

УДК 661.183.6:541.128:554.478.1

## Влияние силикатного модуля и модифицирования металлами на кислотные и каталитические свойства цеолита типа ZSM-5 в процессе изомеризации *n*-октана

Л. М. ВЕЛИЧКИНА, Д. А. КАНАШЕВИЧ, Л. Н. ВОСМЕРИКОВА, А. В. ВОСМЕРИКОВ

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,  
проспект Академический, 4, Томск 634021 (Россия)**E-mail: mps@ipc.tsc.ru*

(Поступила 13.03.14; после доработки 25.03.14)

### Аннотация

Синтезированы высококремнеземные цеолиты семейства пентасил с силикатным модулем от 20 до 200. На их основе приготовлены катализаторы, содержащие никель, цирконий и платину, введенные различными способами. Изучено влияние величины силикатного модуля цеолита и модифицирования на кислотность и активность цеолитных катализаторов в процессе изомеризации *n*-октана. Определены оптимальные условия проведения изомеризации *n*-октана в присутствии исследуемых катализаторов.

**Ключевые слова:** цеолит, пентасил, ZSM-5, *n*-октан, изомеризация, конверсия, селективность, модифицирование, нанопорошки металлов

### ВВЕДЕНИЕ

Особый интерес для нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности представляет рациональное использование легкого углеводородного сырья, получаемого из нефтей и газовых конденсатов. Их прямые бензиновые фракции содержат значительное количество алканов с линейной структурой, которые характеризуются низкой детонационной стойкостью и потому не могут использоваться в качестве автомобильного бензина без дополнительной каталитической переработки [1].

В промышленности в процессах изомеризации используются, как правило, три типа катализаторов: 1) платина на хлорированном оксиде алюминия, 2) платина на мордените и 3) сверхкислотный сульфированный цирконий [2]. Катализаторы, основой которых служат галогенированный оксид алюминия и сульфатированный оксид циркония, имеют более высокую кислотность, чем каталити-

ческие системы на основе цеолитов, поэтому изомеризация фракции C<sub>5</sub>–C<sub>6</sub> протекает на них при температуре ниже 150 °С. К недостаткам галоген- или серосодержащих катализаторов можно отнести следующие: 1) унос модификатора в процессе эксплуатации, из-за чего требуется постоянная его добавка для поддержания стабильной активности катализаторов; 2) использование сильнокислотных катализаторов приводит к быстрому износу аппаратуры; 3) размещение отходов производства сопряжено с решением проблем экологического плана. Данная технология также предусматривает наличие водорода в реакционной зоне, а изомеризация подвергается, как правило, только узкая фракция углеводородов C<sub>5</sub>–C<sub>6</sub> – ценное сырье для нефтехимической промышленности.

В настоящее время активно исследуется возможность применения в качестве катализаторов изомеризации нормальных алканов гетерополикислоты [3] и цеолиты различных структурных типов [1, 4–8].

Благодаря специфическим каталитическим свойствам, на основе цеолитов, в том числе модифицированных различными металлами, можно создавать новые катализаторы и разрабатывать энергосберегающие и экологичные технологические процессы [1]. Каталитическая активность цеолита типа ZSM-5 в процессе превращения алкана нормального строения обусловлена его кислотными и молекулярно-ситовыми свойствами. Он обладает повышенной молекулярно-ситовой избирательностью по отношению к нормальным парафинам и высокой каталитической активностью. Размер пор цеолита семейства пентасил составляет  $0.53 \times 0.56$  нм и  $0.51 \times 0.55$  нм, что затрудняет образование и диффузию сильно разветвленных молекул в его порах. При этом молекулярно-ситовой эффект начинает проявляться при изомеризации нормальных алканов с числом атомов углерода более пяти [6].

Для описания процесса изомеризации нормальных алканов предлагаются различные механизмы в зависимости от типа используемого катализатора и условий реакции. В общем виде его можно представить следующим образом: на бифункциональных катализаторах изомеризации, к которым относятся и цеолиты, сначала происходит дегидрирование *n*-парафина на активном центре катализатора. Как правило, им служит металл-модификатор, обладающий дегидрирующей функцией. Затем на кислотном активном центре цеолита олефин превращается в карбоний-ион, который изомеризуется. Изомерные карбоний-ионы, отдавая протон кислотному активному центру, преобразуются в олефины, которые далее подвергаются гидрированию на соответствующих активных центрах металлсодержащего цеолитного катализатора. При этом медленнее всего осуществляется перегруппировка промежуточных соединений на кислотных центрах носителя, что требует повышения его кислотности [2].

