

KİMYA

УДК 665.73.733

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА
МЕТАЛЛЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХА.З.МАМЕДОВА, С.Э.МИРЗАЛИЕВА, Э.И.АХМЕДОВ,
Н.Ф.АХМЕДОВА, С.Э.МАМЕДОВ*Бакинский Государственный Университет**eldar_akhmedov@mail.ru*

В обзоре обсуждаются результаты работ по изомеризации н-парафиновых углеводородов C_5 - C_{16} . При рассмотрении результатов изомеризации насыщенных углеводородов на бифункциональных металлцеолитных катализаторов обсуждаются соотношение гидро-дегидрирующей, изомеризирующей и кислотной функций катализатора, особенности цеолитов типа фожазита, морденита и высококремнезёмных цеолитов. Обсуждаются возможности использования различных методов модифицирования и применения бицеолитных композиций для создания высокоселективных катализаторов изомеризации насыщенных углеводородов.

Ключевые слова: н-парафиновые углеводороды, цеолиты типа фожазита, морденита, ZSM, деалюминирование, декатионирование, модифицирование.

Скелетная изомеризация н-парафиновых углеводородов C_5 - C_8 с целью повышения октанового числа бензинов имеет большое значение в нефтеперерабатывающей промышленности, поскольку разветвлённые углеводороды обладают высоким октановым числом. Поиск высокоселективных катализаторов, легко регенерируемых, удовлетворяющих экологическим требованиям, не требующих предварительной обработки сырья и обеспечивающие высокие выходы изоалканов является на сегодняшний день актуальной задачей.

Одним из важных задач является также получение высокооктановых низкозастывающих дизельных топлив и масел. В её основе лежит процесс превращения высших углеводородов нормального строения, входящих в состав углеводородных фракций, в углеводороды с разветвлённой структурой, обладающие более низкими температурами застывания.

Перспективным классом катализаторов, эффективных в реакциях углеводородов являются цеолиты и мезопористые молекулярные сита, имеющие крупные поры, наличие которых открывает путь к превращению крупных органических молекул и облегчает транспорт исходных реагентов и продуктов реакции. Рассмотрим каталитические свойства цеолитов различных типов и форм при изомеризации *n*-парафиновых углеводородов C₅-C₁₆.

Изомеризация на цеолитах типа фожазита

Первые цеолитсодержащие катализаторы для изомеризации *n*-парафинов были получены на основе декатионированных и кальциевых форм цеолитов типа фожазита введением в них платины или палладия. В частности, в качестве носителя промышленного катализатора ИЦК-2, разработанного ВНИИнефтехимом совместно с ИОХ АН СССР, ВНИИ НП и ГОЗ ВНИИ НП, был использован цеолит CaY (SiO₂:Al₂O₃ =4,6), гранулированный с 20-30% оксида алюминия. Натриевые формы не проявляют активности [1, 2]. С увеличением отношения SiO₂:Al₂O₃ конверсия *n*-парафинов возрастает [3].

На фожазитах, содержащих Pd или Pt, изомеризация протекает также, как на классическом бифункциональном катализаторе типа «металл-кислотный оксид» или «металл-алюмосиликат», через промежуточное образование олефина:

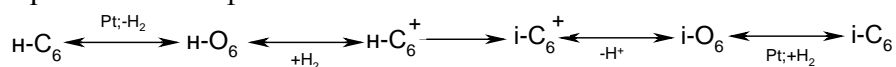


Схема бифункционального механизма Вейтца [4] *n*-C₆, *n*-гексан, *n*-O₆, *n*-гексен, *n*-C₆⁺, *n*-карбениум ион, *i*-C₆, *iso*-карбениум ион, *iso*-гексен, *i*-C₆, *iso*-гексан

В случае изомеризации парафинов с длинной цепью на платиносодержащих цеолитах типа Y большая часть моноразветвленных изомеров образуется через алкилкарбониевые ионы, тогда как метилразветвленные – в основном через замещенные протонированные циклопропановые промежуточные соединения. Протонированные нафтены с большими кольцами являются промежуточными соединениями для получения изомеров с более длинными боковыми цепями и обуславливают селективность по C₃H₈, C₂H₆, C₃H₈ и C₄H₁₀ разветвленным изомерам [5].

Согласно кинетическим закономерностям изомеризации пентана на палладийсодержащих цеолитах Y, с увеличением содержания палладия до 0,5% скорость реакции повышается, при дальнейшем его увеличении — снижается. При этом кислотность цеолитов снижается, количество слабосвязанного водорода растёт. Изменение физико-химических характеристик металлического и кислотного катализатора связано с наличием донорно-акцепторного взаимодействия между ними [6].

Введение в цеолит типа Y, содержащий платину или палладий, катионов лантана способствует увеличению его активности и снижению температуры изомеризации на 60⁰C [6]. Полагают, что улучшение каталитических свойств связано с направленной локализацией при обмене катионов в больших полостях, доступных для реагирующих молекул углеводородов [7,8]. На основе цеолита 0,28 P3Э·0,6 CaNaY (SiO₂:Al₂O₃=4,85), содержащего платину, разработан промышленный катализатор для изомеризации лёгкой бензиновой фракции, превосходящий по каталитическим свойствам существующие катализаторы. В его присутствии при 300⁰C конверсия н-гексана достигает 80% [7].

При изомеризации н-парафиновых на палладийсодержащих цеолитах M⁺²-NaY и M⁺²-CaNaY (где M⁺²- катион никеля, кобальта, марганца) скорость процесса зависит от силы и концентрации апротонных центров, образованных изолированными катионами M²⁺ и Ca⁺² [10,11]. Высокоактивны палладиевые цеолитсодержащие катализаторы с двумя поливалентными катионами, один из которых переходного металла (кобальта, никеля, редкоземельного).

