

УДК 665.656 : 542.973

## ИЗОМЕРИЗАЦИЯ *n*-ГЕПТАНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ Pt/MOR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

© 2014 г. **М.Д. Смоликов**<sup>1,2</sup>,  
**В.А. Шкуренко**<sup>1</sup>, **С.С. Яблокова**<sup>1</sup>,  
**Д.И. Кирьянов**<sup>1</sup>, **Е.А. Белопухов**<sup>1</sup>,  
**В.И. Зайковский**<sup>3</sup>, **А.С. Белый**<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск

<sup>2</sup> Омский государственный технический университет

<sup>3</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

### Введение

Согласно техническому регламенту Таможенного союза [1] с 1 января 2015 г. в России вступают в действие требования к автобензину класса 4, а через год — класса 5. Одним из основных требований является ограничение по содержанию в автобензине ароматических углеводородов, в том числе бензола, в количестве 35,0 и 1,0 об.% соответственно. Следует отметить, что базовым компонентом автобензина является продукт процесса каталитического риформинга — риформат, который в зависимости от качества исходного сырья и жесткости процесса содержит 65—70 мас.% ароматических углеводородов, в том числе 2—6 мас.% бензола. Средняя доля риформата на НПЗ России составляет 50 % и достигает 70—75 % в случае отсутствия на заводе процесса каталитического крекинга, то есть на каждом втором предприятии [2, 3]. Таким образом, содержание ароматических углеводородов и бензола в риформате определяет их уровень и в товарном автобензине.

Один из путей решения данной проблемы — ректификация широкой бензиновой фракции н.к.-180 °С не на две составляющие (н.к.-85 °С и 85—

180 °С) а на три: фракции н.к.-70 °С (сырье для процесса изомеризации C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub>-парафинов), 105—180 °С (сырье для процесса каталитического риформинга) и 70—105 °С, которая преимущественно содержит гептаны и направляется на изомеризацию [4]. Выделение дополнительной фракции 70—105 °С оптимизирует состав сырья процессов изомеризации C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub>-парафинов (минимизирует содержание нафтенов C<sub>6</sub> и бензола) и каталитического риформинга (минимизирует содержание бензолобразующих соединений и увеличивает молекулярную массу парафиновой части с повышением селективности ароматизации).

С другой стороны, переработка фракции 70—105 °С в направлении изомеризации исключает образование толуола и позволяет существенно снизить содержание ароматических углеводородов в товарном автобензине (на 5—10 мас.% в зависимости от состава исходного сырья и доли риформата в товарном бензине). Кроме того, в риформате значительно снижается содержание бензола, что позволяет выполнить требования по его содержанию в товарном автобензине без дополнительной переработки легкой части риформата.

Следует подчеркнуть, что низкие октановые числа (ИМ) *n*-гептана (0) и его монозамещенных изомеров — метилгексанов (42—52) не позволяют применить для процесса изомеризации гептановой фракции 70—105 °С вариант технологии «за проход», как в случае изомеризации C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub>-парафинов (октановое число изомеризата равно 52—56 против 80—84 (ИМ) соответственно). Поэтому необходимо обеспечить выделение низкооктановых компонентов — *n*-гептана и метилгексанов — из продукта и их рецикл на смешение с исходным сырьем. В этом случае октановое число целевого продукта — смеси диметил-

**Смоликов М.Д.** — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Тел.: (3812) 67-33-34.  
E-mail: smolikov@ihcp.oscsbras.ru

**Шкуренко В.А.** — аспирант того же института. Тел. тот же

**Яблокова С.С.** — ведущий инженер того же института. Тел. тот же.  
E-mail: sveta@ihcp.ru

**Кирьянов Д.И.** — технолог того же института. Тел. тот же

**Белопухов Е.А.** — инженер того же института. Тел. тот же.  
E-mail: eugebel@ihcp.ru

**Зайковский В.И.** — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

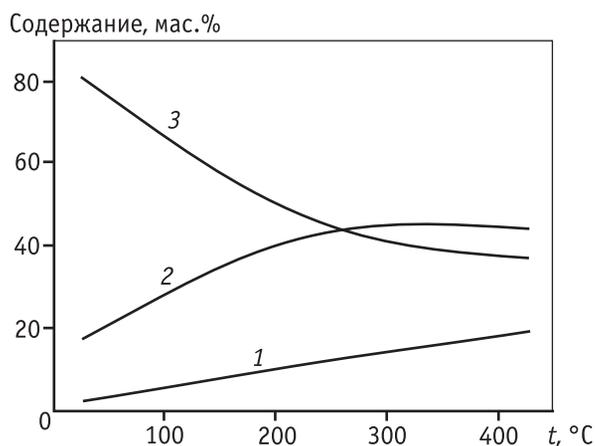
**Белый А.С.** — д-р хим. наук, проф., заведующий лабораторией Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Тел.: (3812)-67-33-34.  
E-mail: belyi@ihcp.oscsbras.ru