Кислотные свойства высококремнеземного цеолита (ВКЦ) типа ZSM-5 определяются величиной его силикатного модуля *M*. Изменяя соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  исходного цеолита, можно направленно управлять кислотностью катализатора, получаемого на его основе.

Таким образом, разработка новых и усовершенствование уже существующих катализато-

ров изомеризации легких углеводородных фракций для повышения их октанового числа актуальны как в плане вовлечения в переработку низкооктановых бензинов, так и в связи с мировой тенденцией к снижению содержания в моторном топливе ароматических углеводородов [1].

Кроме того, пока нет однозначного представления о механизме реакции изомеризации парафиновых углеводородов на цеолитсодержащем катализаторе. Известно, что эффективность процесса их превращения определяется технологическими параметрами, молекулярно-ситовым эффектом цеолитной структуры, соотношением кислотной (протонной) и гидрирующей-дегидрирующей функциями катализатора [2].

Цель настоящей работы – изучение закономерностей процесса превращения *n*-октана в изоалканы, как на исходных цеолитах типа ZSM-5 с различным силикатным модулем, так и на их модифицированных различными способами формах.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом гидротермального синтеза из щелочных алюмокремнегелей получены высококремнеземные цеолиты с силикатным модулем (*M*) 20, 40, 60, 80, 100, 160 и 200. Кристаллизацию проводили в стальных автоклавах при 175 °С в течение 4–6 сут. После окончания кристаллизации цеолиты промывали и сушили при 100 °С в течение 24 ч. Для перевода в активную H-форму образцы обрабатывали 25 % водным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , высушивали при 100 °С и прокаливали в атмосфере воздуха при 550 °С в течение 6 ч.

Высококремнеземный цеолит модифицировали металлами методами ионного обмена и пропитки, а также путем сухого механического смешивания с соответствующими азотнокислыми солями и наноразмерными порошками металлов, которые были получены газофазным способом. Расчетное содержание оксидов металлов в цеолитах составляло 0.5 и 1.0 мас. %. Средний размер частиц нанопорошков металлов равен 50 нм.

Методом ИК-спектроскопии определена степень кристалличности синтезированных цеолитов и их принадлежность к семейству

пентасил. ИК-спектры образцов получали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 5700 в таблечках с KBr (1.2 мг цеолита на 300 мг KBr) в области 2000–400 см<sup>-1</sup>.

Кислотные свойства цеолитных катализаторов исследовали методом термопрограммированной десорбции аммиака. С его помощью можно установить количество кислотных центров и их распределение по силе. Хроматографический вариант программированной термодесорбции заключается в том, что образец катализатора с предварительно адсорбированными на нем молекулами вещества-зонда (аммиака) нагревается со скоростью 10 °С/мин в токе гелия. Концентрация кислотных центров соответствует количеству десорбированного аммиака, а их сила – температурным максимумам на десорбционных пиках.

Каталитическую активность цеолитных катализаторов определяли в модельной реакции конверсии *n*-октана в интервале температур 280–360 °С, при атмосферном давлении и объемной скорости подачи сырья 1–6 ч<sup>-1</sup>

ТАБЛИЦА 1

Степень кристалличности  $\alpha$  высококремнеземных цеолитов

Силикатный модуль М	$\alpha$ , %
20	90
40	100
60	95
80	89
100	86
160	84
200	83

в установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора. Объем загружаемого в реактор катализатора составлял 4 см<sup>3</sup>, размер его гранул – 0.5–1.0 мм. Продолжительность эксперимента при каждой температуре процесса не превышала 1 ч, за это время показатели активности и селективности действия цеолитного катализатора не изменились. Состав продуктов превращения *n*-октана на цеолитных катализаторах анализировали методом газовой хроматографии.

ТАБЛИЦА 2

Кислотные характеристики цеолитов

Цеолиты (модули)	$T_{\text{макс}}$ формы, °С		Концентрация $C$ , мкмоль/г		
	$T_I$	$T_{II}$	$C_I$	$C_{II}$	$C_{\Sigma}$
ВКЦ (М20)	185	450	637	332	969
ВКЦ (М40)	180	420	477	282	759
ВКЦ (М60)	180	415	336	203	539
ВКЦ (М80)	180	415	278	199	477
ВКЦ (М100)	180	410	273	187	460
ВКЦ (М160)	175	405	184	93	277
ВКЦ (М200)	170	395	177	82	259
ВКЦ (М40) + 0.5 % NiO (СС)	175	420	430	239	669
ВКЦ (М40) + 1.0 % NiO (СС)	185	420	409	168	577
ВКЦ (М40) + 0.5 % NiO (ИО)	185	425	369	188	557
ВКЦ (М40) + 1.0 % NiO (ИО)	180	420	365	149	514
ВКЦ (М40) + 0.5 % NiO (пропитка)	185	425	421	156	577
ВКЦ (М40) + 1.0 % NiO (пропитка)	180	420	427	157	584
ВКЦ (М40) + 0.5 % Ni (НРП)	170	425	471	199	670
ВКЦ (М40) + 1.0 % Ni (НРП)	175	420	463	204	667
ВКЦ (М40) + 0.5 % Zr (НРП)	170	425	491	217	708
ВКЦ (М40) + 0.5 % Pt (НРП)	170	425	451	231	682