Так, выход изогексанов на катализаторе Pd-CaY при 350⁰C составляет 58%, а на катализаторе на основе бикатионных форм достигает 60-71% уже при 320-380⁰C. Наиболее активны и селективны катализаторы на основе комбинации катионов Ca²⁺ и P3Э⁺³ [12,13]. Активность и селективность катализаторов тем выше, чем больше число средних кислотных центров. Замещение до 5% катионов кальция на катионы P3Э в катализаторе Pd-CaY приводит к увеличению количество средних кислотных центров; дальнейшее замещение увеличивает количество сильных кислотных, что снижает активность и селективность катализаторов в реакции изомеризации н-гексана [12].

Установлена высокая активность Pd-цеолитных катализаторов, содержащих два поливалентных катиона, и показано, что редкоземельные и переходные элементы влияют на активность Pd-цеолитных катализаторов путём регулирования количества и силы кислотных центров [12,14].

В реакции изомеризации н-парафиновых углеводородов C₅-C₇ высокую каталитическую активность и селективность проявляют Pd-цеолитные катализаторы, содержащие два многозарядных катиона: P3Э-CaY и CrCaY [15,16].

Влияние количества и природы замещённых катионов на каталитические свойства катализаторов авторы работ [16] объясняют в основном изменением их кислотных свойств. Основной вклад в кислотность активного центра изомеризации вносят катионы P3Э⁺³ и Cr⁺³. Контролирующим участком кислотного спектра является E_g=132-160,3 кДж/моль. Изомерующая активность и селективность катализаторов зависит от количества и распределения активных центров данного участка.

Высокую изомеризующую активность и селективность в реакции

изомеризации н-гексана, н-гептана и н-нонана проявляют поликатионные формы цеолитов типа Y (CoHoCaY, CoLaCaY, CrHoCaY, CrLaCaY). Замещение 10% катионов Ho^{+3} или La^{+3} на катионы Co^{+3} и Cr^{+3} в составе РЗЭ CaY цеолита увеличивает его изомеризующую активность и селективность катализатора [14-17].

Получены достаточно активные и высокоселективные катализаторы изомеризации н-гексана на основе Pd-содержащего ультрастабильного цеолита Y [28]. Оптимальные результаты достигаются в случае предварительной обработки цеолита соединением фосфора при достаточно малом количестве введённого модификатора (0,2-0,4 мас.%). Активность бифункциональных катализаторов, в основном определяется металлом и зависит от его состояния после восстановления [29].

Перспективность применения бифункциональных биметаллических катализаторов на основе типа β - и Y в реакции изомеризация и н-гептана показана в работе [18]. Бифункциональные катализаторы были приготовлены модифицированием NH_4 -цеолитов платиной, палладием, комбинацией платины и палладия при помощи катионного обмена и первоначального влажного пропитывания с использованием комплексов $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ и $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, с последующим кальцинированием (обжигом, прокаливанием) и восстановлением. По сравнению с H-формами, модифицированные Pt и Pd, биметаллические Pt-Pd цеолиты проявляют большую активность и селективность в изомеризации гептана. Дисперсность платины значительно улучшается на образцах, содержащих менее 2% Pd. Высокая дисперсность платины приводит к лучшему взаимодействию и соотношению кислотной и гидрирующей-дегидрирующей функций в этих биметаллических катализаторах и подавлению нежелательного гидрогенолиза и крекирующей активности [18].

Интересные результаты получены при изомеризации н-декана, н-додекана и их смесей на катализаторе Pd-La-Y. В частности, установлено, что чистый н-додекан реагирует быстрее, чем н-декан, причём при изомеризации их смесей это различие увеличивается, что связано с предпочтительной адсорбцией молекул с более длинной цепью [9].

Кроме палладия и платины изомеризующую активность в цеолите проявляет никель. При взаимодействии с сильными кислотными центрами цеолита HCaY его состояние изменяется, что приводит к снижению скорости побочной реакции крекинга. На катализаторе 6% Ni-HCaY селективность по изопентану достигает 65% при конверсии н-пентана 68% [23].

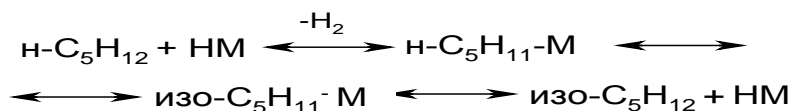
Изомеризация на цеолитах типа морденита

Высокоактивные с высокой степенью кристалличности катализаторы для изомеризации н-парафинов при 250-270⁰С могут быть получены на основе морденита с отношением $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=12-18$. Наиболее высоко-

активны и селективны H-мордениты (HM) [2,4, 19-21]. Так, цеолит HM с $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=19$ обеспечивает селективность 84,3% при конверсии n-парафинов 46,5% и 50°C. Палладийсодержащий (2% Pd) морденит HM ещё более активен: в его присутствии конверсия n-гептана достигает 62,4% при селективности по изогептанам 98% [20].

Декатионированные мордениты, содержащие платину, широко применяют для изомеризации n-парафинов. Известны платиносодержащие катализаторы на основе HM для процессов Хайзомер (фирмы «Shell») и ТИП (фирмы «Union Carbaid»), а также ИПМ-82, разработанный в бывшем СССР [2, 22].

В присутствии H-форм морденитов карбокатион образуется в результате не протонирования олефина, а отщепления гидрид-иона от парафина:



В этом случае металл VIII группы не является необходимым компонентом катализатора, хотя небольшие добавки платины или палладия в значительной степени повышают его стабильность. Отмеченная особенность HM обусловлена присутствием протонных центров большой силы [1, 2]. Согласно [2, 24], роль металлов VIII группы состоит не только в дегидрировании n-парафинов, но и в стабилизации работы цеолитсодержащих катализаторов со структурой морденита.

На примере изомеризации высокомолекулярных (до C_{17}) n-парафинов показана возможность достижения равновесного сочетания гидрирующей (дегидрирующей) и кислотной функций, обеспечивающего селективность процесса. Такая возможность зависит от молекулярной массы парафина. Для каждого типа цеолита существует оптимальная степень такого сочетания. Выход изопарафинов увеличивается, если геометрия и размер пор катализатора препятствуют протеканию гидрокрекинга [25].

