

УДК 542.973: 547.532:665.738:66.095.21.094.25

DOI: 10.15372/KhUR20160110

## Платиновые катализаторы на основе цеолитов и модифицированного оксида алюминия в процессе совместной гидроизомеризации гептана и бензола

Е. Д. ФЕДОРОВА, М. О. КАЗАКОВ, Е. А. БУЛУЧЕВСКИЙ, А. В. ЛАВРЕНОВ

*Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)**E-mail: jane@ihcp.ru*

### Аннотация

Представлены результаты испытаний платиносодержащих катализаторов на носителях  $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{ZrO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{WO}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также смешанных с оксидом алюминия цеолитах типа Y, бета и морденит в интервале температур 200–375 °С. Показано, что при температурах 275–300 °С цеолитсодержащие катализаторы обеспечивают максимальный выход метилциклопентана – на уровне 14 мас. %. При более высоких температурах на цеолитных катализаторах усиливается вклад побочных реакций раскрытия цикла и гидрокрекинга. Среди анион-модифицированных систем наибольшую селективность демонстрирует образец Pt/ $\text{WO}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ : максимальный выход целевых метилциклопентана и изогептанов в продуктовой смеси составляет 16.2 и 57 мас. % соответственно. При этом обеспечивается практически полное удаление бензола, а степень превращения гептана составляет 80.6 %.

**Ключевые слова:** бензол, гидроизомеризация, анион-модифицированный оксид алюминия, цеолиты

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время приоритетной задачей для отечественных нефтеперерабатывающих заводов является переход на выпуск высокооктановых моторных топлив класса Евро-5 [1], в которых суммарное содержание ароматических углеводородов должно быть снижено до 35 об. %, а содержание токсичного бензола не должно превышать 1 об. % [2, 3]. Наибольший вклад в содержание бензола и других ароматических углеводородов в товарных бензинах вносит бензин риформинга, поэтому необходимо не только создавать альтернативные способы получения высокооктано-

вых и неароматических компонентов бензинов (за счет процессов изомеризации и алкилирования), но и модернизировать сам процесс риформинга с выделением и вовлечением в дополнительную переработку именно бензолсодержащих фракций риформата. К известным технологиям по снижению содержания бензола в таких фракциях риформата относятся процессы, направленные на алкилирование катализата риформинга легкими олефинами [4–11] или его гидрирование [12–17]. Некаталитический способ удаления бензола из бензолсодержащих бензиновых фракций риформата основан на его экстрактивном выделении в чистом виде и дальнейшем использовании для различных нефтехимических целей [18–21]. Для снижения содержания бензола в риформатах перспективен процесс гидроизомеризации бензолсодержащей фракции риформата, в ходе которого последовательно протекают реакции

\* Материалы V Семинара памяти профессора Ю. И. Ермакова “Молекулярный дизайн катализаторов для процессов переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям”, 5–9 июля 2015 г., Республика Алтай

гидрирования бензола и изомеризации образующегося циклогексана (ЦГ) в высокооктановый и экологически чистый метилциклопентан (МЦП). Помимо удаления бензола процесс гидроизомеризации позволяет сохранить или даже повысить октановое число полученного товарного бензина за счет изомеризации присутствующих в сырье линейных алканов [20, 22, 23].

Из этого следует, что катализатор гидроизомеризации должен обладать бифункциональными свойствами. Обзор литературы по данной теме показал, что в качестве гидрирующего компонента традиционно применяют платину или палладий, а кислотную функцию выполняют цеолиты [23–27], гетерополикислоты [28, 29] или анион-модифицированный диоксид циркония [30–33].

Процесс гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций пока не имеет промышленного внедрения, как за рубежом, так и в России. Однако известен ряд патентов, в которых описаны способы синтеза бифункциональных катализаторов гидроизомеризации и способы проведения данного процесса на модельных смесях типа бензол – гептан или бензол – гексан, а также на реальной бензолсодержащей бензиновой фракции риформата, выкипающей вплоть до 85 °С (н. к. – 85 °С). Среди первых отечественных разработок в данной области известен процесс РИГИЗ (УГНТУ) [34], где фракцию риформата с н. к. – 85 °С превращают на алюмоплатиновом катализаторе при температурах выше 300 °С. Позже компания ОЛКАТ [35] предложила процесс ДЕБОЛК, который предполагает селективную гидроизомеризацию бензола легкой части риформата (фракция н. к. – 85 °С) до МЦП на запатентованном [24] катализаторе К-150Б. Катализатор содержит 0.3 мас. % платины, примерно 25 мас. % цеолита типа морденит с силикатным модулем 20–30, оксид алюминия и модифицирующие добавки. Предпочтительный диапазон температур, при которых этот катализатор активно ведет процесс гидроизомеризации, составляет 220–270 °С [24, 35]. Сотрудниками ИППУ СО РАН в 2008 г. был запатентован [31] процесс получения высокооктанового и экологического бензина, получивший название “Пентаформинг”. Одна из важных стадий процесса – гидроизомеризация бензолсодержащей фрак-