пентанов и 2,2,3-триметилбутана может достигнуть 85–87 (ИМ), что соответствует октановому числу продукта переработки фракции 70–105 °С по варианту каталитического риформинга.

На рис. 1 представлены данные по составу равновесной смеси *n*-гептана, метилгексанов, а также ди- и триметилзамещенных (ДТМЗ) изомеров [5], из которых следует, что для образования ДТМЗ оптимальной является низкотемпературная область до 200 °С, аналогично образованию 2,2-диметилбутана при изомеризации *n*-гексана. В то же время в отличие от пентанов и гексанов гептаны при использовании катализаторов с повышенной кислотностью могут подвергаться побочной реакции гидрокрекинга с образованием газообразных продуктов — пропана и бутанов, поэтому благоприятный температурный интервал переработки фракции 70–105 °С смещается в область 150–350 °С, где используются катализаторы с оптимальной кислотностью, подавляющие побочные реакции гидрокрекинга и дегидрирования нафтенов C<sub>6</sub>–C<sub>7</sub> до ароматических углеводородов.

В качестве катализаторов изомеризации *n*-гептана в настоящее время предлагаются системы на основе цеолитов (H-MOR, Hβ, HY, HZSM-5), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> и WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> [6–8].

Наиболее эффективные показатели, по литературным данным, достигаются на вольфрамсодержащих катализаторах. Однако будет целесообразным первоначально исследовать активность катализаторов на основе цеолита H-морденит в реакции изомеризации *n*-гептана в связи с тем, что его производство хорошо отработано в промышленном масштабе для



**Рис. 1.** Содержание *n*-гептана (1), монозамещенных изомеров (2), ди- и триметилзамещенных изомеров (3) в равновесной смеси

процесса изомеризации пентан-гексановой фракции. Кроме того, по данным [9], при оптимизации кислотной функции катализатор Pt/H-MOR может быть применен в реакции гидроизомеризации бензола и изомеризации циклогексана, которые также присутствуют во фракции 70–105 °С.

Целью данной работы является оптимизация кислотных свойств носителя катализатора путем добавления к цеолиту связующего компонента — оксида алюминия — и определение влияния предшественника платины в виде H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> и [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> на каталитические показатели реакции изомеризации *n*-гептана.

## Экспериментальная часть

Катализаторы готовили на смешевом носителе MOR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с использованием для пропитки соединений платины H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> и [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>. Для приготовления носителей катализаторов использовали NH<sub>4</sub>-форму морденита (MOR) производства компании Zeolyst International с кислотным модулем SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 20, а также псевдобемит (AlOOH), предоставленный компанией Sasol Germany GmbH. Порошки смешивали на начальной стадии перед пептизацией псевдобемита. После формования на экструдере смешевой носитель сушили и прокаливали при температуре 500 °С в атмосфере воздуха, при этом NH<sub>4</sub>-форма морденита переходила в H-форму, а псевдобемит — в γ-оксид алюминия. Кислотность смешевого носителя регулировали соотношением цеолит/связующее: содержание морденита в смешевом носителе варьировалось от 10 до 50 мас.%. Далее смешевой носитель обозначен как AMOR-10÷50, где А — оксид алюминия, MOR — морденит, а числовой индекс — массовое содержание цеолита в носителе.

Для приготовления катализаторов Pt<sub>к</sub>/AMOR-10÷50 платину наносили пропиткой носителя из раствора кислоты H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Для приготовления катализаторов Pt<sub>а</sub>/AMOR-10÷50 платину наносили пропиткой из раствора аммиаката платины [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>. Содержание платины в готовых катализаторах составляло 0,3 мас.%. Номенклатура и состав исследованных катализаторов приведены в табл. 1.