При изомеризации n-гексана катализаторы на основе синтетических морденитов более эффективны, чем катализаторы на основе природных морденитов. Однако введенная в природный морденит платина, подавляя побочные процессы крекинга и коксообразования, способствует повышению селективности и стабильности катализатора [2, 26]. Металл, введенный в цеолит декатионированной формы, действует эффективнее, чем металл, введенный в цеолит аммонийной формы [27].

Влияние отношения Si:Al на активность платиносодержащих морденитов зависит от давления водорода. При атмосферном давлении с ростом этого отношения активность катализаторов снижается. При высоком давлении зависимость экстремальна: активность начинает снижаться при концентрации кислотных центров в цеолите, ниже которой их можно

считать изолированными. Такая зависимость объясняется лимитирующим воздействием водорода на длительность пребывания олефиновых интермедиатов в микропорах.

Схема изомеризации на цеолите НМ не зависит от давления и изменяется от последовательной при низкой концентрации кислотных центров (н-гексан \longrightarrow метилпентан \longrightarrow 2,3-диметилбутан \longrightarrow 2,2-диметилбутан) к параллельной при их высокой концентрации (метилпентан и 2,3-диметилбутан образуются непосредственно из н-гексана), что сопровождается уменьшением стабильности катализатора [24].

При изомеризации н-парафинов C_5 - C_7 , с ростом их молекулярной массы энергия активации и константа скорости гидрокрекинга резко возрастают; кинетические параметры изомеризации изменяются мало, вследствие чего равновесие сдвигается в сторону образования углеводородов изостроения [30].

Параметры изомеризации н-гептана на катализаторе Pt-НМ в присутствии изомеров этого парафина подтверждают, что процесс протекает без диффузионных ограничений. Присутствующие в смеси 2-метилгексан и 2,2,3-триметилбутан не влияют на скорость процесса, что обусловлено достаточно высокой скоростью диффузии н-гептана.

Однако 2,3-диметилпентан в зависимости от концентрации и условий процесса может или ингибировать изомеризацию, или способствовать её протеканию. При низкой его концентрации промотирующий эффект определяют образующиеся карбокатионы, при высокой на конверсию н-гептана начинают отрицательно влиять проявляющиеся диффузионные факторы [31,32].

Согласно ИК-спектральным исследованиям платиносодержащих морденитов, активными центрами реакции являются гидроксильные группы (частота колебаний 3595см^{-1}) [33]. Природа катиона в цеолитах, как известно, является одним из важных факторов, определяющих их каталитические свойства. При изомеризации н-парафинов C_4 - C_6 установлена корреляция между активностью катионных форм морденита и поляризующей способностью катионов. Степень превращения данных углеводородов возрастает при переходе от щелочных и сильноосновных катионов (Na^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) к слабоосновным и амфотерным (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{2+} , V^{2+}).

Каталитическая активность бикатионных систем формируется сложнее, чем следовало ожидать, исходя из аддитивности свойств исходных цеолитов, вследствие миграции катионов [34]. Цеолиты Y и морденит с разным содержанием катионов Cu^{2+} и Ni^{2+} по результатам исследования превращения на них н-гексана разделены по каталитическим свойствам на три типа: классические бифункциональные (NiHM и NiHY со степенью ионного обмена более 30%), монофункциональные CuHM и CuHY со степенью ионного обмена более 40%) и обнаруживающие в за-

висимости от обработки оба типа поведения

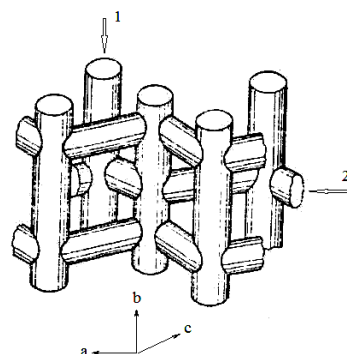
Возможно регулирование типа поведения цеолитов, содержащих никель, путем подбора условий обработки и степени ионного обмена. Цеолиты NiHM и CuHM при мягких условиях обработки ведут себя нестабильно [35]. Высокоэффективна также обработка цеолита галогенсодержащими соединениями (CCl_4 , CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}$ или газообразным хлором, вводимыми пропусканием их паров через катализатор при 300-480 °С. Цеолит, содержащий до 10% хлора подвергают кислотной обработке и наносят на него платину [36,37].

Не менее эффективно и фторирование платиносодержащих морденитов. Такие цеолиты, сохраняющие кристаллическую структуру и адсорбционную емкость, обладают высокой каталитической активностью при изомеризации n-парафинов. Катализатор 0,5% Pt-HM (2% F, связующее $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) уже при 200°C обеспечивает изомеризацию n-бутана в изобутан с селективностью 85.2% при конверсии 36,2% [38].

На активность цеолитсодержащего катализатора как уже отмечалось, значительно влияет не только природа, но и содержание связующего. Так, среди катализаторов на основе морденита и оксида алюминия наиболее селективны при превращениях n-бутана образцы с небольшим содержанием цеолита 5-10%. В результате смешивания морденита с оксидом алюминия формируется более крупнопористая структура катализатора при сохранении высокой степени кристалличности цеолита [39].

Изомеризация на сверхвысококремнеземных цеолитах

Сверхвысококремнеземные (СВК) цеолиты типов ЦВМ, ЦВК, ZSM и силикалита все шире применяют в качестве катализаторов современных химических процессов. В присутствии H-форм ЦВК, в отличие от H-морденита [40] n-пентан подвергается не изомеризации, а главным образом гидрокрекингу и диспропорционированию с образованием алканов $\text{C}_1\text{-C}_4$ и гексанов (табл. 1). Введение Pd в цеолиты приводит к катализаторам, на которых с высокими выходами и селективностями получается изопентан. Поскольку концентрации и силы протонных кислотных центров в H-ZSM5 и H-мордените близки [41], различное поведение катализаторов H-ЦВК и H-морденита в превращении n-пентана можно объяснить неодинаковым размещением активных центров в кристаллической структуре данных цеолитов, а также особенностями их строения.



