеоліту. Тоді, наприклад, ізоалкани і н-пентан можна розглядати як результат реакцій гідридного переносу між н-гексаном і вихідними алкенами.

В роботі Люканова [8] показано, що перенесення гідриду при крекінгу н-гексану на цеолітах слід кількісно визначати при низькій конверсії (<4%) шляхом побудови графіка залежності швидкості утворення ізобутану від концентрації

ізобутену в газовій фазі. Була отримана пряма лінія, що проходить через початок координат, нахил якої представляв константу швидкості гідридного переносу. Так, НУ виявився в 6,1 разів активнішим за ZSM-5 [8]. Було запропоновано наступне кінетичне рівняння реакції:

$$r(i-C_4H_{10}) = k_{HT}[n-C_6H_{14}] [i-C_4H_8]$$

де $r(i-C_4H_{10})$ представляє швидкість утворення ізобутану, k_{HT} константу швидкості перенесення гідриду, $[n-C_6H_{14}]$ і $[i-C_4H_8]$ парціальний тиск н-гексану та ізобутену, відповідно. Це рівняння отримано на основі припущень кінетичної моделі Елі-Рідеала, де: (i) адсорбований іон ізокарбенію прореагував з молекулами газоподібного вуглеводню; (ii) рівноваги для адсорбції алкенів були швидко встановлені; (iii) і парціальний тиск в утворених алкенах був низьким.

Кореляція між концентрацією ізоалканів і концентрацією вихідних алкенів також може бути показана при розгляді зміни їх відносної селективності як функції часу контакту. Таким чином, побудова графіків відносної селективності iC_4^-/iC_4 у випадку цеолітів MFI (10) і MFI (17) показала, що ці співвідношення прямують до нескінченності, коли час контакту прямує до нуля. І навпаки, зворотні співвідношення прямують до нуля, коли час контакту прямує до нескінченності. Ці тенденції вказують на те, що ізобутен був попередником ізобутану. Інші цеоліти, менш реакційноздатні, не виробляли достатньої кількості н-пентану та і-пентану.

Можна зробити загальний висновок, що чим менш активний цеоліт, тим парціальний тиск алкену був нижчим і, отже, тим нижчим було перенесення водню.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Матеріали

У даній роботі було використано наступні матеріали: тетраетилортосилікат (ТЕОС, ангара-реактив); силіцій діоксид (SiO_2 , 99% (мас), Aldrich); гідроксид тетрапропіламонію (ТРАОН, 25% (мас), водний розчин, Acros Organics, Бельгія); тетрапропіламоній бромід (Acros Organics, Бельгія); етанол; ізопропоксид алюмінію (Acros Organics, Бельгія); NaOH (98 мас.% Телуру); дистильована вода для синтезу цеолітів; і гідроксид амонію (NH_4OH , ч. Д. Х. База № 1, Україна) для обробки цеолітів. Н-гексан, $\geq 99\%$, (Sigma-Aldrich). Карбонові нанотрубки (CNS) були синтезовані в інституті фізичної хімії ім. Писаржевського з об'ємною щільністю $0,015 \text{ г/см}^3$ і включали ВНТ довжиною 1–10 мкм.

2.2.1 Методика синтезу цеоліту

Зразки з нанорозмірними кристалами ($\text{NZ}(\text{Si}/\text{Al})$) синтезовано в гідротермальних умовах у присутності ТРАОН. Джерелом силіцію, алюмінію та натрію були ТЕОС, $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ та NaOH відповідно. Витримку приготованого гелю проводили при кімнатній температурі та перемішуванні протягом 24 год. Синтез проводили в автоклаві з тефлоновою чашкою при 80°C протягом 288 годин.

Процедура синтезу була наступною. Необхідну кількість $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ розчиняли в 1,4 мл ТРАОН (розчин I); 0,13 г NaOH розчиняли в 4 мл ТРАОН і 6 мл H_2O і перемішували до повного розчинення (розчин II); До розчину II при

перемішуванні протягом 15 хв додавали по краплях 7,45 мл TEOS (розчин III); після цього розчин I додавали по краплях до розчину III протягом 15 хв. Суміш залишали для старіння при кімнатній температурі при перемішуванні протягом 24 годин. Після цього суміш поміщали в автоклав і витримували при 80°C протягом 288 год. Після охолодження отримані суспензії центрифугували; осад промили дистильованою водою до нейтрального рН. Промитий осад сушили при температурі 80°C протягом 24 год і прожарювали при температурі 550°C зі швидкістю нагрівання 8,8°C/хв протягом 3 год. Синтезовані прожарені зразки обробляли 0,1 М розчином аміаку при кімнатній температурі та масовому співвідношенні порошок/розчин 0,1 протягом 15 год; після цього цеоліт промивали водою до рН 7 у кількох циклах центрифугування/повторного диспергування, сушили при температурі 100°C протягом 12 год і прожарювали на повітрі при температурі 550°C протягом 3 год.

2.2.2 Одержання композитного каталізатору

Кульове подрібнення проводили в цирконієвих банках з використанням 2 мм цирконієвих куль. Синтезовані частинки цеоліту-Y і CNS використовували у співвідношенні 75:25 за масою в співвідношенні розчинника вода/етанол 1:1 за об'ємом. Подрібнення проводили при 1000 об/хв протягом 1 години. Зразки в кульовому млині центрифугували (Thermo Scientific, Heraeus Megafuge 40R, Langenselbold, Німеччина) при 4000 об/хв протягом 5 хв, і нижню частину зразка відбирали для подальшого дослідження. Нижню частину було обрано через те, що вона має більший вихід, площу поверхні та кристалічність частинок цеоліту. Після центрифугування зразки висушували під вакуумом при 80 °C протягом ночі.

2.2.3 Проведення крекінгу н-гексану

Дослідження зразків отриманого цеоліту в реакції крекінгу н-гексану проводили при атмосферному тиску та температурі 505°C у проточному реакторі із завантаженням каталізатора 1 г. Вихідна сировина подавалася у вигляді потоку висушеного аргону, насиченого н-гексаном, барботуванням газу через шар рідкого н-гексану. Об'ємна швидкість подачі становила 0,58 г-н-гексану/г-кат./год. Продукти реакції збирали в газотримач і аналізували через 30 хвилин; після кожного відбору проб газотримач спорожняли. Перед випробуванням каталізатор піддавали активації (видалення вологи) продуванням його осушеним аргонem при температурі 505°C протягом 1 год. Аналіз складу вихідної сировини та продуктів проводили на газовому хроматографі Хром-5, обладнаному полум'яно-іонізаційним детектором і капілярною колонкою Supelco Petrosol DH (полідиметилсилоксан, 100 м × 0,25 мм). Обробку хроматограм проводили за програмою Dragon DNA відносно еталонної проби вуглеводнів C1–C7, отриманих у н-гексановому крекінгу.