ции риформата (н. к. – 85 °С) на Pt-цирконоалюмосульфатном катализаторе с содержанием платины 0.3 мас. %. Носитель имеет следующий состав, мас. %:  $\text{SO}_4^{2-}$  3.1,  $\text{ZrO}_2$  29.1,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  67.8. Оптимальная температура проведения процесса гидроизомеризации на данном типе катализатора варьирует от 150 до 300 °С и зависит от условий эксперимента [31, 32]. Одной из перспективных разработок последних лет [36] можно считать технологию PRIS (ООО “РРТ”, Сколково), где совмещаются процессы гидроизомеризации бензола и изомеризации алканов в колонне реакционно-ректификационного типа. По мнению ее авторов, в качестве катализаторов блока гидроизомеризации предпочтительно использовать системы, в которых носителем служит синтетический и/или природный морденит в смеси с оксидом алюминия, модифицированным галогенами Cl и/или F, а в роли металлов выступают Pt, Pd, Ni. Температура в блоке гидроизомеризации изменяется преимущественно в диапазоне 220–280 °С. Таким образом, платиносодержащие катализаторы на основе цеолитов и  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  перспективны для проведения среднетемпературной гидроизомеризации (200–300 °С) бензолсодержащего сырья.

В лабораторных условиях нами впервые обнаружено [37, 38], что платиновые катализаторы на основе  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , содержащие 27.5 мас. % оксида бора и 25.9 мас. % оксида вольфрама, обеспечивают эффективную гидроизомеризацию смеси гептана с бензолом при повышенных температурах (300–350 °С). Это благоприятно сказывается как на выходе целевого МЦП, так и на соотношении МЦП/ЦГ.

Цель данной работы – исследование эффективности платиновых катализаторов, полученных на основе анион-модифицированных алюмооксидных систем типа  $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  и цеолитов типа Y, бета, морденит, в процессе совместной гидроизомеризации модельной смеси гептан – бензол на одной установке в идентичных условиях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза всех носителей использовали псевдобемит промышленного производства

ТАБЛИЦА 1

Характеристики цеолитов

Цеолиты	Торговая марка	Молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Катионная форма	Содержание $\text{Na}_2\text{O}$ , мас. %	$S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$
Y	CBV-712	12	Аммиак	0.05	730
Y	CBV-720	30	Водород	0.03	780
Beta	CBV-811TL	36	Водород	0.05	725
Mordenite	CBV-21A	20	Аммиак	0.08	500

с влажностью 78 мас. % (ЗАО “Промышленные катализаторы”, Рязань), полученный методом переосаждения.

Приготовление всех цеолитсодержащих систем и анион-модифицированных носителей типа  $\text{V}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{WO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  осуществляли по единой методике, основанной на использовании кислотного модификатора в твердом агрегатном состоянии, без предварительного растворения, что существенно снижало трудоемкость процесса. Так, предварительно обработанный 65 % раствором азотной кислоты псевдобемит смешивали с соответствующим кислотным модификатором, в качестве которого использовали кристаллическую ортоборную кислоту, соль  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  фирмы Sigma-Aldrich, а также цеолиты типа Y, Beta и Mordenite компании Zeolyst International (табл. 1). Далее полученную смесь упаривали на водяной бане, сушили при 120 °С и прокаливали в муфельной печи. Для каждого носителя выбраны температуры прокаливания, близкие к указанным для подобного типа систем в патентной и/или научно-технической литературе. Так, образцы  $\text{V}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{WO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  прокаливали при 600 [37, 39] и 750 °С [38, 40] соответственно. Цеолитсодержащие системы в течение 16 ч подвергали термообработке при 550 °С, согласно [24].

Содержание оксидов бора и вольфрама в приготовленных носителях  $\text{V}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{WO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  составляло 27.5 и 25.9 мас. % соответственно. Ранее [37, 38] катализаторы с таким содержанием модифицирующих добавок оказались наиболее эффективными в процессе гидроизомеризации смеси гептан-бензол. Во всех цеолитсодержащих системах содержание каждого из цеолитов (см. табл. 1) составляло 25 мас. %, как и в патенте [24].