Модель пористой структуры цеолита ZSM-5 силикалита: 1-прямолинейный канал с поперечным сечением в форме эллипса ($5,7\text{\AA}\times 5,1\text{\AA}$), образованного десятью атомами кислорода, 2 -зигзагообразный канал с поперечным сечением, близким к кругу (диаметром $5,4\text{\AA}$), образованному десятью атомами кислорода

Благодаря тому, что размеры окон, ведущих в каналы структуры пентасилов, больше, чем в узкопористых, и меньше, чем в широкопористых цеолитах, пентасилы проявляют специфическую молекулярно-ситовую селективность. Так, по данным [42] при изомеризации н-гексана на катализаторе 0,5% Pt/H-силикалит получают в основном метилпентаны, а 2,2-диметилбутан образуется лишь в незначительных количествах (табл.2), напротив, в случае Pt/цеолит Y доля 2,2-диметилбутена в изогексанах составляет – 19%.

Таблица 1

Превращение н-пентана на катализаторах из цеолитов ЦВК различного состава [43]

Катализатор	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , (мол)	t, °C	Конверсия	Выход, масс%		
				изо-C ₅ H ₁₂	алканы C ₁ -C ₄	ΣC ₂ H ₄
н-ЦВК	33,3	230	42,7	9,0	27,0	6,7
н-ЦВК	33,3	300	55,0	9,9	41,4	3,7
н-ЦВК	83,0	250	37,2	10,0	21,9	6,3
0,5% Pd/H-ЦВК	33,3	310	64,8	60,0	3,9	0,9
0,5% Pd/H-ЦВК	83,0	330	61,8	59,5	1,4	0,9

Таблица 2

Изомеризация н-гексана на катализаторах 0,5% Pt/стабилизированный паром цеолит Y и 0,5% Pt/силикалит при 15,3 атм и $H_2:C_6H_{14}=3:1$

Катализатор	0,5% Pt/цеолит		0,5% Pt /силикалит		
t, °C	272	262	327	339	351
Конверсия н-С ₆ H ₁₄ , %	81,44	77,39	74,74	75,58	76,88
C ₁ , %	55,42	56,53	68,26	66,22	64,41
C ₂ , %	18,97	14,84	0,64	2,0	3,67

Примечания. Силикалит содержал в виде примеси 0.6 масс.% Al₂O₃ ионным обменом с NH₄⁺ и последующей термообработкой переведен в H-форму с умеренной кислотностью. Приведено содержание метилпентанов (C₁) и 2,2-диметилбутанов (C₂) в продукте C₄

Очевидно, достаточно крупные молекулы 2,2-диметилбутана (критический диаметр $d_{кр}=6,2 \text{ \AA}$) не могут десорбироваться из каналов силикалита (последний и не сорбирует вещества, размеры молекул которых близки к $d_{кр}$ молекул неопентана, 2,2-диметилбутана и др. [42]). Отметим, что в случае катализаторов на основе H-форм узкопористых цеолитов из н-гексана получались только метан и этан [42].

Каталитические свойства цеолита ZSM-5 исследованы при изомеризации н-пентана. На этом цеолите в H-форме конверсия и селективность малы, после введения платины эти показатели резко улучшаются. В отсутствие водорода конверсия снижается, среди продуктов изомеризации преобладают олигомеры. Такой результат подтверждает решающую роль спилловера водорода в активации парафина [44]. На цеолите HZSM-5 (SiO₂:Al₂O₃=48,5) в отсутствие дегидрирующего металла наиболее высока конверсия н-гексана, однако селективность цеолита по изогексанам низка.

В ряду платиносодержащих цеолитов зависимость иная: по активности они уступают катализаторам на основе морденита. Это обусловлено тем, что в отсутствие дегидрирующего компонента, происходит активация непосредственно молекулы парафина, а для образования карбоний-иона из парафина требуется участие более сильных кислотных центров, чем для протонирования ненасыщенных соединений. Введенный в состав цеолита металлический компонент, обеспечивающий образование олефинов, обуславливает участие в реакции более слабых кислотных центров [20].

В ряду СВК-цеолитов исключительно высокоактивен HZSM-4. Скорость изомеризации н-пентана в его присутствии в 20 раз выше, чем на других цеолитах [45,46]. Обнаружен эффект его промотирования следами олефинов.

Форма и размеры пор цеолитов в значительной степени определяют максимально достижимый выход изомеров. Из СВК-цеолитов различных типов наилучшие результаты в изомеризации парафинов C₁₀-C₁₇ показали ZSM-5 и ZSM-22, которые обеспечили выход изопарафинов бо-

лее 70%. Для цеолита ZSM-22 характерна одновременная система пересекающихся каналов, составленных из десятичленных колец.

Эффективный диаметр каналов несколько меньше, чем в цеолите ZSM-5, что определяет особенности молекулярно-ситового эффекта, создаваемого этим цеолитом. Так, изомеризация *n*-парафинов в его присутствии происходит в основном по концевым группам молекул (например, из *n*-декана предпочтительно образуется 2,7-диметилпентан) [47].

Каталитические свойства палладийсодержащего цеолита HZSM-20 исследованы при изомеризации *n*-ундекана и *n*-тетрадекана [48]. Распределение изомеров ундекана при низких конверсиях и температуре 160⁰С аналогично наблюдаемому на содержащем платину цеолите CaY. При изомеризации тетрадекана обнаружено повышенное содержание 5-пропилундекана и отсутствие 5-бутилдекана.

Поскольку цеолит ZSM-20 — широкопористый, для выявления его отличий от цеолита Y по каталитическим свойствам требуются очень объёмные молекулы. Цеолит ZSM-12 в Pd-форме по размеру пор занимает промежуточное положение между цеолитами ZSM-5 и Y, что подтверждается его каталитическими свойствами при изомеризации длинноцепных парафинов [49].