2.2.4 Скануюча електронна мікроскопія

Скануюча електронна мікроскопія (SEM) – метод зображення поверхні матеріалів з високою роздільною здатністю, який використовує електрони замість світла для формування зображень.

Для аналізу за допомогою SEM зразок покривається тонким шаром провідного матеріалу, такого як золото або платина, щоб уникнути заряджання зразка під час випромінювання електронів. Електронний промінь збільшується і сканує поверхню зразка, а електрони, що розсіюються від поверхні, збираються за допомогою детекторів, що розташовані над зразком. Зібрана інформація передається на комп'ютер, який формує зображення.

Зображення зразків закоксованих каталізаторів було отримано за допомогою скануючого електронного мікроскопу PEM-106И.

2.3. Розрахунок конверсії та селективності

Конверсію н-гексану розраховували за формулою

$$\chi = \frac{(C_{nC6}^{in} - C_{nC6}^{out})}{C_{nC6}^{in}}$$

Де $C_{nC6}^{in} / C_{nC6}^{out}$ – вагова частка н-гексану на вході/виході з реактора.

Селективність продукту розраховували за формулами

$$n_i = \frac{(GC_i^{out} - GC_i^{in})}{M_i}$$

$$S_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

де C_i^{in} / C_i^{out} вагова частка і-го компонента на вході/виході з реактора; G – масова витрата вуглеводнів на вході в реактор, г/год; n_i – кількість і-го продукту, що утворюється в реакції, моль/год; M_i – молярна маса продукту, г/моль.

Швидкість реакції протолітичного крекінгу (r_{PC}) розраховували з урахуванням суми селективностей n-алканів C_1 – C_4 (S_{PC}) за формулою:

$$r_{PC} = WHSV \cdot \chi \cdot \frac{S_{PC}}{M_w}$$

$$S_{PC} = S_{CH_4} + S_{C_2H_6} + S_{C_3H_8} + S_{n-C_4H_{10}}$$

де $WHSV$ — вагова годинна об'ємна швидкість н-гексану (г/(г·с)), а M_w — молярна маса н-гексану (г/моль).

Швидкість реакції дегідрування (r_{DEH}) розраховували на основі суми селективностей алкенів C_2 – C_6 (S_{Olef}) з відніманням селективності крекінгу, оскільки протолітичний крекінг передбачає наявність 1 моль алкену на моль утвореного н-алкану. Таким чином, при дегідруванні н-гексану і продуктів крекінгу утворюється балансова кількість алкенів:

$$r_{PC} = WHSV \cdot \chi \cdot \frac{(S_{Olef} - S_{PC})}{M_w}$$

$$S_{Olef} = S_{C_2H_4} + S_{C_3H_6} + S_{C_4H_8} + S_{C_5H_{10}} + S_{C_6H_{12}}$$

Швидкість реакції переносу гідрид-іонів (r_{HT}) розраховували з урахуванням селективності ізоалканів:

$$r_{HT} = WHSV \cdot \chi \cdot \frac{(S_{i-C_4H_{10}} + S_{i-C_5H_{12}} + S_{i-C_6H_{14}})}{M_w}$$

2.4 Результати каталітичних випробувань

Після проведення каталітичних випробувань, були отримані такі дані:

Таблиця 2.1. Результати каталітичних випробувань

Каталізатори	NHZY	NHZY/CNS
Сполуки	Селективність компонентів, %	
Метан	3,60	3,00
Етен	5,20	10,10
Етан	11,70	3,10
Пропен	25,90	26,50
Пропан	8,70	22,80
Ізобутан	0,20	5,00
н-Бутан	1,90	3,80
С4 Бутени	12,90	7,20
Ізопентан	0,00	0,80
н-Пентан	0,00	0,50
Циклопентан	0,20	0,00
С5 алкени	1,70	0,60
2,2-диметилбутан	0,10	0,00
2,3-диметилбутан	0,30	0,60
3-метилпентан	1,70	3,10
2-метилпентан	1,70	3,60
н-Гексан	0,00	0,00

C6 алкени	0,30	4,40
C7+	19,70	0,00

Селективність продуктів різна для обох катализаторів, як можна побачити в таблиці 2.2 . Катализатор NHYZ/CNS продемонстрував високу продуктивність по газоподібному водню, що складиє близько 40 мас.% протягом 3 год TOS, тоді як основними продуктами крекінгу на катализаторі NHYZ були алкани, що дорівнювали 36,6 мас.% протягом першої години TOS . Це пов'язано з різними механізмами крекінгу н-гексану для катализаторів NHYZ/CNS і NHYZ. Встановлено, що композит NHYZ/CNS є кращим катализатором для виробництва водню та має активний процес дегідрогенізації порівняно з NHYZ.

Таблиця 2.2. Селективність катализаторів NHYZ та NHYZ/CNS.

Катализатори	NHZY			NHZY/CNS		
	1	2	3	1	2	3
ТOS						
Алкани	36,60	33,30	30,50	17,50	12,70	12,90
Алкени	21,30	21,90	19,10	14,10	10,30	8,90
Водень	3,30	3,20	2,70	39,40	46,60	45,90

Відсоток загальної конверсії для н-гексану наведено в таблиці 2.3, тоді як в таблиці 2.2 показано загальну конверсію за час для обох катализаторів. Композит NHYZ/CNS має вищий коефіцієнт конверсії (80%) протягом 1-годинного часу роботи (TOS) порівняно з катализатором NHYZ (66%). Активність NHYZ/CNS зберігається протягом 3 год, оскільки швидкість перетворення знижується лише на 4%. Крім того, NHYZ/CNS має нижчу дезактивацію порівняно з NHYZ, яка становила 10% протягом 3 годин. Дезактивація в основному спричинена блокуванням активних центрів коксом. Подібна дезактивація катализатора описана в [17]. Враховуючи, що реакції крекінгу відбуваються при високих

температурах, важливо підкреслити, що термічний крекінг також може бути залучений.