В отличие от методики приготовления цеолитсодержащих систем и систем  $\text{V}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{WO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ , способ синтеза носителя  $\text{SO}_4^{2-}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  более трудоемкий. Так, гидрат диоксида циркония, полученный осаждением из раствора нитрата циркониила раствором аммиака, сначала обрабатывали 16 % раствором серной кислоты, а затем смешивали с псевдобемитом. Полученную смесь сушили при 120 °С и далее прокаливали в муфельной печи при 650 °С. Более подробно эта методика описана в работе [32]. Приготовленный таким образом носитель содержит 3.1 мас. %  $\text{SO}_4^{2-}$ , 29.1 мас. %  $\text{ZrO}_2$  и 67.8 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Бифункциональные катализаторы гидроизомеризации получали пропиткой фракции носителей с размером частиц 0.2–0.5 мм раствором  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  по влагоемкости. Содержание платины во всех приготовленных катализаторах после их сушки при 120 °С и прокаливания при соответствующей температуре составляло 0.3 мас. %. Прокаливание цирконо-алюмосульфатного катализатора проводили при 400 °С [32], остальные каталитические системы – при температуре 500 °С.

Полученные платиновые катализаторы далее в работе обозначены следующим образом:

1) BA и WA – катализаторы  $\text{Pt}/\text{V}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pt}/\text{WO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  соответственно;

2) SZA – катализатор  $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}-\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

3) NY и NY – катализаторы  $\text{Pt}/\text{NH}_4\text{Y}-\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pt}/\text{HY}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , где в качестве кислотного модификатора использовали цеолит Y в аммиачной и водородной катионной формах соответственно;

4) Beta – катализатор  $\text{Pt}/\text{Beta}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , где в качестве кислотного модификатора использовали цеолит бета;

5) MOR – катализатор Pt/MOR-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, кислотный модификатор – морденит.

Исследование каталитических свойств синтезированных систем в процессе гидроизомеризации проводили в условиях проточного реактора с неподвижным слоем катализатора. Процесс осуществляли при давлении 1.5 МПа, массовой скорости подачи сырья 3.0 ч<sup>-1</sup>, соотношении водород/сырье, равном 5. В качестве сырья использовали модельную смесь, содержащую примерно 20 мас. % бензола и 80 мас. % гептана с незначительными примесями других углеводородов C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>.

Температуры проведения процесса гидроизомеризации и восстановления выбранных нами катализаторов подбирались индивидуально под каждый тип каталитической системы, с учетом литературных данных.

Так, катализаторы Pt/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt/WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> восстанавливали в токе водорода при 400 °С и далее исследовали в интервале температур 300–375 °С [37, 38]. Для цеолитсодержащих систем процесс гидроизомеризации осуществляли при температурах 250–325 °С, при этом температура восстановления катализаторов составляла 350 °С [23–27, 35, 36]. Условия восстановления (300 °С) и температурный диапазон реакции (200–300 °С) для образца Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> заимствованы из работ [31, 32].

Составы продуктов анализировали в режиме on line с использованием газового хроматографа “Хромос ГХ-1000”, снабженного капиллярной колонкой Restek RTX-1 PONA (длина 100 м, диаметр 0.25 мм) и пламенно-ионизационным детектором.