Модифицированные СВК-цеолиты типа «ультрасил» также высокоактивны при изомеризации *n*-парафинов, в частности, *n*-бутана [30]. Из них наиболее активны образцы, содержащие 0,5%Pt, и значительно менее активны образцы, модифицированные катионами Zn²⁺, Co²⁺ и Mn²⁺. В ряду декатионированных форм активность возрастает с уменьшением отношения SiO₂:Al₂O₃.

Считают, что селективное протекание изомеризации обеспечивают активные центры молекул металлов на поверхности кристаллов с высокой степенью дисперсности, за протекание реакций крекинга и диспропорционирования ответственны атомы (кластеры) металлов, находящиеся внутри полостей. По-видимому, в ультрасилах основная часть таких центров находится внутри полостей, что объясняет их невысокую селективность по изобутану [30].

Авторами работ [50-53] показано, что путём сочетания цеолитов различных структурных типов (Y и ZSM-5) в составе бицеолитных катализаторов можно регулировать направление и скорость реакции изомеризации и гидрокрекинга *n*-парафиновых углеводородов. Изомеризирующая активность и селективность бицеолитного катализатора зависит от содержания HZSM. При содержании до 20,0 мас.% HZSM-5 он оказывает промотирующее влияние на изомеризирующую активность Pd-содержащего бицеолитного катализатора. Разработанный Pd-содержащий бицеолитный катализатор для процесса изомеризации *n*-парафиновых углеводородов C₅-C₇ узкой фракции прямогонного бензина (н.к.-62⁰С) и промышленной фракции C₅ превосходит по основным показателям известные

металлцеолитные аналоги: на биеоцитном катализаторе в интервале температур 280-300⁰С, объёмной скорости сырья 1-2 час⁻¹, давлении 30 атм, мольном отношении Н₂/СН равном 3-5, выход изопентана и изогексанов составляет 59-61% и 70-72%, соответственно, при селективности 96-97%.

Среди цеолитов других типов исключительно высокоактивен цеолит β. Он является единственным представителем широкопористого высококремнезёмного цеолита с трёхмерной системой пор [54,55]. Сопоставление его платиносодержащих H-форм по каталитической активности с цеолитами других типов, характеризуемыми равным отношением Si:Al, даёт следующий ряд:

Pt - Hβ(6,7) > Pt - HM(5,0) = Pt- Hβ(14,4) = Pt-HZSM-5(31) > Pt- Hβ (21,7) > Pt - HY(7,3)

Цеолит Pt-Hβ обеспечивает максимальную селективность в образовании диразветвлённых изомеров, характеризуемых наиболее высоким октановым числом. Близкий по активности к нему цеолит Pt-HZSM-5 вследствие ограниченного объёма пор не обеспечивает такого же высокого выхода этих изомеров [54,55]. Цеолит Pd-Hβ по эффективности изомеризации высших парафинов сходен с цеолитом Pd-HY [58].

Деалюминированный Pt-маззит также характеризуется высокой селективностью по диразветвленным изомерам. Изомеризующая способность его в значительной степени зависит от соотношения концентраций решёточного и вне решёточного алюминия [59,60].

Высокую каталитическую активность при изомеризации н-гептана проявляют структурные аналоги цеолитов — силико-алюмофосфатные молекулярные сита (SAPO) со средним диаметром пор 0,55-0,62 нм, содержащие металлы VII группы, вводимый в процессе синтеза гидротермальной кристаллизацией. Изогексан с высокой селективностью образуется в присутствии молекулярного сита SAPO-11, которое содержит платину или палладий [61].

Проведено сравнение характеристик каталитических систем для гидроизомеризации н-октана (конверсия, селективность и выход) для бифункциональных катализаторов на основе морденита, бета и ZSM-5 цеолитов в присутствии и без связующего (бентонита) [62]. В качестве гидрогенирующей-дегидрогенирующей функции была использована подложка, пропитанная платиной (1,0 мас.%). Было обнаружено, что активность катализаторов падает в следующей последовательности: ZSM-5 > beta > морденит. Уменьшение активности агломерированных образцов из-за нейтрализации кислотных центров связующим была спрогнозирована. Относительно сильное падение активности наблюдалось для цеолита ZSM-5, в отличие от противоположного эффекта, наблюдаемого для бета-цеолита. Присутствие частиц алюминиевой структуры (EFAL) в бета агломерированном образце может быть причиной такого поведения из-за

синергетического эффекта между EFAL частицами и Бренстедовскими кислотными центрами в структуре, приводящего к росту силы кислоты.

Селективность изомеров октана для агломерированных образцов морденита и бета-цеолита была очень похожей с неагломерированными образцами. Образец агломерированного ZSM-5 приводит к более высокой селективности изомеров по сравнению с неагломерированными. Причина этого заключается в более высокой степени нейтрализации кислотных центров связующим, поскольку она приводит к более высокой концентрации карбениум ионов и получению изомеров октана. Кроме того, связующее обеспечивает мезо и макропоры в цеолите, и возможность расположиться в них металлу, что позволяет, вероятно, избежать частичную блокаду пор и, следовательно, уменьшает диффузионные ограничения реагентов [62].

Соотношение продуктов гидроизомеризации и гидрокрекинга *n*-гексадекана определяется соотношением кислотной и гидро-дегидрирующей активностей катализатора, а также структурными характеристиками исходного цеолита (ZSM-12, ZSM-5, β , Sapo-9, Sapo-11, Sapo-31). Зависимость содержания изопарафинов от кристаллического размера каналов базового цеолита носит экстремальный характер с максимумом при 0,62-0,63 нм, что соответствует кинетическому диаметру монометилизопарафинов [63].