Все катализаторы после нанесения платины были высушены на воздухе при температуре 120 °С, а катализаторы, приготовленные с использованием аммиаката платины, после сушки дополнительно

Таблица 1  
Номенклатура и состав катализаторов

Образец	Содержание Pt, мас. %	Состав носителя, мас. %	Предшественник Pt
Pt <sub>K</sub> /AMOR-10	0,3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 90 Н-Морденит – 10	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>
Pt <sub>K</sub> /AMOR-30	0,3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 70 Н-Морденит – 30	
Pt <sub>K</sub> /AMOR-50	0,3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 50 Н-Морденит – 50	
Pt <sub>A</sub> /AMOR-10	0,3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 90 Н-Морденит – 10	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub>
Pt <sub>A</sub> /AMOR-30	0,3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 70 Н-Морденит – 30	
Pt <sub>A</sub> /AMOR-50	0,3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 50 Н-Морденит – 50	

прокаливали в токе осушенного воздуха при 450 °С в течение 3 ч.

Исследования образцов катализаторов в реакции изомеризации *n*-гептана проводили на проточной установке с изотермическим трубчатым реактором. Загружаемый в реактор объем катализатора — 2 см<sup>3</sup> (фракция 0,25—0,75 мм). После загрузки в реактор катализатор восстанавливали в токе очищенного водорода при равномерном (в течение 1 ч) увеличении температуры до 350 °С и выдержкой при этой температуре в течение 1 ч. В качестве сырья использовали *n*-гептан марки ХЧ. Условия испытаний:  $t = 200 \div 320$  °С,  $P = 1,5$  МПа,  $H_2/CH = 3/1$  моль/моль. Объемная скорость подачи *n*-гептана составляла 1 ч<sup>-1</sup>.

Анализ продуктов осуществляли в режиме online на хроматографе «Цвет-800» с капиллярной колонкой PONA/PIONA компании J&W Scientific. Мерой активности катализаторов служила конверсия *n*-гептана. Селективность изомеризации определяли как отношение выхода суммы изомеров гептана к выходу всех продуктов реакции изомеризации. Мерой качества изомеризата служила «глубина изомеризации», которую определяли как массовое содержание ди- и триметилзамещенных (ДТМЗ) высокооктановых изомеров гептана в сумме всех гептанов.

Прямое наблюдение мест локализации частиц платины в катализаторах проводили методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР). Снимки получали на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением по решетке 0,14 нм, при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для исследований в

Таблица 2  
Модельные образцы катализаторов для электронной микроскопии

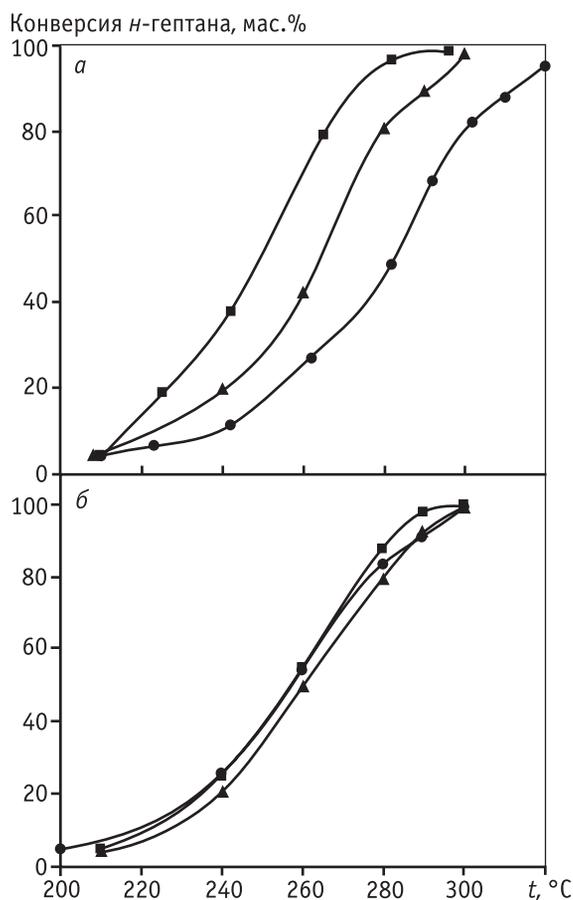
Образец	Pt, мас. %	Состав носителя, мас. %	Предшественник Pt
Pt <sub>A</sub> /MOR	1,39	Н-Морденит – 100	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub>
Pt <sub>A</sub> /AMOR	1,37	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 70 Н-Морденит – 30	
Pt <sub>K</sub> /A	1,44	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 100	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>
Pt <sub>K</sub> /AMOR	1,39	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 70 Н-Морденит – 30	

виде суспензий в этаноле помещали на перфорированные углеродные пленки, закрепленные на стандартных медных сетках, и после высушивания при комнатной температуре вводили в камеру образцов электронного микроскопа. Для измельчения агрегатов частиц образцов, взвешенных в суспензиях, применяли диспергирование ультразвуком с частотой 35 кГц и плотностью излучения не более 1 Вт/см<sup>2</sup>. Исследования методом ПЭМВР выполнены на модельных катализаторах с повышенным содержанием металла (табл. 2).

