

УДК 547.216:542.952;661.183.6

## ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ЦЕОЛИТОВ ТИПА ЦВМ И У, СОДЕРЖАЩИХ ПЛАТИНУ, В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ОКТАНА

С.Е.Мирзалиева

*Бакинский Государственный Университет  
AZ 1148 Баку, ул, 3, Халилова, 23; e-mail:mirzaliyeva.s@mail.ru*

*Изучены особенности каталитического действия среднепористого (0.51-0.55нм) высококремнеземного цеолита типа ЦВМ и широкопористого (0.8-0.9нм) цеолита типа У, содержащих платину, в реакции изомеризации н-октана. Показано, что пористая структура цеолита существенно влияет на состав и распределение продуктов при превращении н-октана. Установлено, что катализатор Pt/НЦВМ обладает более низкой первичной изомеризующей, но более высокой вторичной изомеризующей способностью, чем Pt-катализаторы на основе цеолитов типа У. Содержание изомеров C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>, образующихся в результате вторичной реакции на Pt/НЦВМ примерно в 2 раза больше, чем на Pt-катализаторах на основе цеолитов типа У. С увеличением кристаллографического размера каналов цеолита в продуктах реакции увеличивается содержание более разветвленных ди- и тризамещенных изомеров C<sub>8</sub>. На Pt-катализаторах на основе цеолитов типа У содержание ди- и тризамещенных изомеров C<sub>8</sub> в 1.7-2.5 раза больше, чем на катализаторе Pt/НЦВМ.*

**Ключевые слова:** *цеолиты типа ЦВМ и У, изомеризация, н-октан, гидрокрекинг, катализатор, конверсия.*

### ВВЕДЕНИЕ

При промышленной переработке тяжелых нефтяных фракций с высоким содержанием нормальных парафинов используются процессы с применением бифункциональных катализаторов [1-4]. Химические превращения н-парафинов при этом сводятся к разрыву углеводородной цепи и получению более легких углеводородных фракций, либо к ее изомеризации с образованием изопарафинов, которые являются ценным компонентом смазочных и трансформаторных масел. Указанные реакции осуществляются в присутствии бифункциональных катализаторов, имеющих как активные кислотные центры, ускоряющие реакции разрыва и изомеризации углеводородной цепи, так и активные центры, влияющие на реакции гидрирования и дегидрирования. Селективность таких бифункциональных катализаторов зависит от соотношения их кислотной и гидро-дегидрирующей функции [5-8].

Поиск высокоактивных катализаторов, легко регенерируемых, отвечающих экологическим требованиям и обеспечивающих высокие выходы изоалканов с количеством атома углерода больше шести, является на сегодняшний день актуальной задачей.

Перспективным классом катализаторов, эффективных в реакциях превращения углеводородов являются цеолитные материалы, имеющие средние и крупные поры, наличие которых открывает путь к превращению средних и крупных органических молекул и облегчает транспорт исходных и промежуточных соединений и продуктов реакции.

Целью данной работы было изучение особенностей каталитического действия высококремнеземных цеолитов с размерами окон 0.57-0.51 нм, а также цеолита типа У с размерами окон (0.8-0.9 нм) содержащих Pt в превращении н-октана.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных образцов были взяты цеолиты типа NaY и ЦВМ. Мольные отношения  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  в цеолитах NaY и ЦВМ составляли 5.0 и 33.0 соответственно.

Na-форму цеолитов переводили в декатионированную H-форму методом катионного обмена на  $\text{NH}_4^+$  в 1N водном растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с последующим прокаливанием при  $500^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

Ультростабильный цеолит USY был синтезирован в процессе dealюминиро-

вания декатионированного цеолита U водным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  по методике, описанной в [9].