Реакция гидроизомеризации *n*-октана изучена на платиносодержащих микро-мезопористых катализаторах, полученных рекристаллизацией цеолитов BEA и MOR. Отношение Si/Al оказывает существенное влияние на образование полиразветвлённых состава C₈. Оптимальным для гидроизомеризации *n*-октана является микро-мезопористый катализатор, полученный рекристаллизацией цеолита BEA с Si/Al=25-31, обеспечивающий выход изо-C₈ 25-34%, с селективностью 58-67% при конверсии 38-59%.

Как следует из изложенного, разработаны высокоэффективные способы модифицирования основы катализаторов изомеризации *n*-парафинов. На практике реализованы процессы изомеризации *n*-пентана и пентан-гексановых фракций в присутствии цеолитов типа Y и морденитов, содержащих Pd или Pt. Установлены функции металлического и цеолитного компонентов. Выявлено, что увеличение доли средних кислотных центров и снижение доли сильных кислотных центров при модифицировании цеолитов увеличивает изомеризующую и уменьшает крекирующую активность. Дальнейшие исследования должны быть направлены на изучение высококремнезёмных цеолитов и цеолитоподобных микро- и мезопористых материалов. Особое внимание должно быть уделено влиянию дисперсности активных металлов и их локализации, а также полиметаллических катализаторов, которые при более низких температурах и давлениях будут обладать не только высокой активностью, но и большей длительностью стабильной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Миначев Х.М., Исаков Я. И. Металлсодержащие цеолиты в катализе. М.: Наука, 1976, 112 с.
2. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Том 2, Перевод с англ. М.: Мир, 1980, 422 с.
3. Миначев Х.М., Гаранин В.И., Харламов В.В. и др. Реакции изомеризации и гидрирования углеводородов на цеолитных катализаторах. // Кинетика и катализ. 1972, т. 13, № 5, с. 1101-1112.
4. Харламов В.В. Гидрирование и изомеризация углеводородов на цеолитных катализаторах. // Нефтехимия, 1998, т. 38. №6, с. 439-457.
5. Martens J. A., Jakobs P.A. Evidence for Branching of Long-Chain n-Alkanes via Protonated Cycloalkanes Larger than Cyclopropane. // J. Catal., 1990, v. 124, № 2, p. 357-366.
6. Капустин В.М., Ассад Т. Влияние ионов лантана на активность палладийцеолитного катализатора изомеризации н-октана и н-гексана. // Нефтехимия и нефтепереработка, 1986, №8. с. 21-23.
7. Димитров Х., Димитрова Р., Попова З. Изомеризация н-гексана и дис-пропорционирование толуола в присутствии модифицированных платиносодержащих цеолитов. // Нефтехимия, 1984, т. 24, №3, с. 335-339.
8. Vasilyev A.N., Galich P.N. Isomerization of n-paraffinic hydrocarbons over zeolitic catalysts. // Chemistry and Technology of fuels and oils, 1996, v. 32, № 4, p. 217-223.
9. Dauns H., Wietcamp T. Isomerization of n-paraffenic hydrocarbons over zeolitic catalysts. // Chem. Ind. Techn., 1986, v. 58, № 11, p. 900-902.
10. Солтанов Р.И., Паукшитис Е.А., Юрченко Э.Н., Б.А. Дадашев, С.Э.Мамедов, Б.А.Гасымов. Изучение кислотных свойств поверхности цеолитов, содержащих катионы поливалентных металлов. // Кинетика и катализ, 1984, т. 25, № 3, с. 729-33.
11. Солтанов Р.И., Паукшитис Е.А., Юрченко Э.Н. Исследование влияния кислотных свойств цеолитов на каталитическую активность в реакции изомеризации н-бутана в изобутан. // Кинетика и катализ, 1985, т. 26. № 6, с. 1398-1403.
12. Дадашев Е.А., Мамедов С.Э., Сарыджанов А.А., Джавадова К.Г. Реакция изомеризации н-гексана на Pd-цеолитном катализаторе, содержащем катионы РЗЭ. // Нефтехимия, 1980, т. 20, № 5, с. 655-658.
13. Мамедов С.Э., Дадашев Б.А. Изомеризация н-гексана на Ро-цеолитных катализаторах, содержащих редкоземельные и переходные элементы. // Кинетика и катализ, 1985, т. 26, № 1, с. 236-238.
14. Мирзалиева С.Э, Мамедов С.Э. Кобальтсодержащие цеолитные катализаторы в реакции изомеризации н-гексана // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2006, №1, с. 107-109.
15. Ахмедов Э.И. Влияние состава палладийсодержащих цеолитов типа У на их каталитические и кислотные свойства в реакции изомеризации н-гексана. // Нефтехимия, 2000, т. 40, № 1, с. 41-43.
16. Мамедова А.З., Ахмедов Э.И., Мамедов С.Э. Каталитические свойства Pd-содержащих цеолитных катализаторов, модифицированных лантаном и хромом, в реакции изомеризации н-гептана. // Вестник БГУ, 2012, №4, с. 13-15.
17. Мамедова А.З., Ахмедов Э.И., Мирзалиева С.Э., Мамедов С.Э. Гидроизомеризация н-гептана и н-нонана на Pd-цеолитном катализаторе, модифицированном гольмием. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2013, №3, с. 26-27.
18. Blomsma E., Martens J.A., Jakobs P.A. Isomerization and Hydrocracking of Heptane over Bimetallic Bifunctional PtPd/H-Beta and PtPd/USY Zeolite Catalysts. // J. Catalysis, 1997, v. 165, p. 241-248.
19. Бурсиан Н.Р., Коган С.Б. Каталитические превращения парафиновых углеводородов в изопарафины и олефины. // Успехи химии, 1989., т. 58. № 3, с. 451-474.