Примечания. 1.  $T_I$ ,  $T_{II}$  – температуры максимумов пиков для форм I и II. 2.  $C_I$ ,  $C_{II}$  и  $C_{\Sigma}$  – концентрации кислотных центров в формах I, II и суммарная соответственно. 3. СС – сухое смешение. 4. ИО – ионный обмен. 5. НРП – наноразмерный порошок.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным ИК-спектроскопии, все синтезированные образцы имеют набор полос поглощения, характерных для цеолитов со структурой типа ZSM-5. Степень кристалличности рассчитана как соотношение интенсивностей оптической плотности полос поглощения при 550 и 450  $\text{см}^{-1}$ . Для всей серии образцов характерна довольно высокая степень кристалличности. Так, для цеолита с силикатным модулем  $M = 20$  она составляет 90 %, а для цеолита с  $M = 40 - 100$  %. Далее, с ростом силикатного модуля цеолита до  $M = 200$  степень кристалличности снижается до 83 % (табл. 1).

В табл. 2 приведены кислотные характеристики цеолитов. Видно, что сила кислотных центров уменьшается с ростом  $M$  от 20 до 200, на что указывает смещение максимумов низкотемпературных пиков с 185 до 170  $^{\circ}\text{C}$  и высокотемпературных пиков с 450 до 395  $^{\circ}\text{C}$ . При этом суммарное количество кислотных центров уменьшается с 969 до 259  $\mu\text{моль/г}$ . Это связано с уменьшением в кристаллической решетке цеолитов количества катионов  $\text{Al}^{3+}$ , которые отвечают за образование льюисовских и бренстедовских кислотных центров.

В качестве основы для модифицирования выбран цеолит с силикатным модулем 40, для которого характерна максимальная степень кристалличности. При введении в его состав различными способами никеля, циркония и платины слабо уменьшается сила кислотных центров и более существенно – их концентрация. По-видимому, это связано с тем, что катионы металлов частично экранируют решеточные атомы алюминия цеолита, отвечающие за образование кислотных центров.

Никель и платина выбраны в качестве модифицирующих агентов как металлы, обладающие гидрирующими и дегидрирующими свойствами, а оксид циркония используется в качестве основы промышленных катализаторов изомеризации.

На рис. 1 показана зависимость степени конверсии  $n$ -октана на цеолитах с различным силикатным модулем и никельсодержащих катализаторах, приготовленных на основе цеолита с  $M = 40$ , от температуры процесса. Видно, что максимальное значение достигается в случае цеолита с  $M = 20$ , а с увеличе-