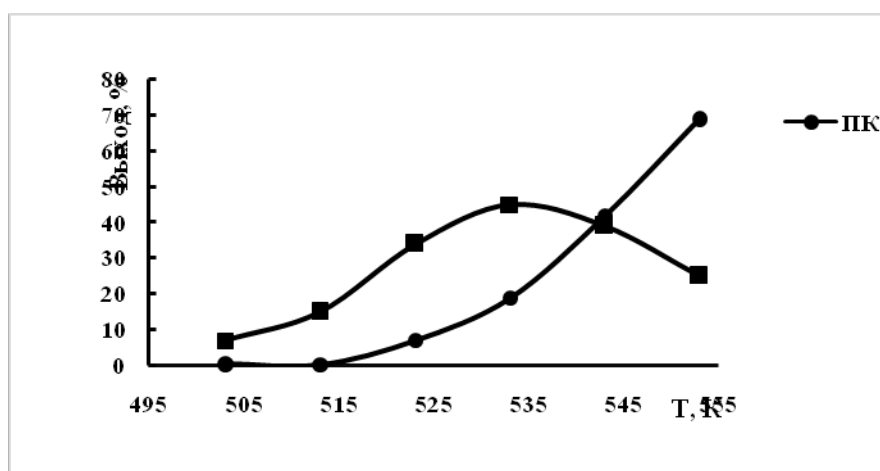
Нанесение на катализаторы 0.5% Pt осуществляли методом пропитки экструдатов раствором  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  с последующим выпариванием раствора, сушкой при  $110^\circ\text{C}$  и прокаливанием при  $500^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. [8].

Методика проведения опытов и анализ продуктов реакции описаны в [9].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1. показана зависимость выходов изооктанов и продуктов гидрокрекинга на катализаторе 0.5% Pt/НЦВМ от температуры. Видно, что выход изооктанов проходит через максимум. Максимальный выход изооктанов достигается при 533К и

составляет 45.4 мас.%. При температурах выше 533К происходит существенное снижение выхода изомеров и резкое возрастание выхода продуктов гидрокрекинга. При температуре 543К выход продуктов гидрокрекинга составляет более 49.3 мас.%.



**Рис. 1.** Зависимость выходов изооктанов (■) и продуктов гидрокрекинга (●) на катализаторе 0.5% Pt/НЦВМ от температуры.

Очевидно, это связано с преобладанием у катализатора Pt/НЦВМ сильных кислотных центров, что и определяет высокую селективность в реакциях гидрокрекинга.

В табл. 1 представлены данные о составе продуктов превращения н-октана на Pt-содержащих цеолитах различного структурного типа. Из данных таблицы видно, что структура цеолита существенно

влияет на состав продуктов при превращении н-октана. При одинаковых условиях реакции ( $T=533\text{K}$ ,  $p=0.1\text{MPa}$ ,  $\text{H}_2/\text{n-C}_8\text{H}_{18}=10$ ) Pt/НЦВМ обладает более высокой активностью, чем катализаторы Pt/HY и Pt/HUSY.

Катализатор Pt/НЦВМ обладает высокой расщепляющей способностью. На этом катализаторе содержание продуктов гидрокрекинга  $\text{C}_2\text{-C}_5$  составляет 57.2 мас.%,

тогда как на Pt-содержащих катализаторах основе цеолита типа Y выход продуктов гидрокрекинга составляет всего 18.5-24.6 мас.%. Содержание газа C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> на Pt/НЦВМ примерно в 2 раза больше, чем на катализаторах на основе цеолита типа Y. Катализатор Pt/НЦВМ обладает более низкой первичной изомеризующей способностью. На этом катализаторе содержание изооктанов в продуктах реакции составляет 41.7 мас.%. Катализаторы на основе цеолита типа Y

проявляют более высокую первичную изомеризующую активность. На этих катализаторах содержание изооктанов в продуктах реакции составляет 74.4-80.4 мас.%. Однако катализатор Pt/НЦВМ обладает более высокой вторичной изомеризующей способностью. На этом катализаторе содержание изомеров C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>, образующихся в результате вторичной реакции, примерно в 2 раза больше, чем на катализаторах на основе цеолита типа Y.