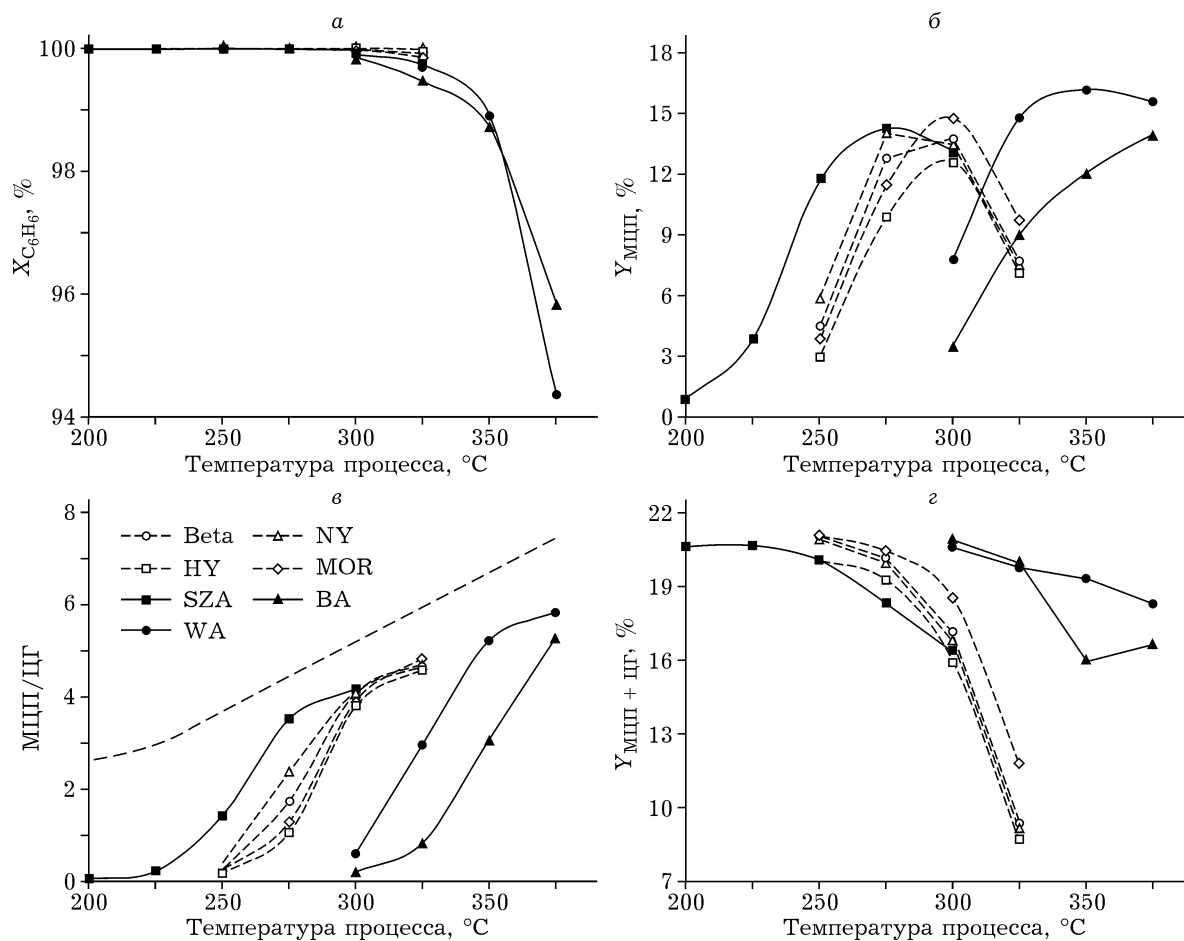


Рис. 1. Зависимость показателей процесса гидроизомеризации от температуры на цеолитсодержащих и модифицированных алюмооксидных системах: а – степень превращения бензола  $X_{C_6H_6}$ ; б – массовый выход целевого продукта МЦП ( $Y_{MIP}$ ); в – соотношение МЦП/ЦГ (штриховая линия соответствует равновесному соотношению МЦП/ЦГ в области температур 200–375 °С [41]); г – суммарный массовый выход МЦП и ЦГ ( $Y_{MIP + CP}$ ).

При расчете показателей процесса гидроизомеризации, таких как степень превращения бензола и гептана ( $X$ ) и выход газообразных и жидких продуктов реакции ( $Y$ ), учитывали количество поглощенного в процессе водорода. Формулы расчета приведены в статье [38].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Превращение бензола

На рис. 1, *a* видно, что для катализатора SZA и всех цеолитсодержащих систем, испытанных в наиболее термодинамически благоприятном для гидрирования бензола диапазоне температур (до 300 °C), наблюдается полное удаление бензола. Для каталитических систем Pt/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt/WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обеспечивающих превращение бензола в МЦП при более высоких температурах, с увеличением температуры реакции от 300 до 375 °C степень превращения бензола снижается со 100 до 94–96 %. По-видимому, это связано с термодинамическими ограничениями превращения бензола в ЦГ.

Основные продукты превращения бензола в процессе гидроизомеризации – ЦГ и МЦП, причем, чем больше соотношение МЦП/ЦГ, тем эффективнее катализатор. Согласно данным рис. 1, *б*, зависимость выхода МЦП от температуры процесса для цеолитсодержащих систем и для образца SZA носит ярко выраженный экстремальный характер. Максимальный выход МЦП для катализаторов NY, Beta, MOR (12.6, 13.8 и 14.8 мас. % соответственно) наблюдается при 300 °C, для систем NY и SZA он соответствует более низкой температуре процесса – 275 °C (14.1 и 14.3 мас. % соответственно). Для боратсодержащего образца выход МЦП изменяется пропорционально повышению температуры процесса. Так, с ростом температуры процесса от 300 до 375 °C выход МЦП в продуктах реакции на катализаторе VA монотонно увеличивается с 3.5 до 14 мас. %. Вольфраматсодержащий образец в интервале температур 325–375 °C наиболее эффективен из всех исследуемых систем в качестве катализатора превращения бензола в МЦП, так как обеспечивает максимальные выходы целевого МЦП – на уровне 14.8–16.2 мас. %.