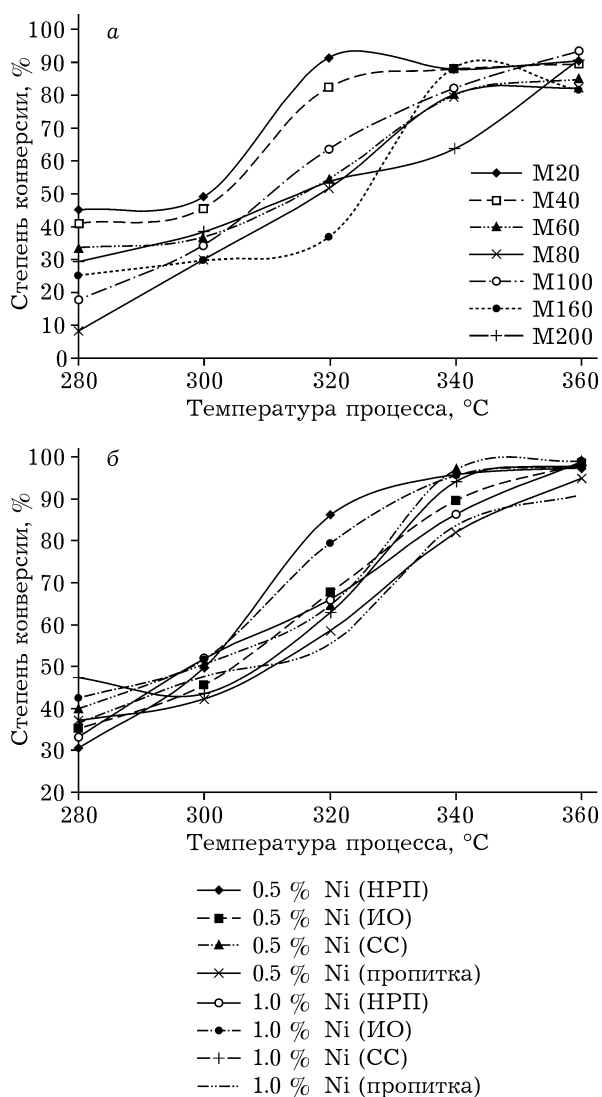


Рис. 1. Зависимость степени конверсии  $n$ -октана на цеолитах с различным силикатным модулем (а) и Ni-содержащем цеолите с модулем  $M = 40$  (б) от температуры процесса.

нием силикатного модуля степень конверсии  $n$ -октана снижается (см. рис. 1, а). Эти данные хорошо согласуются с кислотными характеристиками цеолитов (см. табл. 2). Повышенное содержание сильных кислотных центров, характерное для цеолитов с низким силикатным модулем, способствует интенсивному превращению  $n$ -октана.

В интервале температур 280–320  $^{\circ}\text{C}$  величина  $M$  оказывает существенное влияние на активность цеолита, о чем свидетельствуют различия в значениях степени превращения  $n$ -октана. Например, при 280  $^{\circ}\text{C}$  степень конверсии составляет 8 % для цеолита с  $M = 80$

и 45.2 % для цеолита с  $M = 20$ . Наиболее критично это проявляется при температуре процесса 320 °С и связано, по-видимому, с одновременным влиянием температуры процесса и кислотности цеолитов. При повышении температуры степень конверсии *n*-октана значительно возрастает для всех цеолитов, и при 360 °С различия в ее величине уже несущественны (см. рис. 1, а). Таким образом, при низких температурах процесса на величину конверсии *n*-октана заметно влияет состав цеолитного катализатора. С ростом температуры реакции все больший вклад в превращение исходного сырья вносит температурный фактор, а влияние активных центров цеолита слабеет.

Модифицирование никелем цеолита с  $M = 40$  приводит к тому, что степень конверсии *n*-октана может как повышаться, так и понижаться, в зависимости от его концентрации и способа введения (см. рис. 1, б). Так, при температуре 280 °С максимальную активность проявляет катализатор с содержанием никеля 1.0 %, полученный сухим смешением цеолита с солью никеля. Наименьшую активность демонстрирует образец цеолита, содержащий 0.5 % нанопорошка никеля (степень конверсии равна 30.6 %). С увеличением температуры процесса активность катализаторов изменяется. В области 300–340 °С образец с добавкой 0.5 % наноразмерного порошка (НРП) уже не уступает или даже превосходит все модифицированные катализаторы по активности в процессе конверсии *n*-октана. По сравнению с исходным цеолитом степень конверсии *n*-октана на данном катализаторе выросла на 4–8 %. Хотя кислотность образца с добавкой 0.5 % НРП никеля существенно меньше кислотности исходного цеолита с  $M = 40$ , в каталитическом процессе он проявляет большую активность. Вероятно, это связано с тем, что в катализаторе присутствует высокодисперсная фаза никеля, равномерно распределенная на поверхности цеолитного катализатора.

В табл. 3 приведены данные по влиянию температуры процесса на состав продуктов превращения *n*-октана на цеолите с  $M = 40$ . Газообразные продукты реакции представлены алканами  $C_1$ – $C_4$ , среди которых преобладают пропан, *n*-бутан и изобутан. С увеличением температуры процесса углеводо-

ТАБЛИЦА 3

Влияние температуры процесса на состав продуктов превращения *n*-октана на цеолите с силикатным модулем  $M = 40$  (объемная скорость 2 ч<sup>-1</sup>), мас. %