**Табл.1.** Состав продуктов превращения н-октана на Pt-содержащих цеолитах различного структурного типа. (Условия: T=533K, p=0.1 МПа, H<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>=10)

Продукты реакции, масс.%	Катализатор		
	Pt/НЦВМ	Pt/HY	Pt/HUSY
C <sub>2</sub>	0.2	-	-
C <sub>3</sub>	15.9	7.3	4.5
i-C <sub>4</sub>	15.8	8.1	7.9
n-C <sub>4</sub>	11.3	4.8	3.6
i-C <sub>5</sub>	9.3	4.4	2.9
n-C <sub>5</sub>	4.7	0.9	0.6
i-C <sub>6</sub>	0.05	0.01	0.01
n-C <sub>6</sub>	0.05	0.02	0.04
i-C <sub>7</sub>	0.04	0.01	0.01
n-C <sub>7</sub>	0.02	0.06	0.04
2-МС <sub>7</sub>	13.3	20.5	19.6
3-МС <sub>7</sub>	13.6	24.4	23.2
4-МС <sub>7</sub>	4.9	10.7	10.9
3-ЭС <sub>6</sub>	1.8	4.9	5.8
2,2 ДМС <sub>6</sub>	0.8	1.6	2.9
2,3 ДМС <sub>6</sub>	1.4	2.2	3.3
2,4 ДМС <sub>6</sub>	2.6	4.3	5.9
3,3 ДМС <sub>6</sub>	0.4	1.1	2.0
2,5 ДМС <sub>6</sub>	2.0	2.6	3.8
3-7, 2-МС <sub>5</sub>	0.2	0.3	0.5
3,4 ДМС <sub>6</sub>	0.7	1.8	2.5
Конверсия, %	56.5	46.0	48.2

Например, на катализаторе Pt/НЦВМ содержание изо-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> составляет 25.1 против 10.8-12.5 мас.% на катализаторах на основе цеолита типа Y. Содержание изо-C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> на катализаторе Pt/НЦВМ также больше,

чем на катализаторах на основе цеолита типа Y.

В табл.2 показано распределение монозамещенных изомеров в продуктах реакции при превращении н-октана на Pt-

содержащих катализаторах отличающихся структурным типом. Видно, что содержание 3-метилгептана в присутствии всех катализаторов примерно одинаково и составляет 39.0-40.6 мас.%. Однако содержание 4-метилгептана и особенно 3-этилгексана на Pt-содержащих катализа-

торах на основе цеолита типа Y существенно выше, чем на катализаторе Pt/НЦВМ. Содержание 3-этилгексана на катализаторах на основе цеолита типа Y в 1.8 раза больше чем на катализаторе Pt/НЦВМ.

**Табл.2.** Распределение монозамещенных изомеров октана в продуктах реакции превращения n-октана

Монозамещенные изомеры октана	Катализатор		
	Pt/НЦВМ	Pt/НУ	Pt/HUSY
2М-С <sub>7</sub>	39.6	33.9	32.9
3М-С <sub>7</sub>	40.6	40.3	39.0
4М-С <sub>7</sub>	14.5	17.7	18.3
3-Е-С <sub>6</sub>	5.3	8.1	9.8
Содержание монозамещенных изомеров С <sub>8</sub> в продуктах реакции, %	33.6	60.5	59.5

В табл. 3 представлены данные о распределении ди- и тризамещенных изомеров октана. Видно, что на катализаторах на основе цеолита типа Y общее содержание ди- и тризамещенных изомеров в 1.7-2.5 раза больше, чем на катализаторе Pt/НЦВМ. Содержание наиболее разветвленных изомеров 2.2 ДМС<sub>6</sub> и 3.3 ДМС<sub>6</sub> диаметр 0.65 нм. которых больше диаметра каналов

пентасила (0.51-0.53 нм) на Pt/НЦВМ существенно ниже, чем на Pt-содержащих катализаторах на основе цеолита типа Y с диаметром пор 0.8-0.9 нм. Например, если на Pt/НЦВМ содержание 2.2 ДМС<sub>6</sub> и 3.3 ДМС<sub>6</sub> в составе дизамещенных изомеров составляет 9.9 и 4.9 мас.% соответственно, то на Pt/HUSY содержание этих изомеров составляют 13.9 и 9.5 мас.% соответственно.