Таблиця 2.3. Ступені конверсії каталізаторів NHZY та NHZY/CNS

	Ступінь конверсії, %		
Час, год	1	2	3
NHZY	66	62	56
NHZY/CNS	80	77	76

РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1 Аналіз результатів

Використання CNS як зв'язуючого матеріалу може сформувати високоомогенну структуру і може подолати обмеження, викликані агломерацією активних компонентів. CNS зв'язує частинки наноцеоліту разом, створюючи при цьому пористу та відкриту структуру для ефективної дифузії молекул живлення до активних центрів цеоліту. Це, по суті, долає обмеження, спричинені зв'язуючими, що зазвичай використовуються [40]. Макропориста структура CNS може сприяти процесу транспортування маси живлення до активних центрів наноцеоліту-ґ. Крім того, композитний каталізатор має високу площу поверхні 834 м²/г, що є вищим у порівнянні зі звичайними промисловими каталізаторами на основі оксиду алюмінію [4], який може коливатися від 60 до 100 м²/г [15]. Площа поверхні промислового каталізатора сильно залежить від площі поверхні його сполучних речовин і коливається від 200 до 350 м²/г, тоді як площа поверхні самого Al₂O₃ коливається від 200 до 270 м²/г [41,42]. Однак використання зв'язуючих речовин SiO₂/Al₂O₃ для наноцеоліту-ґ призводить до втрати площі активної поверхні та покриття наночастинок зв'язуючим матеріалом. Розроблений композит NHYZ/CNS має втричі більшу площу поверхні порівняно з відомими промисловими каталізаторами крекінгу FCC. Це показує, що використання CNS як зв'язувального матеріалу може сформувати високоефективний композит із великою площею поверхні.

Крім того, однорідна дисперсія частинок наноцеоліту, збережена кристалічна структура та висока площа поверхні каталізатора можуть служити для підвищення ефективності загального каталізатора. Висока конверсія 80% для NHYZ/CNS може бути ще одним свідченням високодисперсної та однорідної структури композиту, створеного після процесу кульового помелу, що забезпечило більший доступ до активних центрів для реакції з молекулами живлення. Це також можна пояснити швидшою дифузією нанорозмірних частинок цеоліту, створених після процесу кульового помелу. Тим часом NHYZ мав нижчу конверсію (66%) порівняно з NHYZ/CNS, можливо, через те, що частинки наноцеоліту агломерували під час каталітичного процесу. Крім того, NHYZ мав вищу швидкість дезактивації на 10% протягом 3 годин TOS, що на 6% вище, ніж NHYZ/CNS.

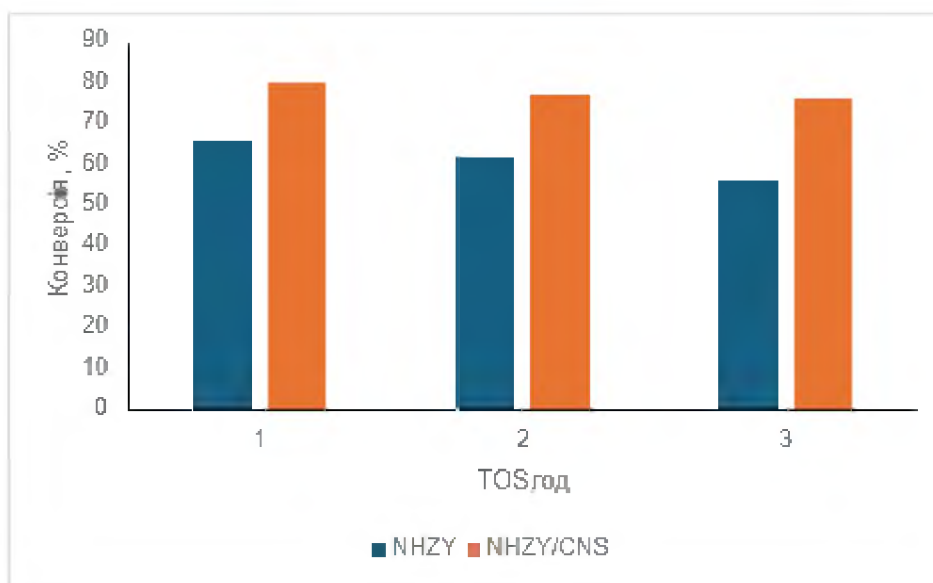


Рис. 3.1. Зміна ступеню конверсії з часом для каталізаторів NHZY та NHZY/CNS

Незважаючи на те, що NHYZ має набагато більшу площу поверхні, ніж NHYZ/CNS, коефіцієнти конверсії показали зворотну тенденцію. Це може бути пов'язано з тим, що NHYZ агломерує під час реакції каталітичного крекінгу, що не дозволить подачі досягти всієї активної поверхні NHYZ. Крім того, це також

показує, що наноцеоліт має більш високу каталітичну ефективність у формі композиту NHYZ/CNS, який запобігає агломерації наночастинок і створює більш ефективний каталізатор з більшою доступністю активних центрів наноцеоліту до живлення.

3.2. Визначення коксоутворення

Утворення коксу вивчали за допомогою методу термогравіметричного аналізу (ТГА) свіжосинтезованого та відпрацьованого каталізаторів (рис. 3.2). Було розраховано 3, 4 та 0,8 мас.% коксу для каталізаторів NHYZ/CNS та NHYZ відповідно. Більше утворення коксу для NHYZ/CNS можна пояснити загальною вищою конверсією сировини порівняно з NHYZ і більш значним процесом перенесення водню.