Продукты	Температура процесса, °С				
	280	300	320	340	360
Газообразные:					
алканы $C_1$ – $C_4$	88.1	87.8	85.0	84.3	86.2
алкены $C_2$ – $C_4$	0.7	0.8	0.4	0.3	0.3
<i>n</i> -алканы $C_{5+}$	6.1	6.3	7.4	6.7	5.4
изоалканы $C_{5+}$	5.1	5.1	7.2	8.7	8.1
Жидкие:					
<i>n</i> -алканы $C_{3+}$ :	76.0	63.7	42.3	29.5	19.2
$C_3$	0.4	0.3	0.9	0.5	0.5
$C_4$	3.5	1.7	6.0	4.0	2.5
$C_5$	7.9	4.1	8.5	7.8	3.3
$C_6$	3.4	1.9	6.8	4.0	1.8
$C_7$	1.9	1.2	2.4	1.1	0.4
$C_8$	58.9	54.5	17.7	12.1	10.7
изоалканы $C_{4+}$ :	17.1	20.9	24.1	23.0	15.8
$C_4$	1.8	2.8	3.0	1.9	1.5
$C_5$	5.0	5.3	5.8	6.5	4.2
$C_6$	5.2	6.3	7.7	7.4	4.6
$C_7$	3.0	4.1	4.6	4.0	2.6
$C_8$	2.1	2.4	2.7	2.5	1.2
$C_9$	–	–	0.3	0.3	1.0
$C_{12}$	–	–	–	0.4	0.7
Арены	2.6	9.7	26.4	43.3	62.3
Циклоалканы $C_{5+}$	1.3	2.8	3.6	3.4	2.4
Олефины $C_{5+}$	3.0	2.9	3.6	0.8	0.3

родный состав образующейся газовой фазы изменяется незначительно.

В составе катализата, полученного при 280 °С, преобладают *n*-алканы (76.0 %), из которых 58.9 % приходится на непревращенный *n*-октан. Из нормальных алканов присутствуют углеводороды с числом атомов углерода от 3 до 8, которые в катализатах, полученных при разных температурах процесса, распределяются так:  $C_3 < C_7 < C_4 \approx C_6 < C_5$ . С повышением температуры реакции выход нормальных алканов значительно снижается в результате интенсивного превращения *n*-октана. Так, при 360 °С суммарное содержание *n*-алканов составляет 19.2 %, из которых 10.7 % приходится на *n*-октан, т. е. при этой температуре его степень конверсии достигает 89.3 % (см. рис. 1, а).

С ростом температуры процесса выход изоалканов проходит через максимум при 320 °С. При 280 °С образуются изоалканы состава  $C_4$ – $C_8$ , при 320 °С их состав расширяется до  $C_9$ , а дальнейшее повышение температуры приводит к образованию алканов изостроения до  $C_{12}$ . Следует отметить, что изоалканы с числом атомов углерода в молекулах 10 и 11 в полученных жидких продуктах не обнаружены. Наибольшее количество изомерных структур, независимо от температуры процесса, приходится на молекулы, содержащие шесть атомов углерода, затем по убыванию идут  $C_5$ ,  $C_7$ ,  $C_8$  и  $C_4$ .

Повышение температуры процесса приводит к увеличению суммарного выхода углеводородов изостроения от 17.1 % при 280 °С до 24.1 % при 320 °С. Далее их концентрация снижается до 23.1 и 15.8 % при температурах 340 и 360 °С соответственно. Выход индивидуальных изоалканов имеет практически ту же зависимость от температуры процесса, что и суммарный выход: максимальное количество изоалканов  $C_4$ ,  $C_6$ ,  $C_7$  и  $C_8$  получено также при температуре 320 °С, и лишь при 340 °С образуется наибольшее число изоалканов  $C_5$ . Чем выше температура процесса, тем больше доля углеводородов изостроения с числом атомов углерода 9 и 12.

Температура процесса существенно влияет на образование ароматических углеводородов. С ростом температуры от 280 до 360 °С их концентрация в жидком продукте возрастает с 2.6 до 62.3 %. Ароматические углеводороды представлены преимущественно бензолом, толуолом, ксилолами и алкилзамещенными бензолами.

В процессе превращения *n*-октана образуется незначительное количество нафтенов и олефинов, выход которых проходит через максимум при температуре реакции 320 °С. При 280 °С образуются нафтены с числом атомов углерода 6 и 7, а с повышением температуры их состав расширяется до углеводородов  $C_{10}$ . Образующиеся в процессе конверсии *n*-октана олефины представлены углеводородами  $C_5$ – $C_8$ .