20. Бурсиан Н.Р., Коган С.Б., Шавандин Ю. А. Исследование каталитических свойств сверхвысококремнеземных цеолитов в некоторых реакциях карбонийонного типа. // Журнал прикладной химии, 1986, т. 59, № 4, с. 769-773.
21. Харламов В.В. Гидрирование и изомеризация углеводородов на цеолитных катализаторах. // Нефтехимия, 1998, т.38, № 6, с. 439-457
22. Бурсиан Н.Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов. Л.: Химия, 1985, 192с.
23. Устиловская Э.Я., Савчиц М.Ф., Егизаров Ю. Г. Изомеризация n-гептана на никель-содержащем кальций-декаатионированном цеолите. // Весті АН БССР, сер. Химическая, 1989, № 3, с. 31-34.
24. Guisnet M., Fouche V., Belloum M. Mechanisms of the skeletal isomerization of n-butene over H-Fer zeolite. // Appl. Catal., 1991, v. 71, № 2, p. 295-306.
25. Martens J.A., Tielen M., Jacobs P.A. / In: Proc. Int. Symp. "Zeol. Catal. Sorb, and Deterg. Build.: Appl. and Innov.", Würzburg, sept. 4-8, 1988, Amsterdam etc., 1989, p. 39-40.
26. Gubicza L., Ujhidy A., Olaszi V.J. et al. Study of hydroisomerization of normal hexane on natural mordenite catalysts. // React. Kinet. Catal. Lett., 1989, v. 31, №1, p. 93-99.
27. Васильев А.Н., Галич П.Н. Изомеризация n-парафиновых углеводородов на цеолитных катализаторах. // Химия и технология топлив и масел, 1996, № 4, с.44-48.
28. Абрамова А.В., Сливинский Е.В., Китаев Л.Е. и др. Направленное модифицирование кислотных характеристик ультрастабильного цеолита соединениями бора и фосфора. // Нефтехимия, 2000, т. 40, № 3, с. 181.
29. Абрамова А.В., Сливинский Е.В., Матиева З. и др. Направленное модифицирование кислотных характеристик ультрастабильного цеолита Y. Влияние обработки соединениями фосфора и бора на активность в изомеризации n-гексана. // Нефтехимия, 2000, т. 46, № 4, с. 278-286.
30. Крупина И.Н., Дорогочинский А.З. Каталитические свойства цеолитов типа ультрасил в превращениях n-бутана. // Нефтехимия, 1984, т. 24, №30, с. 326-330.
31. Крупина И.Н. Превращение n-бутана на цеолитсодержащих катализаторах на основе морденита и оксида алюминия. // Нефтехимия, 1988, т. 28, №6, с. 746-752.
32. Joeri F.M. Denayer, B. De Jonckheer, M. Hloch, G.B. Marin at al. Molecular Competition of C₇ and C₉ n-alkanes in Vapor- and Liquid-Phase Hydroconversion over bifunctional Pt-USY zeolite catalysts. // Journal of Catalysis, 2002, v. 210, p. 445-452.
33. Mishin I.V., Reschetilowski W., Rubinshteyn A/M/, Wendland K.P. Spalten and isomerisieren von paraffinen an dealuminierten mordeniten. // Z. Anorg and allg. chem., 1980, B. 467, № 8, P. 17-23.
34. Крупина И.Н., Дорогочинский А.З., Шмаилова В. И. Превращения n-бутана на модифицированных высококремнеземных цеолитах. // Известия ВУЗов, Нефть и газ, 1984, № 8, с. 43-46.
35. Exner H., Fetting F. Effect of doping with nickel and copper on catalytic behaviour of wide-pore zeolites with different pore structures. // Chem. and End. Technol, 1991, v.14, № 3, p. 200-208.
36. Siato M., Jwasaki T. Izomerization of n-pentane on group VIII metal/hydrogen-zeolite. // J. Catal, 1977, № 1, p. 30-38
37. Buch R. Selective isomerization of n-hexane on Ni-alumosilicate catalysts. // J. Catal, 1979, v. 58, № 2, p. 220-227.
38. Maness J.A., Dooley K.M. Paraffin isomerization and disproportionation catalyzed by Pd-loaded fluorided mordenites. // J. Catal., 1989, v. 117, № 2, p. 322-334.
39. Крупина И.Н. Активность и селективность высококремнеземных элементосиликатных цеолитов в превращении n-бутана. // Нефтехимия. 1988, т. 28, № 6, с. 746-752.
40. Исаков А.И., Миначев Х.М. Каталитические свойства сверхвысококремнеземных цеолитов в превращениях некоторых углеводородов. // Успехи химии, 1982, т.51, №12,