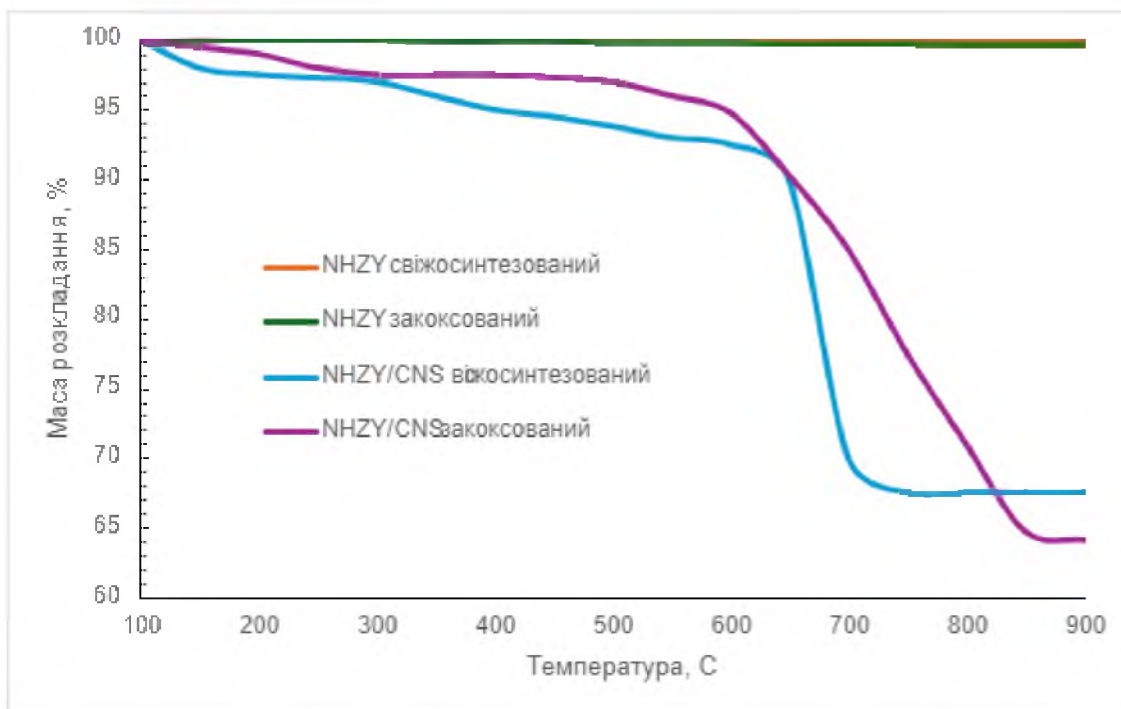


Рис. 3.2 ТГА свіжосинтезованих та закоксованих каталізаторів NHYZ/CNS та NHYZ

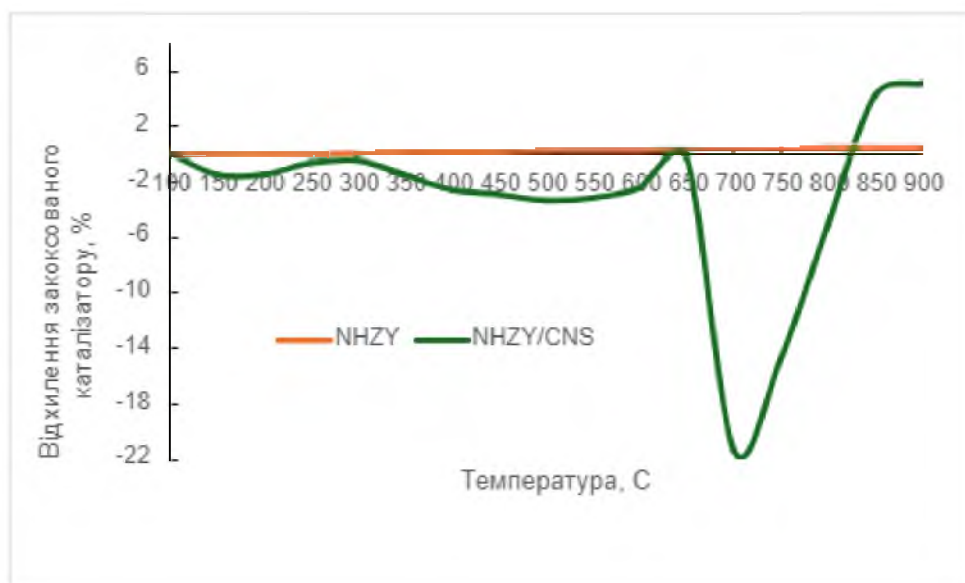


Рис. 3.3. Массове відхилення закоксованих каталізаторів від свіжосинтезованих

Як показано на рис. 3.2 при температурі в 650 °С починається активний розклад нанотрубок, у той час, коли карбонові нанотрубки закоксованого каталізатору більш стійкі до впливу температури, що дає можливість проводити синтез при жорсткіших умовах. Але, як показано на рис. 3.3, майже одразу після проходження температури у 700 °С різниця починає зменшуватися, і вже при 800 °С є незначною.

3.3. Селективність продуктів

Обидва каталізатори дали різну селективність продуктів (рис. 3.4 і 3.5). На рисунку 3.5 показано, що NHYZ/CNS служить ефективним каталізатором каталітичного крекінгу для виробництва високоцінних алкенів і газоподібного водню. Розподіл продуктів каталізаторів NHYZ/CNS і NHYZ можна інтерпретувати за допомогою протолітичного крекінгу [48], β-розщеплення, дегідрування та переносу водню [38]. Первинно н-гексан адсорбується в пори цеоліту, потім він піддається крекінгу в центрах Бренстеда (H⁺) і кислоти Льюїса (трикоординований алюміній або/або AlO⁺) [49]. Протолітичний крекінг є кінетично домінуючим на початкових стадіях, і він виникає в центрі кислоти Бренстеда (H⁺) цеоліту з утворенням пента-координованого іону карбонію.

Подальший розрив зв'язку С-С призводить до алкану в газоподібній формі та адсорбованого іона карбенію.

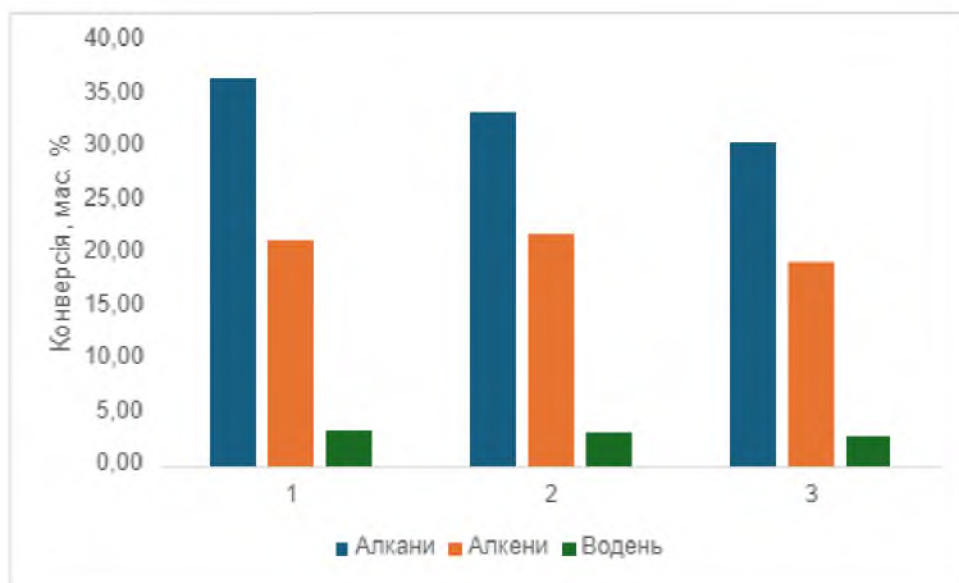


Рис. 3.4. Селективність каталізатора NHYZ.