**Табл.3.** Распределение ди- и тризамещенных изомеров октана в продуктах превращения n-октана

Ди и тризамещенные изомеры, масс. %	Катализатор		
	Pt/НЦВМ	Pt/НУ	Pt/HUSY
2.2 ДМС <sub>6</sub>	9.9	11.5	13.9
2.3 ДМС <sub>6</sub>	17.2	15.8	15.8
2.4 ДМС <sub>6</sub>	32.0	30.9	28.2
2.5 ДМС <sub>6</sub>	24.8	18.7	18.2
3.3 ДМС <sub>6</sub>	4.9	7.9	9.5
3.4 ДМС <sub>6</sub>	8.6	12.9	12.0
3Е, 2-МС <sub>6</sub>	2.5	2.2	2.4
Содержание ди- и тризамещенных изомеров С <sub>8</sub> в продуктах реакции, %	8.1	13.9	20.9

Таким образом, структура цеолита существенно влияет на выход и распределение изомеров n-парафинового

углеводорода. На катализаторе на основе среднепористого цеолита типа ЦВМ с высокой скоростью протекают реакции

гидрокрекинга и изомеризации. Содержание продуктов гидрокрекинга заметно больше содержания изомеров C<sub>8</sub>. Однако катализатор Pt/НЦВМ обладает высокой вторичной изомеризующей способностью. Содержание изомеров с числом атомов углерода меньше восьми на этом катализаторе существенно выше, чем на широкопористых цеолитах типа Y. С увеличением кристаллографического

размера каналов цеолита в продуктах реакции увеличивается содержание более разветвленных дизамещенных изомеров C<sub>8</sub>. Образование дизамещенных изомеров C<sub>8</sub> в среднепористом цеолите ЦВМ стерически затруднено. Pt-содержащие катализаторы на основе цеолита типа Y обладают высокой первичной изомеризующей способностью.

## REFERENCES

1. Vasil'ev A.N., Galich P.N. Isomerization of n-paraffin hydrocarbons on zeolite catalysts. *Химия и технология топлив и масел. Himija i tehnologija topliv i masel - Industrial Chemistry and Chemical Engineering*. 1996, no. 4, pp.44-48.
1. Dauns H., Wietcamp T. Isomerization of n-paraffenic hydrocarbons over zeolitic catalysts. *Chem. Ind. Techn.*, 1986, v. 58, no. 11, pp. 900-902.
2. Joeri F.M. Denayer, B. De Jonckheer, M. Hloch, G.B. Marin. et al. Molecular Competition of C<sub>7</sub> and C<sub>9</sub> n-alkanes in Vapor- and Liquid-Phase Hydroconversion over bifunctional Pt-USY zeolite catalysts. *Journal of Catalysis*. 2002, vol. 210, pp. 445-452.
3. Weitkamp J., Jakobs P. A., Martens J.A. Isomerization and hydrocracking of C<sub>9</sub> through C<sub>16</sub> n-alkanes on Pt/HZSM-5 zeolite. *Appl. Catal.* 1983, vol. 8, no. 1, pp. 123-129.
4. De Lucas A., Valverde J. L., Sanches P. Hydroisomerization of n-octane over platinum catalysts with or without binder. *Appl. Catalysis*, 2005, vol. 282, pp. 15-24.
5. Yoshio Ono. A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes. *Catalysis Today*. 2003, vol. 81, pp. 3-16.
6. Zhang W., Panagiotis G. Effect of Zeolite Structure and Acidity on the Product Selectivity and Reaction Mechanism for n-Octane Hydroisomerization and Hydrocracking. *Journal of Catalysis*. 1999, V. 182, pp. 400-416.
7. Mamedova A.Z., S.E.Mirzaliyeva, E.I.Akhmedov, S.E.Mamedov. N-Octane Isomerization over Bicationic Platinum-Containing Zeolites of Y-Type. *JECET*; March 2016; Sec.A; vol.5, no.2, pp.104-107.
8. Mammadova A.Z., Mirzaliyeva S.E., Akhmedov E.I., Mammadov S.E. Isomerization of n-heptane on modified Pt-zeolite catalysts. *Kimya Problemləri – Chemical Problems*. 2016, no.2, pp.175-179. (In Azerbaijan).