- c. 2069-2095.
41. Naccache, Y. Ben Taarit. Recent developments in catalysis by zeolites. // *Pure Appl. Chem.*, 1980, v. 52, p. 2175-2180.
 42. Якобс П. Карбонийонная активность цеолитов. М.: Химия, 1983, 245с.
 43. Харламов В.В, Миначев Х.М. Катализ и диффузия в цеолитах. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1986, №7, с. 1478-1482.
 44. Roldan, A.M.Beale, M.S. Sanchez, F.J. Romero-Salguero, C.J.-Sanchidrian et al. Effect of the impregnation order on the nature of metal particles of bifunctional Pt/Pd-supported zeolite Beta materials and on their catalytic activity for the hydroisomerization of alkanes. // *Journal of catalysis*, 2008, v. 254, p.12-26.
 45. Chen J.K., Martin A.M., Kim V.G., John V.T. Competitive Reaction in intrazeolitic media. // *Ing: Chem. Res.*, 1988, v. 27, № 3, p. 401-408
 46. Chen J.K., Martin A.M., Kim V.G., John V.T. A kinetic analysis of competitive reaction in intrazeolitic media. // *Chem. Eng. Sci.*, 1990, v. 45, № 3, p. 575-560.
 47. Ernst S., Weitkamp J., Martens J. A. et al. Synthesis and shape-selective properties of ZSM-22. // *Appl. Catal.*, 1989, v. 48, № 1, p. 137-148.
 48. Weitkamp J., Ernst S., Cortes C.V. et al. // In: *Proc. 7th Int. Zeolite Conf., Tokyo, August 17-22, 1986*, p. 239-240.
 49. Weitkamp J., Jakobs P.A., Martens J.A. Isomerization and hydrocracking of C₉ through C₁₆ n-alkanes on Pt/HZSM-5 zeolite. // *Appl.Catal*, 1983, v. 8, № 1, p. 123-129.
 50. Ахмедов Э.И. Каталитическая изомеризация парафиновых углеводородов. // *Известия Бакинского Университета*, 2002, №1, с.17-31.
 51. Ахмедов Э.И. Влияние добавок высокоремнеземного цеолита типа пентасила на активность палладийцеолитного катализатора изомеризации н-гексана и н-гептана. // *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2000, №3, с.16-18.
 52. Ахмедов Э.И. Исследование каталитических свойств Pd-содержащих биеолитных систем в изомеризации н-гептана и узкой фракции прямогонного бензина. // *Известия Бакинского Университета*, 2000, №1, с.19-22.
 53. Гахраманов Т.О., Ахмедов Э.И., Мамедов С.Э. / Тезисы докладов 5-ой Всероссийской цеолитной конференции, Звенигород, 2008, с.172-173.
 54. Guisnet M., Fouche V. Isomerization of n-hexane of platinum dealuminated mordenite catalysts. III Influence of hydrocarbon impurities. // *Appl. Catal.*, 1991, v. 71, № 2, p. 307-312.
 55. Александрова И.В., Бурсиан Н.Р. и др. Синтез катализатора на основе морденита для процесса изомеризации парафиновых углеводородов. / Тез. докл. научной конференции «Получение, изучение и применение синтетических цеолитов», Тбилиси, 1990, с.65-66
 56. Martens J.A, Perex-Pariente J, Jakobs P.A. / In: *Proc. Int. Symp. Zeol. Catal. Siofok.*, May 13-16, 1985, Szeged 1985, p. 487-195.
 57. K.-j.Chao, H.-c. Wu, L.-j. Leu, Hydroisomerization of light normal paraffins over series of platinum-loaded mordenite and beta catalysts. // *Appl. Catal. A*, 1996, v. 143, p. 223-243.
 58. Fajula F., Bouler M., Coq B. et al. / In: *Proc. Int. 10 th Int. Congr. Catal.*, Budapest, July 19-24, 1993. p. 159-161.
 59. Fajula F., Bouler M., Coq B et al. / In: *Proc. Int. 10 th Int. Congr. Catal.*, Budapest, July 19-24, 1993, p. 1007-1016.
 60. J.M. Campelo, F. Lafont, J.M. Marinas. Hydroisomerization and Hydrocracking of n-Heptane on Pt/SAPO-5 and Pt/SAPO-11 Catalysts. // *Journal of Catalysis*, 1995, v. 156, p. 11-18
 61. De Lucas A., Valverde J.L., Sanches P. Hydroisomerization of n-octane over platinum catalysts with or without binder. // *Appl. Catalysis*, 2005, v. 282, p. 15-24.
 62. Лопаткин С.В., Ионе К.Т. Гидроизомеризация н-гексадекана на бифункциональных катализаторах с цеолитами различной структуры. // *Нефтехимия*, 2002, 42, №3, с. 214.
 63. Караханов Э.А., Кардашев С.В. и др. Гидроизомеризация н-додекана на бифункцио-

нальных катализаторах, содержащих мезопористые алюмосиликаты. // Нефтехимия, 2012, т. 52, №4, с. 256-261.

64. Коннов С.В., Монахова Ю.В., Князева Е.Е. и др. Гидроизомеризация n-октана на палладийсодержащих микро-мезопористых молекулярных ситах. // Нефтехимия, 2009, т.49, №1, с. 83-89.

METALSEOLIT KATALIZATORLAR ÜZƏRİNDƏ n-PARAFİN KARBOHİDROGENLƏRİNİN İZOMERLƏŞMƏSİ

**A.Z.MƏMMƏDOVA, S.E.MİRZƏLİYEVƏ, E.İ.ƏHMƏDOV,
N.F.ƏHMƏDOVA, S.E.MƏMMƏDOV**

XÜLASƏ

İcmalda C₅-C₁₆ n-parafin karbohidrogenlərinin izomerləşməsinə aid işlərin nəticələri müzakirə olunur. Bifunksional metalseolit katalizatorları üzərində doymuş karbohidrogenlərin izomerləşməsinin nəticələrini nəzərdən keçirdikdə katalizatorların hidro-dehidrogenləşmə, izomerləşmə və turşu funksiyalarının nisbəti, fojazit, mordenit və yüksəksilisiumlu seolitlərin xüsusiyyətləri, doymuş karbohidrogenlərin izomerləşməsi üçün yüksək seçiciliyə malik olan katalizatorların hazırlanması üçün müxtəlif modifikasiya metodlarından istifadə imkanları və bi-seolit kompozisiyalardan tətbiq olunması müzakirə edilir.

Açar sözlər: n-parafin karbohidrogenləri, fojazit, mordenit, ZSM növlü seolitlər, dealüminiumlaşma, deqationlaşma, modifikasiya.

ISOMERIZATION OF n-PARAFFIN HYDROCARBONS ON THE BASIS OF METAL ZEOLITE CATALYSTS

**A.Z.MAMMADOVA, S.E.MIRZALIYEVA, E.I.AHMADOV,
N.F.AHMADOVA, S.E.MAMMADOV**

SUMMARY

The present review studies the results of the isomerization of n-paraffins C₅-C₁₆. The hydrodehydrogenation, isomerisation and the relation of acidic functions as well as the peculiarities of foschazite, mordenite and high-silica type zeolites under the saturated hydrocarbon isomerization on the basis of bifunctional metal zeolite catalysts have been discussed. The availabilities of different modification techniques and application of bi - zeolite compositions for the preparation of high selectivity catalysts for saturated hydrocarbon isomerizations have been studied.

Key words: n-paraffin hydrocarbons, foschazite, mordenite type zeolites, ZSM, dealuminizing, decation exchange, modifying.

Поступила в редакцию: 29.12.2014 г.

Подписано к печати: 22.01.2015 г.