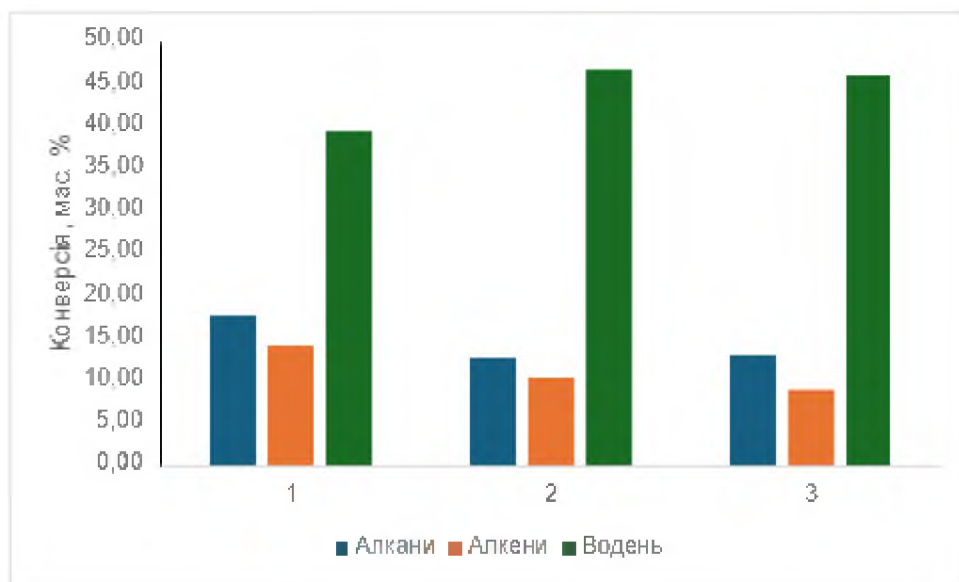


Рис.3.5. Селективність каталізатора NHYZ /CNS.

Утворення розгалужених видів алкенів пояснюється участю кислотних центрів Льюїса під час ініціювання крекінгу, утворюючи в результаті іон карбенію, який десорбується у вигляді розгалуженого алкену, якщо цей іон карбенію має чотири або більше атомів вуглецю. Утворення ізобутену вище для

NHYZ протягом першої години порівняно з NHYZ/CNS, тоді як концентрація ізобутену збільшується для NHYZ/CNS після першої години TOS .

3.4. Механізм крекінгу та розподіл продуктів

Перенесення гідриду між молекулою живлення (н-гексан) і адсорбованим іоном карбенію призводить до подальшого крекінгу через β -розщеплення, викликаючи ланцюгову реакцію [50,51]. Ланцюгова реакція дає більшу концентрацію алкенів. Таблиця 2.2 показує збільшення концентрації алкенів для 2-год TOS для NHYZ. Однак це не так для NHYZ/CNS через значна дегідрогенізація або утворення газоподібного водню. Рисунок 3.5 показує концентрацію утвореного газоподібного водню для каталізатора NHYZ/CNS. Виробництво газоподібного водню спостерігалось як один із основних продуктів для NHYZ/CNS порівняно з NHYZ. Під час 1-годинного TOS у вигляді продукту було отримано 39,4 мас.% H_2 . Вона зросла до 48–47 мас.% протягом 2-х і 3-х годин TOS, тоді як NHYZ H_2 становив 3,3–2,7 мас.% протягом 3-годинної TOS. Утворення газоподібного водню може бути результатом розриву зв'язку C-H кислотою Бренстеда (H^+) у цеоліті, що призводить до утворення H_2 та іона карбенію [50]. Іншим можливим джерелом газоподібного водню є групи (-OH) каталізатора. Результати селективності свідчать про те, що протонування відбувається за зв'язком C-H і є домінуючим для каталізатора NHYZ/CNS, який дає більшу кількість H_2 , тоді як первинне протонування для NHYZ ініціюється на зв'язку C-C, що призводить до вищої концентрації алканів. Утворення молекулярного водню (H_2) під час реакції крекінгу алканів суперкислотними каталізаторами було докладно описано Олє та іншими [52–54].

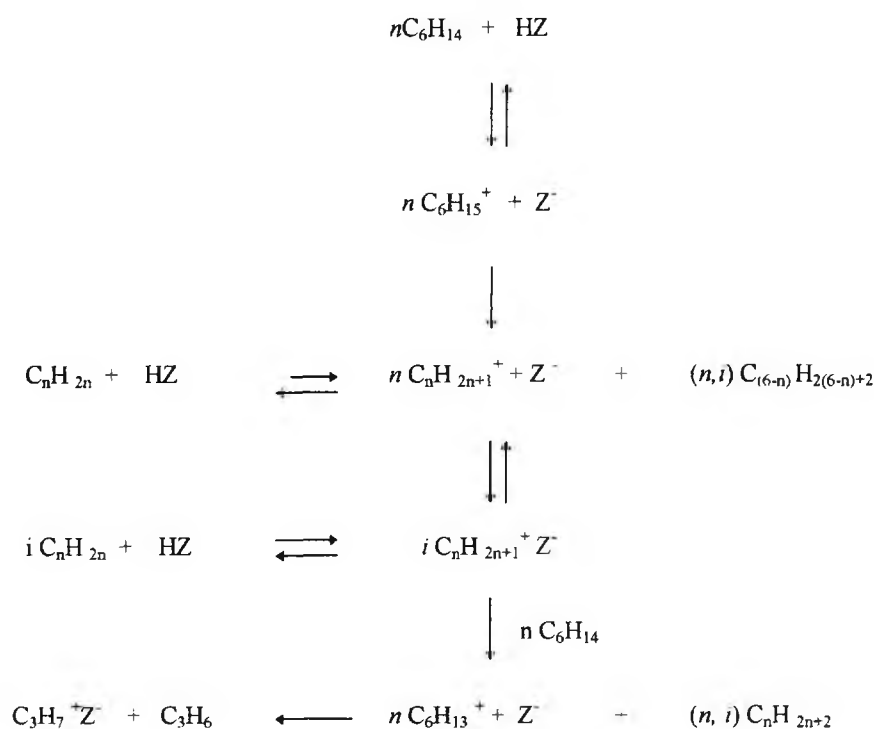


Рис. 3.7. Запропонований механізм реакції крекінгу *n*-гексану.