На исходных цеолитах с различным силикатным модулем и модифицированных никелем образцах формируются близкие по составу продукты. В зависимости от температуры процесса наблюдаются следующие закономерности в изменении состава продуктов

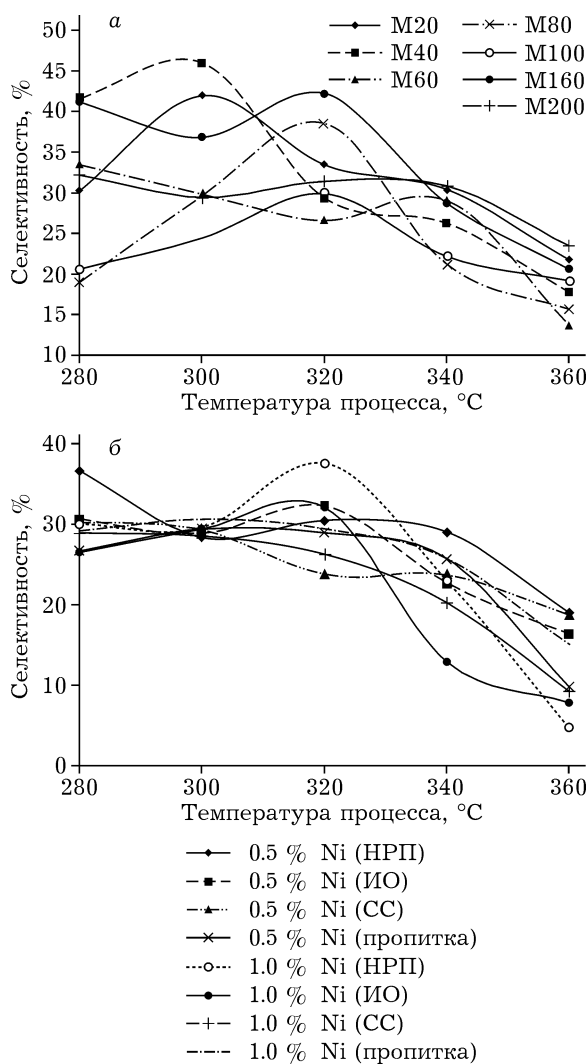


Рис. 2. Зависимость селективности образования изоалканов на цеолитах с различным силикатным модулем (а) и Ni-содержащих цеолитах с модулем  $M = 40$  (б) от температуры процесса.

превращения *n*-октана: при температурах реакции 280–320 °С основное направление превращения *n*-октана – его изомеризация, наряду с ней протекают побочные реакции крекинга и диспропорционирования. При температурах процесса 280 и 300 °С в полученных катализатах содержится до 70 % *n*-октана, до 20 % изоалканов и до 10 % ароматических углеводородов, далее растет доля ароматических углеводородов, а выход изоалканов проходит через максимум при 300–320 °С. Максимальная селективность образования изоалканов достигается при температуре 300 °С на цеолите с силикатным модулем  $M = 40$  и составляет 46.0 % (рис. 2, а). С рос-

том температуры процесса влияние величины *M* на селективность образования изоалканов слабеет, и при 360 °С оно практически утрачивается.

Высококремнеземный цеолит с модулем 40, проявивший наибольшую изомеризующую способность в процессе конверсии *n*-октана, модифицировали никелем различными методами. Максимальная селективность образования изоалканов наблюдается при температуре 280 °С (36.7 %) для образца ВКЦ, содержащего 0.5 % НРП никеля, и при 320 °С (37.5 %) для цеолита, содержащего 1.0 % НРП никеля (см. рис. 2, б). Цеолиты с добавкой НРП Ni по селективности образования изоалканов несколько уступают исходному цеолиту с модулем 40, но в их присутствии образуется на 5–20 % больше жидкого продукта.

На рис. 3 показано влияние температуры процесса и объемной скорости подачи сырья на степень конверсии *n*-октана и селектив-

ность образования изоалканов в присутствии цеолита, содержащего 0.5 % НРП никеля. С увеличением объемной скорости подачи сырья снижается степень конверсии *n*-октана, поскольку время контакта сырья с катализатором сокращается. При 280 °С влияние объемной скорости подачи сырья на степень конверсии *n*-октана наиболее выражено: при 1 ч<sup>-1</sup> степень конверсии *n*-октана составляет 69.8 %, а при 6 ч<sup>-1</sup> – лишь 18.5 %. Для всех объемных скоростей подачи сырья характерно увеличение конверсии *n*-октана с повышением температуры реакции, за исключением объемной скорости 1 ч<sup>-1</sup> и температур 280 и 300 °С. В этом случае более высокая степень конверсии *n*-октана при 280 °С обусловлена, по-видимому, относительно продолжительным временем контакта исходного сырья с активными центрами свежего катализатора и ростом скорости его дезактивации. На это указывает уменьшение степени конверсии *n*-октана при температуре 300 °С. С дальнейшим ростом температуры процесса влияние времени контакта сырья с катализатором и его кислотности на величину конверсии ослабевает. При 360 °С только при максимальной объемной скорости степень конверсии *n*-октана составляет 73 %. Для остальных значений объемной скорости эта величина практически одинаковая (~97 %), т. е. решающую роль в этом случае играет температура процесса (см. рис. 3, а).

