

УДК 547.554.2/022:665.652.095.2

## ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ДОДЕКАНА НА БИЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

А.З.Мамедова, С.Э.Мирзалиева, Э.И.Ахмедов, С.Э.Мамедов

*Бакинский государственный университет*  
AZ 1148 Баку, ул. З.Халилова, 23; e-mail: [n\\_akhmed@mail.ru](mailto:n_akhmed@mail.ru)

*Изучены закономерности каталитического действия Pd-содержащих бицеолитных катализаторов основе цеолитов типа Y и ZSM-5, модифицированных редкоземельными элементами, в реакции изомеризации н-додекана. Показано, что путем модифицирования редкоземельными элементами и сочетания цеолитов различных структурных типов в составе бицеолитного катализатора можно регулировать направление и скорость реакции изомеризации и гидрокрекинга н-додекана.*

**Ключевые слова:** *цеолиты типа Y и ZSM-5, изомеризация, гидрокрекинг, н-додекан, Pd-содержащий бицеолитный катализатор.*

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время весьма перспективен поиск новых высокоселективных бифункциональных катализаторов гидроизомеризации высококипящих н-парафиновых углеводородов C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> на базе имеющихся цеолитовых композиций путём введения в их состав высококремнезёмных цеолитов [1-3]. Цель настоящей работы – изучение природы и концентрации высококремнезёмного цеолита и катионов редкоземельных элементов (РЗЭ) на каталитические свойства Pd-цеолитного катализатора на основе цеолита типа Y.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных образцов были взяты цеолиты типа NaY и ZSM-5. Мольные отношения SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в цеолитах NaY и ZSM-5 составляли 5.0 и 33.0 соответственно. Бицеолитные катализаторы готовили смешиванием H-формы пентасила (ZSM-5) с РЗЭ CaY-формой (РЗЭ - La, Ho, Lu) цеолита с последующим введением палладия (0.5 мас.% на катализатор) путём ионного обмена из водного раствора тетрааминхлорида палладия [4]. Степень ионного обмена катионов РЗЭ и Ca составляла 5.0 и 86.0% экв.

Определение каталитической активности образцов бицеолитных катализаторов про-

водили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении в токе водорода в интервале температур 260-320<sup>0</sup>C, объёмной скорости подачи сырья 1ч<sup>-1</sup> и мольном отношении H<sub>2</sub>/н-додекан =5:1.

Во всех опытах использовали 4 см<sup>3</sup> катализатора с частицами размером 1-2 мм. Перед опытом катализатор активировали в токе воздуха и восстанавливали в течение 2.0 и 4.0 часов соответственно при 380<sup>0</sup>C. Содержание цеолита HZSM-5 в бицеолитном катализаторе составляло 10.0-50.0 мас.%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты гидроизомеризации *n*-додекана на Pd-содержащих биеоцитных катализаторах с различным содержанием цеолита типа Y, модифицированного ионами гольмия, и высококремнеземного цеолита, представлены в таблице.

Видно, что введение цеолита ZSM-5 в состав Pd-цеолитного катализатора оказывает промотирующее влияние на его изомеризующую активность. Добавка 10% HZSM-5 в состав Pd/HoCaY заметно повышает выход изо C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>, а также снижает

температуру реакции изомеризации. При увеличении содержания HZSM-5 в биеоцитном катализаторе до 15.0 мас.% наблюдается снижение температуры и возрастание выхода изомеров C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> до 51.8 мас.% против 33.9 мас.% на моноцеолитном катализаторе. Дальнейшее увеличение содержания HZSM-5 в биеоцитном катализаторе способствует усилению гидроизомеризующей и снижению изомеризующей способности катализатора.

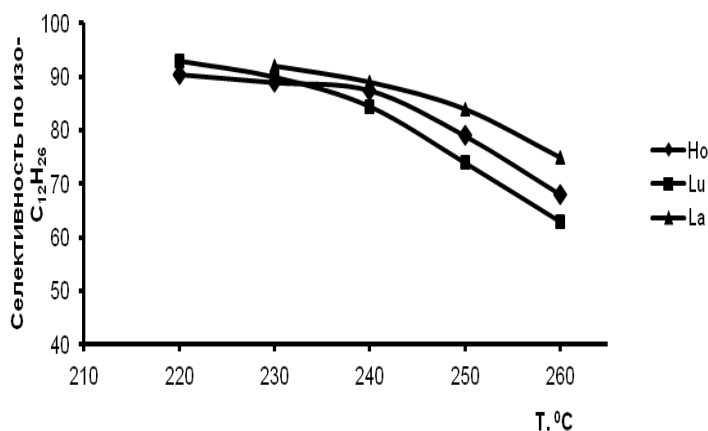
**Табл.** Гидроизомеризации *n*-додекана на Pd-содержащих биеоцитных катализаторах (v=1.0 ч<sup>-1</sup>, P = 1 атм, H<sub>2</sub>/додекан = 1:10 моль/мл)

Содержание цеолитов в катализаторе, мас.%		T, °C	Конверсия, мас.%	Выход газа, мас.%	Жидкие продукты C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub>	Выход изо-C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> , %	Селективность по изо-C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> , %
HoCaY	HZSM-5						
100	-	250	39.0	1.8	3.3	33.9	86.2
		270	60.6	7.6	14.7	38.3	63.2
90	10	240	50.0	2.0	3.8	44.2	88.4
		260	71.8	7.7	15.3	48.8	67.8
80	15	240	58.4	2.2	4.4	51.8	88.5
		260	73.7	9.4	17.3	47.2	64.5
70	20	240	60.9	4.8	9.8	46.7	76.7
		260	77.8	14.1	20.1	43.6	56.1

Сопоставление активности и селективности моноцеолитного и биеоцитного катализаторов показывает, что на последнем максимальный выход изо-C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> достигается при 240<sup>0</sup>C и составляет 51.8% при селективности 88.5%, а на моноцеолитном катализаторе максимальный выход изо-C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> достигается при 270<sup>0</sup>C и составляет 38.3 при селективности 63.2%.