Утворення ароматичних сполук і коксу можна пояснити вторинною реакцією або перенесенням водню. Якщо співвідношення алкан/алкен (P/O) вище 1, це означає процес перенесення водню. Враховуючи співвідношення P/O NHYZ, перенесення водню є більш значущим для NHYZ порівняно з NHYZ/CNS. Однак, якщо враховувати концентрації коксу та ароматичних речовин, то NHYZ/CNS має більш домінуючий перенос водню порівняно з NHYZ. З іншого боку, NHYZ/CNS має вищу загальну конверсію коксу, що призведе до вищих концентрацій коксу та ароматичних речовин.

Як правило, для обох каталізаторів перенесення водню є домінуючим протягом першої години і призводить до утворення ненасичених сполук, таких як ароматичні сполуки та кокс, як показано в таблицях 2.1 і 2.2 [55].

Розподіл продукту показує, що пропілен був основним продуктом, утвореним для композитного каталізатора NHYZ/CNS протягом 3-годинного TOS. Важливо відзначити, що виробництво легких алкенів, таких як пропілен, *n*-бутен і

ізобутен, є дуже бажаним і є однією з глобальних цілей для установок флюїд-каталітичного крекінгу (FCC). Ці типи алкенів можуть бути корисними для подальших процесів етерифікації та алкілування для отримання екологічно чистіших бензинових продуктів. Щоб витримати зіткнення, що відбуваються всередині реактора в промисловій установці каталітичного крекінгу, каталізатор повинен мати достатню твердість і водночас повинен бути гнучким, щоб запобігти стиранню. Крім того, композитний каталізатор повинен зберігати свою структуру після реакції крекінгу, що може підтвердити його механічну стабільність у важких умовах. Зазвичай промислові каталізатори FCC формуються у формі екструдатів, сфер, гранул тощо. Однак каталізатори в цій формі мають тенденцію зношуватися та руйнуватися в жорстких умовах усередині реактора. Зазвичай використовувані промислові каталізатори є крихкими за своєю природою та не мають гнучкості. Таким чином, використання гнучкого, волокнистого та механічно стабільного зв'язуючого матеріалу дозволяє формувати каталізатор у різні форми, одночасно зменшуючи його схильність до відколів та стирання. Крім того, він може підвищити механічну стабільність композитного каталізатора, ефективно утворюючи міцно зв'язану структуру.

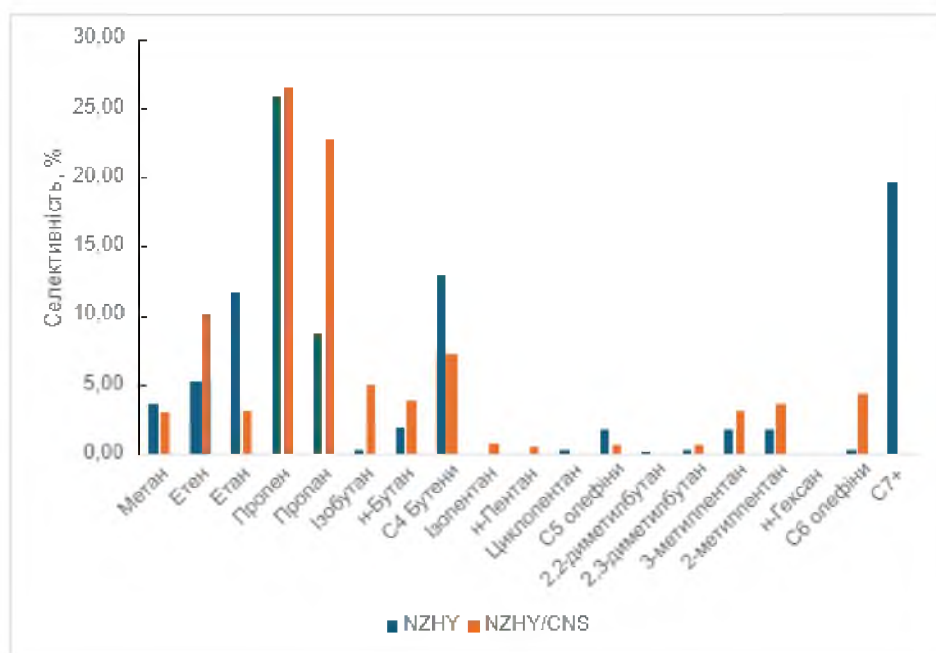


Рис. 3.6 Порівняння селективностей органічних продуктів

3.5. Морфологія закоксованих каталізаторів

Досліджено морфологію закоксованих каталізаторів методом скануючої електронної мікроскопії (рис. 3.8)

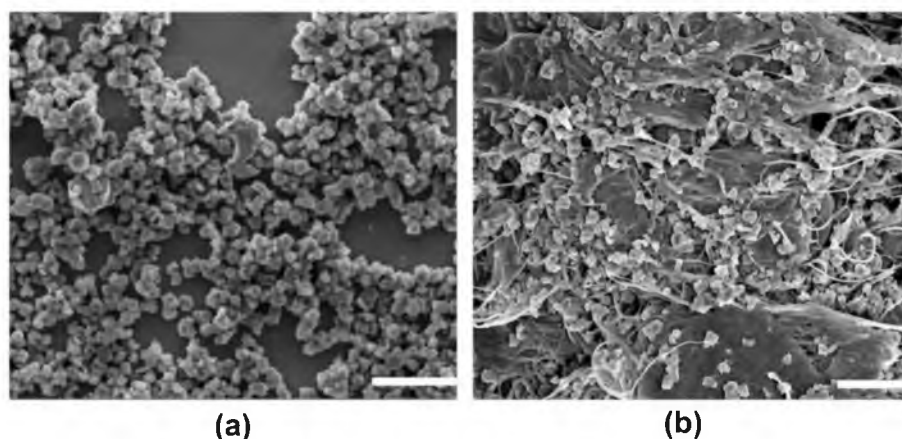


Рис. 3.8. SEM зображення закоксованих каталізаторів: (a) NHYZ і (b) NHYZ/CNS, шкала = 5 мкм

SEM-зображення закоксованих каталізаторів (рис. 3.8) демонструють, що композитний каталізатор є механічно стабільним у суворих умовах. Це доводить ефективність CNS як зв'язуючого матеріалу для формування каталізаторів і те, що його можна використовувати як успішний метод фізичної функціональності для виготовлення композитів цеоліт/CNS. Крім того, це доводить, що CNS може забезпечити матрицю, яка запобігає агломерації наночастинок. Можна побачити, що NHYZ/CNS утворює міцно зв'язаний композит. Після реакції каталітичного крекінгу в мікрокаталітичному реакторі можна спостерігати, що фізична форма каталізаторів NHYZ/CNS залишається без значних змін, що свідчить про фізичну стабільність каталізатора NHYZ/CNS. Інший важливий фактор, який необхідно враховувати, полягає в тому, що CNS буде видалено на етапі прожарювання під час процесу регенерації каталізатора.