В отличие от конверсии, зависимости селективности образования изоалканов от объемной скорости подачи сырья носят сложный характер (см. рис. 3, б). Так, при 280 °С для объемной скорости 6 ч<sup>-1</sup> селективность образования изоалканов минимальная (27.6 %), а при 360 °С – максимальная (24.1 %). Наибольшая селективность образования изоалканов достигается при температуре 280 °С и 2 ч<sup>-1</sup> (36.7 %), при 300 °С и 1 ч<sup>-1</sup> (34.4 %). Однако при объемной скорости 1 ч<sup>-1</sup> с ростом температуры реакции резко снижается селективность образования изоалканов за счет интенсификации реакций крекинга и ароматизации. Наименьшее влияние на селективность образования изоалканов температура процесса оказывает при объемной скорости подачи *n*-октана 4 ч<sup>-1</sup>, поскольку повышение температуры процесса в этом случае “компенсирует”

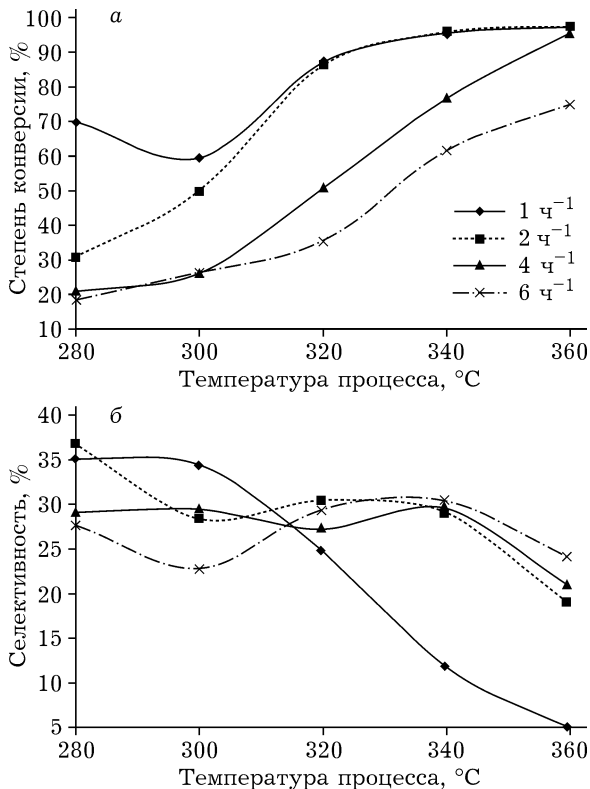


Рис. 3. Зависимости степени конверсии *n*-октана (а) и селективности образования изоалканов (б) на цеолите с силикатным модулем *M* = 40, содержащем 0.5 % НРП никеля, от температуры процесса и объемной скорости подачи сырья.

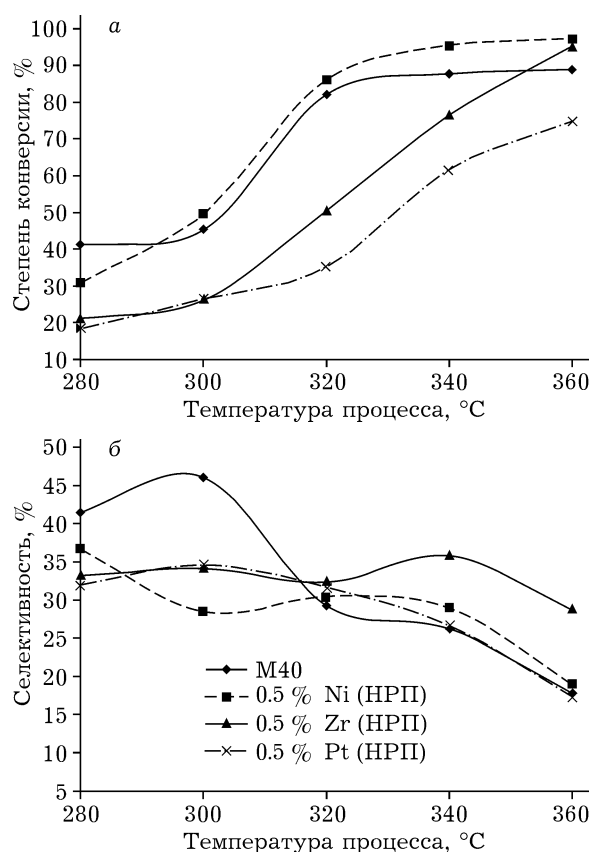


Рис. 4. Зависимости степени конверсии *n*-октана (а) и селективности образования изоалканов (б) на цеолите с силикатным модулем  $M = 40$ , модифицированном различными металлами, от температуры процесса.