На рис. 1, *в*, *г* видно, что соотношение МЦП/ЦГ для всех исследуемых катализаторов не достигает равновесных значений [41] ни при одной из температур реакции из-за побочных реакций раскрытия циклов нафтенов C<sub>6</sub>. Так, на цеолитсодержащих катализаторах с ростом температуры гидроизомеризации от 275 до 325 °C практически вдвое снижается сумма нафтенов C<sub>6</sub>. Менее заметно суммарный выход МЦП и ЦГ изменяется с ростом температуры реакции на анион-модифицированных алюмооксидных системах. Минимальные выходы нафтенов C<sub>6</sub> для катализаторов SZA, VA и WA находятся на уровне 16–18 мас. %, что незначительно отличается от исходного (21 мас. %). Наибольшее отношение МЦП/ЦГ, равное 5.2, наблюдается в случае вольфраматсодержащего катализатора, при сохранении степени превращения бензола на уровне 99 % и высокого выхода МЦП.

Известно, что способность эффективно проводить изомеризацию ЦГ в МЦП существенно зависит от количества и типа кислотных центров в катализаторе. В работе [42] определено общее содержание и природа кислотных центров для катализатора SZA методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО и пиридина. Установлено, что этот катализатор содержит значительное количество слабых и средних по силе льюисовских кислотных центров (ЛКЦ). Количество зафиксированных брэнстедовских центров (БКЦ) составляет всего 2.8% от общего количества (суммы БКЦ и ЛКЦ) на поверхности образца. Вероятно, полное удаление бензола и превращение его в МЦП с выходом 11.8 мас. % при низкой температуре (250 °C) обусловлено именно преобладанием на поверхности катализатора SZA ЛКЦ различной силы.

Цеолитсодержащие системы при температуре реакции 250 °C недостаточно активно осуществляют превращение бензола в МЦП, так как его выход в продуктах реакции не превышает 3–6 мас. %. Максимальный выход МЦП (12.5–15 мас. %) наблюдается в случае цеолитсодержащих катализаторов при более высоких температурах – 275–300 °C. Способность цеолитных катализаторов более эффективно проводить изомеризацию ЦГ в МЦП при повышенных по сравнению с SZA температурах можно связать с их кислотностью. По данным [43, 44],

для цеолитов типа Y и морденит (см. табл. 1, торговые марки CBV-712 и CBV-21A соответственно) характерно наличие БКЦ и ЛКЦ разной силы. При этом суммарное содержание в них слабых и средних по силе БКЦ выше по сравнению с сопоставимыми по силе ЛКЦ.

На алюмоборатных и алюмовольфраматных системах, где, согласно данным [37], ЛКЦ не обнаружены, максимальные выходы МЦП (на уровне 14,5–16 мас. %) удается достичь при высоких температурах (325–350 °С). Этот эффект можно связать с наличием на поверхности этих катализаторов преимущественно БКЦ разной силы [40].

Очевидное преимущество систем ВА и WA состоит в том, что находящиеся на их поверхности менее сильные БКЦ позволяют селективнее превращать бензол в МЦП в жестких,

но более благоприятных для его образования условиях.

### Превращение гептана

Эффективность катализатора гидроизомеризации также оценивалась и по способности проводить селективную изомеризацию присутствующего в сырье гептана с минимальным выходом побочных продуктов его гидрокрекинга. На рис. 2 показано влияние температуры процесса на полноту и селективность превращения гептана в разветвленные ди- и монозамещенные углеводороды. Видно, что для всех каталитических систем степень превращения гептана растет пропорционально повышению температуры. В интервале температур от 200 до 325 °С степень превраще-