ВИСНОВКИ

1. NHYZ/CNS каталізатор був успішно виготовлений за допомогою процедури кульового фрезерування, при цьому була створена високооднорідна структура з високою площею поверхні порівняно з зазвичай використовуваними промисловими каталізаторами на основі алюмосилікату.
2. Виготовлений композитний каталізатор було випробувано для реакції крекінгу н-гексану та порівняно з каталітичною активністю частинок NHYZ. NHYZ/CNS показав вищу конверсію н-гексану (82.2%) порівняно з частинками наноцеоліту (67.8%). Це показало, що використання CNS як зв'язуючого матеріалу для NHYZ може вирішити основний недолік агрегації наночастинок, створюючи композит з однорідним розподілом частинок NHYZ в матриці CNS. Було досягнуто високої механічної стабільності та доступності до каталітичних центрів NHYZ.
3. Використання CNS в якості зв'язуючого створило пористий композит зі збереженою кристалічною структурою частинок NHYZ. Композит NHYZ/CNS показав високу конверсію н-гексану та виробництво високоцінних алкенів і газоподібного водню.
4. Визначено основні продукти каталітичного крекінгу н-гексану при використанні композитного каталізатору. Більшість вуглеводневих продуктів були між C1 і C7, пропілен був основним вуглеводневим продуктом.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. van Donk, S., Janssen, A. H., Bitter, J. H., & de Jong, K. P. . Generation, Characterization, and Impact of Mesopores in Zeolite Catalysts. *Catalysis Reviews*, 2003, 45(2), 297–319.
2. W. O. Haag in D. H. Olson, A. Bisio (Eds.): *Proceedings of the 6th International Zeolite Conference*, Reno, NV (USA)1983, Butterworth, Guildford 1984, p. 466.
3. Anis, S.F.; Singaravel, G.; Hashaikeh, R. Electropsun Ni-W/zeolite composite fibers for n-heptane hydrocracking and hydroisomerization. *Mater. Chem. Phys.* 2017, 200, 146–154.
4. D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu and J. M. Tour, *ACS Nano*, 2010, 4, 4806–4814.
5. Zhang, A., Nakamura, I., Aimoto, K. & Fujimoto, K. Isomerization of n-pentane and other light hydrocarbons on hybrid catalyst. Effect of hydrogen spillover. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, 34, 1074–1080.
6. Wijngaarden, R.I.; Westerterp, K.R.; Kronberg, A.; Bos, A.N.R. *Industrial Catalysis: Optimizing Catalysts and Processes*; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2008.
7. P. Gallezot, A. Giroir-Fendler, D. Richard, in: W. Pascoe (Ed.), *Catalysis of Organic Reactions*, Marcel Dekker, New York, 1991, p. 1.
8. Timken, H.K. Method for Preparing Titania-Bound Zeolite Catalysts. U.S. Patent 5,500,109, 4 July 1995.
9. Chen, D.; He, L.; Shang, S. Study on aluminum phosphate binder and related Al₂O₃–SiC ceramic coating. *Mater. Sci. Eng. A* 2003, 348, 29–35.
10. H.-y. Zhang, Y.-g. Wang, P.-z. Zhang, X.-c. Lin and Y.-f. Zhu, Preparation of NiW catalysts with alumina and zeolite Y for hydroprocessing of coal tar, *J. Fuel Chem. Technol.*, 2013, 41(9), 1085–1091.

11. Tokudome, Y.; Nakanishi, K.; Kanamori, K.; Fujita, K.; Akamatsu, H.; Hanada, T. Structural characterization of hierarchically porous alumina aerogel and xerogel monoliths. *J. Colloid Interface Sci.* 2009, 338, 506–513.
12. Dorado, F.; Romero, R.; Caizares, P. Hydroisomerization of n-butane over Pd/HZSM-5 and Pd/H β with and without binder. *Appl. Catal. A Gen.* 2002, 236, 235–243.
13. Kumar, M.; Lal, B.; Singh, A.; Saxena, A.K.; Dangwal, V.S.; Sharma, L.D.; Dhar, G.M. Control of mesoporosity in alumina. *Indian J. Chem. Technol.* 2001, 8, 157–161.
14. Sun, M. S.; Shah, D. B.; Xu, H. H.; Talu, O. Adsorption Equilibria of C-1 To C-4 Alkanes, CO₂, and SF₆ on Silicalite. *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 1466–1473.
15. Macdonald T.J., Xu J., Elmas S., Mange Y.J., Skinner W.M, Xu H., Nann T., *Nanomaterials* 4, 2014, 256-266.
16. Wu, X.; Alkhalil, A.; Anthony, R.G. Investigation on acidity of zeolites bound with silica and alumina. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2002, 143, 217–225.
17. Liu J., Jiang G., Liu Y., Di J., Wang Y., Zhao Z., et al., Hierarchical macro-meso-microporous ZSM-5 zeolite hollow fibers with highly efficient catalytic cracking capability, *Sci. Rep.*, 2014, 4, 7276.
18. Chu, P.; Garwood, W.E. Catalytic Composition from Reaction of High Silica Zeolites with Binder. U.S. Patent 3308069A, 7 January 1986.
19. Liu B. S., Tang D. C. and Au C. T., Fabrication of analcime zeolite fibers by hydrothermal synthesis, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, 86(1–3), 106–111.
20. Tsang S.C., Chen Y.K., Lago R.M., Green M.L.H., Open carbon nanotubes as novel supports in heterogeneous catalysis, in: H. Kuzmany (Ed.), *Fullerenes Fullerene Nanostructures*, Proc. 10th Int. Wintersch. Electron. Prop. Novel Mater, World Scientific, Singapore, 1996.
21. M.M. Treacy, J.B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, fifth revised edition, Elsevier, 2007