возросшую нагрузку на катализатор. Выход газообразных продуктов и ароматических углеводородов возрастает с уменьшением объемной скорости подачи *n*-октана. При температуре реакции выше 340 °C селективность образования изоалканов сильно снижается для всех значений объемной скорости подачи *n*-октана из-за резкого увеличения степени его превращения.

Высококремнеземный цеолит с силикатным модулем  $M = 40$  подвергался модифицированию нанопорошками никеля, платины и циркония. На рис. 4 показаны зависимости степени конверсии *n*-октана и селективности образования изоалканов от природы модифицирующего металла. Видно, что минимальная степень конверсии характерна для цеолита, содержащего 0.5 % НРП платины, а максимальная – для никельсодержащего цеолита (см. рис. 4, а). Наибольшая селективность образования углеводородов изостроения в интервале тем-

ператур 280–300 °C отмечена для исходного цеолита, а при 320 °C и выше она меньше по сравнению с модифицированными образцами. Последние при температурах 280–320 °C характеризуются близкой селективностью образования изоалканов, а при  $T > 320$  °C максимальную селективность образования изоалканов демонстрирует Zr-содержащий цеолит (см. рис. 4, б).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С ростом силикатного модуля высококремнеземного цеолита и при модифицировании цеолита металлами снижаются сила и концентрация его кислотных центров вследствие уменьшения количества атомов алюминия в кристаллической решетке и частичного их экранирования.

Наибольшую активность в процессе изомеризации *n*-октана демонстрируют цеолиты с силикатными модулями 20 и 40, характеризующиеся максимальной кислотностью. Повышение температуры процесса от 280 до 320 °C приводит к увеличению суммарного выхода углеводородов изостроения, а при дальнейшем росте температуры их концентрация снижается за счет интенсификации реакций крекинга и ароматизации. Максимальное количество изоалканов  $C_4$ ,  $C_6$ ,  $C_7$  и  $C_8$  образуется при температуре 320 °C, а изоалканов  $C_5$  – при 340 °C. С повышением температуры процесса доля углеводородов изостроения с числом атомов углерода 9 и 12 в катализате незначительно возрастает.

На модифицированных образцах селективность образования изоалканов при температурах процесса 280–320 °C меньше по сравнению с исходным цеолитом. В области более высоких температур она растет благодаря усилению роли металлических активных центров металлосодержащих цеолитов, которые проявляют дегидрирующие и гидрирующие функции. Наибольшая селективность образования изоалканов наблюдается для образцов с добавкой наноразмерных порошков металлов. По-видимому, это связано с более равномерным распределением высокодисперсных частиц металлов-модификаторов на поверхности цеолита.



Определены оптимальные условия процесса изомеризации *n*-октана на цеолитсодержащих катализаторах: температура реакции 300–340 °С, объемная скорость подачи сырья 2 ч<sup>-1</sup>.

Полученные данные могут быть использованы для детализации механизма изомеризации нормальных алканов, входящих в состав прямогонных бензиновых фракций, в присутствии цеолитных катализаторов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Степанов В. Г., Пословина Л. П., Малоземов Ю. В., Малышева Л. В., Ионе К. Г. // Нефтехимия. 2002. Т. 42, № 6. С. 441–450.
- 2 Агабеков В. Е., Сеньков Г. М. // Катализ в пром-сти. 2006. № 5. С. 31–41.
- 3 Быховский М. Я., Удалова О. В., Шибанова М. Д., Шашкин Д. П., Корчак В. Н. // Технологии нефти и газа. 2013. № 1. С. 44–48.
- 4 Барбашин Я. Е., Рябов Ю. В., Восмериков А. В., Величина Л. М., Коробицына Л. Л., Ерофеев В. И. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1998. № 8. С. 17–21.
- 5 Лapidус А. Л., Ментюков Д. А., Дергачев А. А., Мишин И. В., Силакова А. А. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 6. С. 42–47.
- 6 Васина Т. В., Маслбойщикова О. В., Хелковская-Сергеева Е. Г., Кустов Л. М., Хужвичка И., Зойтен П. // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. № 11. С. 1866–1869.
- 7 Лопаткин С. В., Степанов В. Г., Ионе К. Г. // Химия и технология топлив и масел. 2003. № 6. С. 32–38.
- 8 Ботавина М. А. Кинетика и механизм превращений углеводородов C<sub>5</sub>–C<sub>7</sub> на модифицированном медью и платиной цеолите ZSM-5: Дис. ... канд. хим. наук. М., 2002. 115 с.