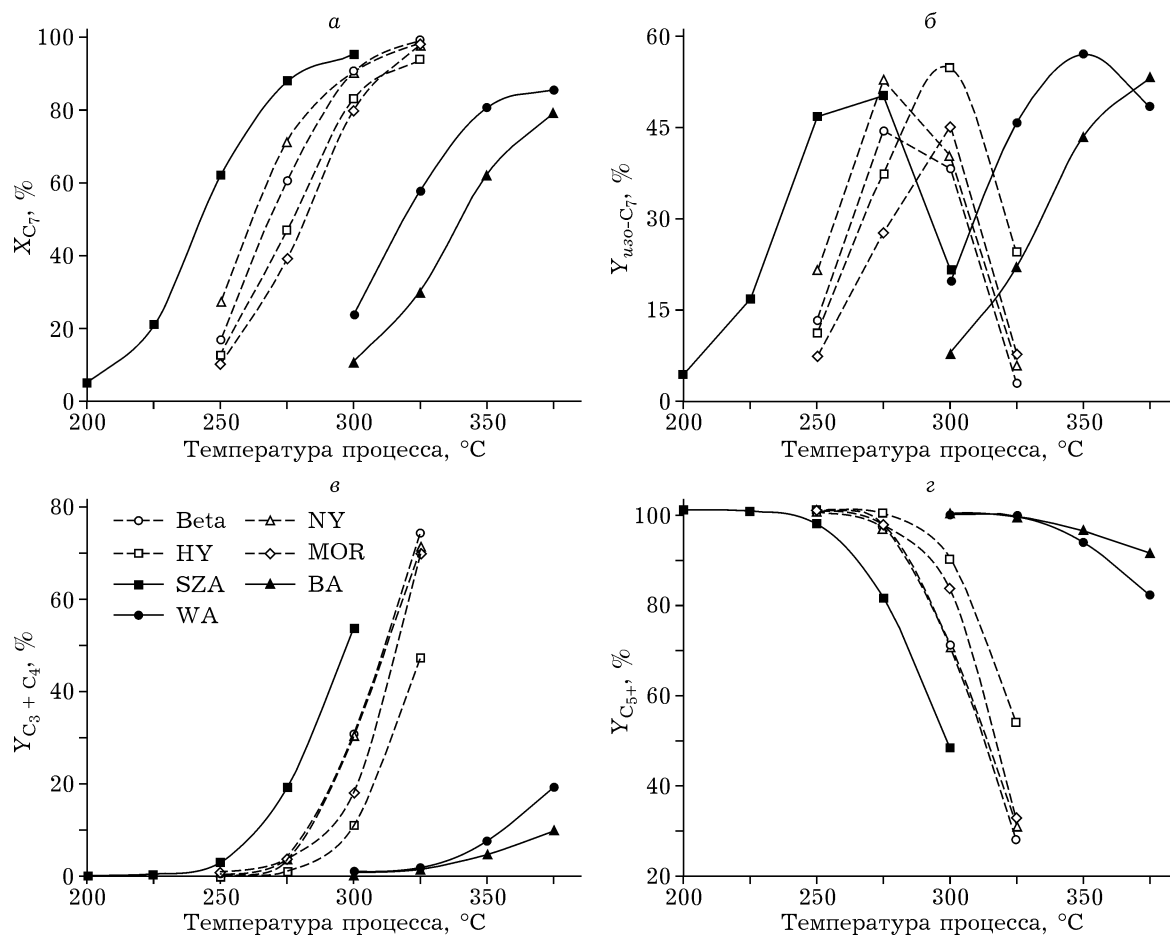


Рис. 2. Зависимость показателей процесса гидроизомеризации от температуры на цеолитсодержащих и модифицированных алюмооксидных системах: а – степень превращения гептана  $X_{C_7}$ ; б – массовый выход целевых изогептанов  $Y_{\text{изо-C}_7}$ ; в – суммарный массовый выход газов  $C_3-C_4$  ( $Y_{C_3+C_4}$ ); г – массовый выход жидких углеводородов  $C_{5+}$  ( $Y_{C_{5+}}$ ).

ТАБЛИЦА 2

Состав продуктов гидроизомеризации на катализаторе Pt/WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, мас. %

Углеводороды	Жидкие продукты					Газы	
	n-Алканы	Изоалканы	АЦП	АЦГ	Арены	C <sub>1</sub> + C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> + C <sub>4</sub>
C <sub>5</sub>	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0		
C <sub>6</sub>	0.5	1.2	15.9	3.0	0.2	0.2	7.4
C <sub>7</sub>	14.4	56.0	0.3	0.2	0.0		
C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0		
Всего	15.1	57.5	16.3	3.3	0.2	0.2	7.4

Примечание. АЦП – алкилциклопентаны, АЦГ – алкилциклогексаны.

ния гептана для SZA и цеолитов возрастает с 5–30 до 90–100 %, для катализаторов BA и WA – от 10–30 до 80–86 % при 300–375 °С.