Для установления влияния природы катионов РЗЭ были приготовлены Pd-цеолитные катализаторы с катионами La, Ho, Lu. На рисунке представлены зависимости с

елективности этих катализаторов по изо-C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> от температуры. Из рисунка видно, что независимо от природы исследуемых РЗЭ они оказывают высокое промотирующее действие на активность катализатора. Причем, чем выше электростатический потенциал катиона РЗЭ, тем выше активность Pd-цеолитного катализатора. При низких температурах (240 °C) селективность катализаторов достигает 85-90%, с увеличением температуры она заметно снижается, что обусловлено возрастанием гидрокрекирующей активности катализаторов.



**Рис.** Влияние природы РЗЭ на селективность (%) по изо-С<sub>12</sub>Н<sub>26</sub> в зависимости от температуры

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Харламов В.В. Гидрирование и изомеризация углеводородов на цеолитных катализаторах. // Нефтехимия, 1998, Т.38, №6, с. 439-457.
2. Maesen T.L., Calero S., Schenk M. Alkane hydrocracking: shape selectivity or kinetics. *J.Catalysis*, 2004, vol. 221, pp. 241-251.
3. Абрамова В.В. Разработка катализаторов гидрооблагораживания бензиновой фракции синтеза Фишера-Тропша. // Технология нефти и газа, 2010, №1, с. 13-18.
4. Мирзалиева С.Э., Мамедов С.Э. Кобальт содержащие цеолитные катализаторы в реакции изомеризации н-гексана. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, Баку. 2006, №1, с.107-109.

#### REFERENCES

1. Kharlamov V.V. Hydrogenation and isomerization of hydrocarbons on zeolite catalysts. *Нефтехимия – Petroleum Chemistry*, 1998, vol.38, no.6, pp. 439-457. (In Russian).
2. Maesen T.L., Calero S., Schenk M. Alkane hydrocracking: shape selectivity or kinetics. *J.Catalysis*, 2004, vol. 221, pp. 241-251.
3. Abramova V.V. Development of catalysts of gasoline fraction hydro-refining of Fisher-Tropsch synthesis. *Tekhnologiya nefiti i gaza– Oil and Gas Technologies*, 2010, no.1, pp. 13-18. (In Russian).
4. Mirzaliyeva S.E. Mamedov S.E. Cobalt-containing zeolite catalysts into isomerization reaction of n-hexane. *Prosessi neftekhimii i neftepererabotki - Processes of Petrochemistry and Oil Refining*, 2006, no.1, pp.107-109. (In Azerbaijan).

---

**HYDROISOMERIZATION OF N-DODECANE ON THE BASIS OF BIZEOLITE CATALYSTS MODIFIED BY RARE EARTH ELEMENTS**

*A.Z.Mammadova, S.E.Mirzaliyeva, E.I.Akhmadov, S.E.Mammadov*

*Baku State University*

*AZ 1148 Baku, Z.Khalilov str.23; e-mail: n\_akhmed@mail.ru*

*Regularities of catalytic effect of Pd-containing bizeolite catalysts on the basis of Y and ZSM-5 types zeolites modified by rare earth elements in the reaction of n-dodecane isomerization have been studied. It found that by means of modifying with rare earth elements and combination of zeolites with different structural types in the composition of bizeolite catalyst, it is possible to regulate direction and rate of isomerization and hydrocracking of n-dodecane reaction.*

**Keyword:** *Y and ZSM-5 types zeolites, isomerization and hydrocracking of n-dodecane, Pd-containing bizeolite catalyst*

**NADİR TORPAQ ELEMENTLƏRİ İLƏ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ BİSEOLİT KATALİZATORLARIN İŞTİRAKINDA N-DODEKANIN HİDROİZOMERLƏŞMƏSİ**

*A.Z.Məmmədova, S.E.Mirzəliyeva, E.İ.Əhmədov, S.E.Məmmədov*

*Bakı Dövlət Universiteti*

*AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: n\_akhmed@mail.ru*

*ZSM-5 və Y seolitləri əsasında nadir torpaq elementləri (NTE) ilə modifikasiya olunmuş Pd-tərkibli biseolit katalizatorların n-dodekanın hidroizomerləşməsində katalitik təsirinin qanunauyğunluqları öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, biseolit katalizatorun tərkibində NTE ilə modifikasiya etməklə müxtəlif struktura malik seolitləri uzlaşdırmaqla n-dodekanın izomerləşmə və hidrokrekinq reaksiyaların sürəti və istiqamətini nizamlamaq olar.*

**Açar sözlər:** *Y və ZSM-5 tipli seolitlər, izomerləşmə reaksiyası, hidrokrekinq, n-dodekan, biseolit katalizatoru.*

*Поступила в редакцию 21.08.2015.*