**FEATURES OF CATALYTIC EFFECT OF PLATINUM-CONTAINING ZEOLITES OF ZSM AND Y-TYPE IN THE n-OCTANE ISOMERIZATION REACTION**

**S.E.Mirzaliyeva**

*Baku State University*

*23, Z.Xalilov str., AZ 1148 Baku, Azerbaijan Republic: e-mail: mirzaliyeva.s@mail.ru*

*The catalytic effect of mesoporous (0,51-0,55nm) ZSM-type of high-silica and broadporous (0,8-0,9nm) and platinum-containing Y type zeolites have been analysed in the isomerization reaction of n-octane. It revealed that the porous structure of zeolites has a great influence on the composition and distribution of products in the course of n-octane transformation. It found that Pt/HZSM catalyst has a lower primary isomerising and concurrently higher secondary*

isomerising capability than Pt-catalysts on the basis of Y type zeolites. The content of C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> isomers obtained from the secondary reaction on Pt/HZSM proved to be more than twice from Pt-catalysts on the basis of Y type zeolites. As crystallographic size of zeolite channels in the products of the reaction rises, so does the content of increasingly branched di- and tri-substituted C<sub>8</sub> isomers. Note that the content of di- and tri-substituted C<sub>8</sub> isomers on Pt-catalysts on the basis of Y type zeolites turned out 1.7-2.5 times higher than that on Pt/HZSM catalyst.

**Keywords:** ZSM and Y type zeolites, isomerisation, n-octane, hydrocracking, catalyst, conversion

### ***n*-OKTANIN İZOMERLƏŞMƏSİ REAKSİYASINDA Pt-TƏRKİBLİ YÜKSƏK SİLİSİUMLU ZSM VƏ Y NÖVLÜ SEOLİTLƏRİN KATALİTİK TƏSİRİNİN XÜSUSİYYƏTLƏRİ**

**S.E. Mirzəliyeva**

*Bakı Dövlət Universiteti*

*AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç.,23; e-mail: mirzaliyeva.s@mail.ru*

*Pt tərkibli orta məsaməli (0.51-0.55nm) yüksək silisiumlu və genişməsaməli (0.8-0.9nm) Y növlü seolitlərin n-oktanın izomerləşmə reaksiyasında katalitik təsirinin xüsusiyyətləri öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, seolitın məsaməli quruluşu n-oktanın çevrilməsində məhsulların tərkibinə və paylanmasına təsir edir. Müəyyən olunmuşdur ki, Y seolitindən fərqli olaraq Pt/HİQBМ katalizatorunun ilkin izomerləşdirici qabiliyyəti aşağı olur, lakin hidrokrekinq məhsullarının izomerləşməsində daha yüksək aktivlik göstərir. Onun iştirakında reaksiyanın nəticəsində əmələ gələn C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> izomerlərin miqdarı Y seoliti əsasında olan katalizatorlar ilə müqayisədə iki dəfə yüksək olur. Seolitın kanallarının kristalloqrafik ölçülərinin artması ilə reaksiya məhsullarında oktanın daha çox şaxələnən iki- və üç əvəz olunmuş izomerlərinin miqdarı artır. Y növlü Pt seolit katalizatorunun iştirakında oktanın iki- və üç əvəz olunmuş izomerlərin miqdarı Pt/HİQBМ katalizatoru ilə müqayisədə 1.7-2.5 dəfə çox olur.*

**Açar sözlər:** ZSM və Y növlü seolitlər, izomerləşmə, hidrokrekinq, n-oktan, katalizator, konversiya.

*Поступила в редакцию 16.04.2017.*