Зависимости выхода изогептанов с повышением температуры процесса имеют схожие тенденции с выходами МЦП. Так, максимальные выходы изогептанов на катализаторе SZA (50.3 мас. %) и цеолитсодержащих образцах типа Beta (44.6 мас. %) и NY (53 мас. %) наблюдаются при 275 °С, а на цеолитах типа MOR (45.1 мас. %) и NY (55 мас. %) – при 300 °С. Однако уже при температурах 275–300 °С на этих катализаторах, помимо целевой изомеризации гептана (см. рис. 2, в), активно протекает его гидрокрекинг с образованием углеводородных газов C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>. Для сульфатсодержащего катализатора с ростом температуры от 275 до 300 °С выход побочных продуктов гидрокрекинга возрастает с 19 до 53.7 мас. %, а для разных цеолитсодержащих систем в этом интервале температур выход газов C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> изменяется от 0–4 до 11–31 мас. %.

Селективную изомеризацию гептана обеспечивают системы BA и WA при температурах 325–350 °С. В этом случае весь превращенный гептан расходуется на образование разветвленных углеводородов, причем выход побочных газов C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> в продуктах реакции не превышает 7.4 мас. %, а выход жидкого продукта (см. рис. 2, г) составляет 95 мас. % и выше. Наиболее эффективным катализатором из серии анион-модифицированных проявил себя Pt/WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В табл. 2 для него приведен состав продуктов гидроизомеризации.

Установлено, что катализаторы на основе SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и цеолитов Y, Beta и Mordenite можно эффективно использовать в

качестве среднетемпературных (250–275 °С) катализаторов гидроизомеризации модельного сырья гептан – бензол. В то же время при использовании катализаторов BA и WA процесс гидроизомеризации протекает в более высокотемпературном диапазоне (325–350 °С), что благоприятно влияет как на показатель МЦП/ЦГ, так и на селективность изомеризации гептана.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Катализатор Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 250 °С обеспечивает полное превращение бензола с выходом целевого МЦП на уровне 11.8 мас. % и соотношением МЦП/ЦГ = 1.4. При этом катализатор на 62 % обеспечивает превращение гептана в разветвленные изомеры, выход которых составляет 46.9 мас. %, а выход побочных газообразных углеводородов C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> не превышает 3 мас. %.

При температуре 275 °С катализатор на основе цеолита Y с силикатным модулем 12 обеспечивает полное удаление бензола и превращение гептана на 71.5 % с выходами МЦП и изогептанов порядка 14.1 и 53 мас. % соответственно, соотношением МЦП/ЦГ = 2.4 и массовой долей побочных газообразных продуктов менее 4.5 %.

Таким образом, указанные системы являются эффективными катализаторами гидроизомеризации при температурах 250–275 °С. Однако лучший катализатор гидроизомеризации, как смеси гептан – бензол, так и в перспективе реальной бензолсодержащей бензиновой фракции, – это Pt/WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Более мягкие кислотные свойства этой системы положительно сказываются на ее каталитической активности в процессе гидроизомеризации при