22. Coq, B.; Planeix, J.M.; Brotons, V. Fullerene-based materials as new support media in heterogeneous catalysis by metals. *Appl. Catal. A Gen.* 1998, 173, 175–183.
23. Holderich, W.; Hesse, M.; N aumann, F. Zeolites: Catalysts for organic syntheses. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1988, 27, 226–246.
24. Sato K., Nishimura Y., Honna K., Matsubayashi N., Imamura M., Shimada H. . Structural changes of Y zeolites during ion exchange treatment: effects of Si/Al ratio of the starting NaY, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, 59, 133.
25. Mcdaniel C. V., Maher P. K. . Zeolite stability and Utrastable zeolite, in *Zeolite chemistry and catalysis*, Rabo, J.A., Ed., ACS, 1976, 285-331.
26. Zhang S.L., Chen L., Zhou S.X., Zhao D.Y., Wu L.M., *Chem. Mater.* 2010, 22, 3433.
27. Choi W.C., Woo S.I., Jeon M.K., Sohn J.M., Kim M.R., Jeon H.J., *Adv. Mater.* 2005, 17, 446
28. Zhang, J.; Liu, X.; Blume, R.; Zhang, A.; Schl ogl, R.; Su, D.S. Surface-modified carbon nanotubes catalyze oxidative dehydrogenation of n-butane. *Science* 2008, 322, 73–77.
29. Okada K., Kuboyama K.-i., Takei T., Kameshima Y., Yasumori A. and Yoshimura M., In situ zeolite Na–X coating on glass fibers by so  solution process, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2000, 37(1–2), 99–105.
30. Karami D., Rohani S., A Novel Approach for the Synthesis of Zeolite Y, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48 (10), 4837.
31. Shah T.K., Malecki H.C., Basantkumar R.R., Liu H., Fleischer C.A., Sedlak J.J., Patel J.M., Burgess W.P., Goldfinger J.M., *Carbon Nanostructures and Methods of Making the Same*. U.S. Patent EP2900595A1, 26 September 2013.
32. Eyring H. The Activated Complex in Chemical Reactions. *J. Chem. Phys.* 1935, 3, 107–115.

33. Botagoz Zhuman; Shaheen Fatima Anis; Saepurahman; Gnanapragasam Singravel and Raed Hashaikeh Catalytic Cracking of n-Hexadecane Using Carbon Nanostructures/Nano-Zeolite-Y Composite Catalyst. *Catalysts* 2020, 10, 1385
34. Breck DW, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 1974.
35. Kulprathipanja S., *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, Wiley Online Library, 2010.
36. Kotrel, S.; Rosynek, M. P.; Lunsford, J. H. Intrinsic Catalytic Cracking Activity of Hexane over H-ZSM-5, H-Beta And H-Y Zeolites. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 818–824.
37. Anis, S.F.; Hashaikeh, R. Electrospun zeolite-Y fibers: Fabrication and morphology analysis. *Microporous Mesoporous Mater.* 2016, 233, 78–86.
38. Brait, A.; Koopmans, A.; Weinstabl, H.; Ecker, A.; Seshan, K.; Lercher, J.A. Hexadecane conversion in the evaluation of commercial fluid catalytic cracking catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 873–881.
39. Aguiar E.F.S., Murta Valle M.L., Silva M. P. Silva D. F., Influence of external surface area of rare-earth containing Y zeolites on the cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene, *Zeolites*, 1995, 15, 620.
40. B.M. Reddy, K.V.R. Chary, V.S. Subramanyam and N.K. Nag, *J.Chem. Soc.Faraday Trans.* 1985, 1, 81, 1655.
41. Kosanović C., Bronić J., Subotić B., Smit I., Stubičar M., Tonejc A., Yamamoto T., Mechanochemistry of zeolites: Part 1. Amorphization of zeolites A and X and synthetic mordenite by ball milling, *Zeolites*, 1993, 13, 261-268.
42. Auroux A., Huang M., Kaliaguine S, Decrystallization process of HNaY zeolites upon mechanical milling: A microcalorimetric and thermokinetic study, *Langmuir*, 1996, 12, 4803-4807.
43. Karami, D.; Mahinpey, N. Application of Novel Zeolite Y Nanoparticles in Catalytic Cracking Reactions. *Chem. Eng. Commun.* 2016, 203, 251–257.

44. Serrano D.P., Aguado J., Escola J.M., Rodriguez J.M., Peral A., Chem. Mater. 2006, 18, 2462–2464.
45. Venuto P.B., Habib Jr. E.T., Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts, CRC Press, 1979.
46. Wakihara T., Sato K., Sato K., Tatami J., Kohara S., Komeya K., Meguro T., Preparation of nano-zeolite X by bead-milling and post-milling recrystallization, J. Ceram. Soc. Japan, 2012, 120, 341-343.
47. Hashaikeh, R. Insight into ball milling for size reduction and nanoparticles production of HY zeolite. Mater. Chem. Phys. 2018, 220, 322–330.
48. Akçay K., Sirkecioğlu A., Tatlıer M., Savaşçı Ö.T., Erdem-Şenatalar A., Wet ball milling of zeolite HY, Powder Technol., 2004, 142, 121-128.
49. Swisher J.A., Hansen N., Maesen T., Keil F.J., Smit B., Bell A.T. Theoretical simulation of n-alkane cracking on zeolites. J. Phys. Chem. C 2010, 114, 10229–10239
50. Corma A., Planelles J., Sánchez-Marín J., Tomás F., The role of different types of acid site in the cracking of alkanes on zeolite catalysts. J. Catal. 1985, 93, 30–37.
51. Greensfelder B. S., Voge H. H., Good G. M., Catalytic and Thermal Cracking of Pure Hydrocarbons - Mechanisms of Reaction. Ind. Eng. Chem. Res. 1949, 41, 2573–2584.
52. Krannila H., Haag W.O., Gates B.C., Monomolecular And Biomolecular Mechanisms of Paraffin Cracking - N-Butane Cracking Catalyzed By HZSM-5. J. Catal. 1992, 135, 115–124.
53. Wei J., Adsorption and Cracking of N-Alkanes Over ZSM-5: Negative Activation Energy Of Reaction. Chem. Eng. Sci. 1996, 51, 2995– 2999.
54. Eder F., Lercher J. A., Alkane Sorption In Molecular Sieves: The Contribution of Ordering, Intermolecular Interactions, and Sorption on Brønsted Acid Sites. Zeolites 1997, 18, 75–81.
55. Dewar M. J. S. and Kirschner S., Am J., Chem. Sot., 1971, 93, 4290, 4291, 4292.