350 °С. Данный катализатор обеспечивает максимальные среди исследованных каталитических систем выходы МЦП и изогептанов: 16.2 и 57 мас. % соответственно. При этом практически полностью удаляется бензол, соотношение МЦП/ЦГ достигает максимума (5.2), а степень превращения гептана достигает 80.6 %.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИППУ СО РАН В. П. Дорониной и Т. П. Сорокиной за предоставление образцов цеолитов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту: технический регламент. Утв. Решением Комиссии Таможенного союза от 18 октября 2011 г. № 826. С.-Петербург, 2011.
- 2 Johnson E. S., Langard S., Lin Y.-S. // *Sci. Total Environ.* 2007. Vol. 374. P. 183.
- 3 Keenan J. J., Gaffney S. H., Galbraith D. A., Beatty P., Paustenbach D. J. // *Chem-Biol Interact.* 2010. Vol. 184. P. 293.
- 4 US Pat. No. 5120890, 1992.
- 5 US Pat. No. 5210348, 1993.
- 6 US Pat. No. 5336820, 1994.
- 7 Фалькевич Г. С., Ростанин Н. Н., Нефедов Б. К., Иняева Г. В. // *Катализ в пром-сти.* 2001. № 2. С. 36.
- 8 Perego C., Ingallina P. // *Catal. Today.* 2002. Vol. 73. P. 3.
- 9 Umansky B., Clark M. C., Zhao X. // *Hydrocarbon Eng. June* 2007. P. 61.
- 10 WO Pat. Appl. 2007068008, 2007.
- 11 US Pat. No. 8101810, 2012.
- 12 US Pat. No. 5856602, 1999.
- 13 Липкин Г. // *Нефтегазовые технологии.* 2009. № 2. С. 61.
- 14 US Pat. Appl. 20100063334, 2010.
- 15 US Pat. Appl. 20100016645, 2010.
- 16 Пат. 2400463 РФ, 2010.
- 17 US Pat. No. 7910070, 2011.
- 18 Варшавский О. М., Сулягин Н. В., Иванов А. М., Желудев С. Г., Толмачева О. С. // *Мир нефтепродуктов.* 2008. № 8. С. 19.
- 19 Jones J., Bird D. // *Oil Gas J.* 2009. Vol. 107, No. 11. P. 52.
- 20 Миримаян А. А., Вихман А. Г., Мкртычев А. А., Марышев В. Б., Боруцкий П. Н., Можайко В. Н. // *Нефтепереработка и нефтехимия.* 2006. № 8. С. 11.
- 21 Meister J., Crowe T., Keesom W., Stine M. // *Oil Gas J.* 2006. Vol. 104, No. 34. P. 38.
- 22 Ахметов Т. В., Абдульминев К. Г. // *Нефтепереработка и нефтехимия.* 2009. № 1. С. 12–15.
- 23 Рабинович Г. Л., Парпуц О. И., Жарков Б. Б. // *Мир нефтепродуктов.* 2007. № 7. С. 26–29.
- 24 Пат. 2287369 РФ, 2006.
- 25 US Pat. No. 5830345, 1998.
- 26 Gopal S., Smirniotis P. G. // *Appl. Catal. A.* 2003. Vol. 247. P. 113.
- 27 Modhera B., Chakraborty M., Bajaj H. C., Parikh P. A. // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2010. Vol. 99. P. 421.
- 28 Watanabe R., Suzuki T., Okuhara T. // *Catal. Today.* 2001. Vol. 66. P. 123.
- 29 Miyaji A., Okuhara T. // *Catal. Today.* 2003. Vol. 81. P. 43.
- 30 Shimizu K., Sunagawa T., Vera C. R., Ukegawa K. // *Appl. Catal. A.* 2001. Vol. 206. P. 79.
- 31 Пат. 2337127 РФ, 2008.
- 32 Казаков М. О., Лавренов А. В., Дуплякин В. К. // *Катализ в пром-сти.* 2013. № 3. С. 15.
- 33 Кузнецова Л. И., Казбанова А. В., Кузнецов П. Н., Тарасова Л. С. // *Нефтехимия.* 2015. Т. 55, № 1. С. 60.
- 34 Танатаров М. А., Ахметов А. Ф., Шипикин В. В., Георгиевский В. Ю. // *Тематический обзор. М.: ЦНИИТЭ-нефтехим,* 1981. 76 с.
- 35 Марышев В. Б., Можайко В. Н., Сорокин И. И. // *Нефтепереработка и нефтехимия.* 2005. № 9. С. 9.
- 36 US Pat. No. 8513480, 2013.
- 37 Федорова Е. Д., Казаков М. О., Лавренов А. В., Бульская К. С., Леонтьева Н. Н., Гуляева Т. И., Шилова А. В. // *Химия уст. разв.* 2013. Т. 21, № 2. С. 115.
- 38 Федорова Е. Д., Казаков М. О., Лавренов А. В., Леонтьева Н. Н., Гуляева Т. И., Шилова А. В. // *Химия уст. разв.* 2014. Т. 22, № 6. С. 553.
- 39 Petre A. L., Perdigón-Melón J. A., Gervasini A., Auroux A. // *Top. Catal.* 2002. Vol. 19, Nos. 3–4. P. 271.
- 40 Moraes R., Thomas K., Thomas S., Van Donk S., Grasso G., Gilson J.-P., Houalla M. // *J. Catal.* 2012. Vol. 286. P. 62.
- 41 Жоров Ю. М. *Термодинамика химических процессов.* М.: Химия, 1985. 464 с.
- 42 Казаков М. О., Лавренов А. В., Данилова И. Г., Бельская О. Б., Дуплякин В. К. // *Кинетика и катализ.* 2011. Т. 52, № 4. С. 583.
- 43 Paixao V., Carvalho Ana P., Rocha J., Fernandes A., Martins A. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2010. Vol. 131. P. 350.
- 44 Агулло Х., Кумар Н., Беренгуер Д., Кубичка Д., Марцилла А., Гомез А., Салми Т., Мурзин Д. Ю. // *Кинетика и катализ.* 2007. Т. 48, № 4. С. 570.