## Обсуждение результатов

### Изомеризация *n*-гептана на катализаторах Pt/MOR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленных с использованием H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>

Показатели превращения *n*-гептана приведены в табл. 3 и на рис. 2, а, 3, а и 4, а. Из представленных данных следует, что при увеличении содержания морденита в составе катализатора активность, которая характеризуется величиной конверсии, возрастает (см. рис. 2, а). При этом селективность процесса сохраняется на высоком уровне — в диапазоне 74—89 % при изменении конверсии *n*-гептана в пределах 68—80 %. Этим объясняется высокий выход жидких продуктов изомеризации C<sub>5+</sub> — 85—97 мас. % в температурном диапазоне до 280 °С. При более высоких температурах селективность реакции изомеризации *n*-гептана резко падает (см. рис. 3, а). Снижение селективности в данном случае объясняется увеличением скорости побочных реакций расщепления с образованием газообразных продуктов состава C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub> (см. табл. 3), что в свою очередь связано с высокой кислотностью цеолитного компонента в составе смесевых носителей катализаторов.

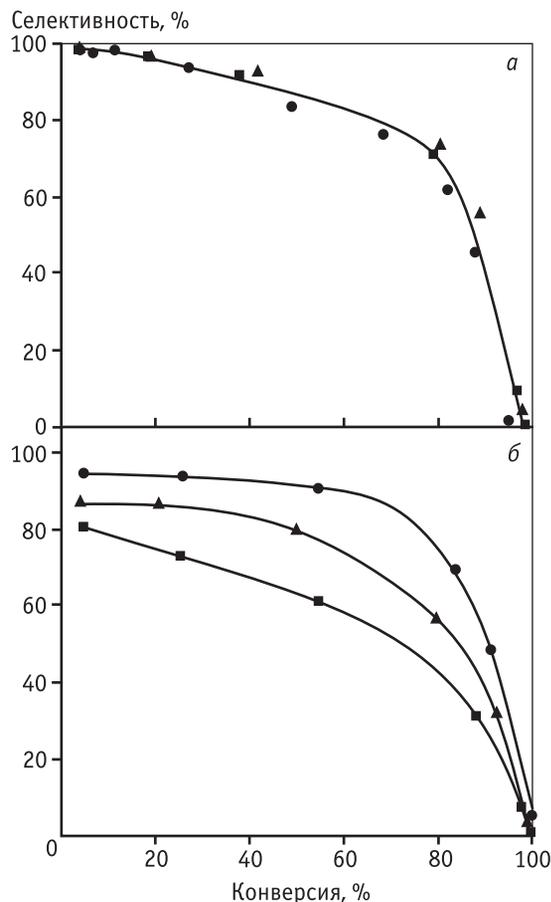


**Рис. 2.** Температурная зависимость конверсии *n*-гептана на катализаторах Pt/AMOR, пропитанных платиной из кислоты (а) и аммиака (б):

■ – Pt/AMOR-50; ▲ – Pt/AMOR-30; ● – Pt/AMOR-10

Как уже отмечалось, целевыми продуктами изомеризации *n*-гептана являются разветвленные ди- и триметилзамещенные изомеры (ДТМЗ) гептана, которые определяют качество изомеризата — его октановые характеристики. В табл. 3 показано, что с увеличением доли цеолита от 10 до 50 % наибольшая достигнутая глубина изомеризации составляет 27–31 % при температурах 280–310 °С. Вместе с тем селективность изомеризации в этом интервале температур существенно уменьшается — до 9–56 %, что будет снижать выход продуктов изомеризации.

На рис. 4, а показаны графики изменения выхода ДТМЗ изомеров гептана для катализаторов Pt<sub>к</sub>/AMOR-10÷50, приготовленных с использованием платинохлористоводородной кислоты. Видно, что графики выходов ДТМЗ для всех образцов в зависимости от температуры проходят через максимум. Добавление в смесевой носитель цеолита от 10 до 50 % перемещает область протекания реакции изомери-



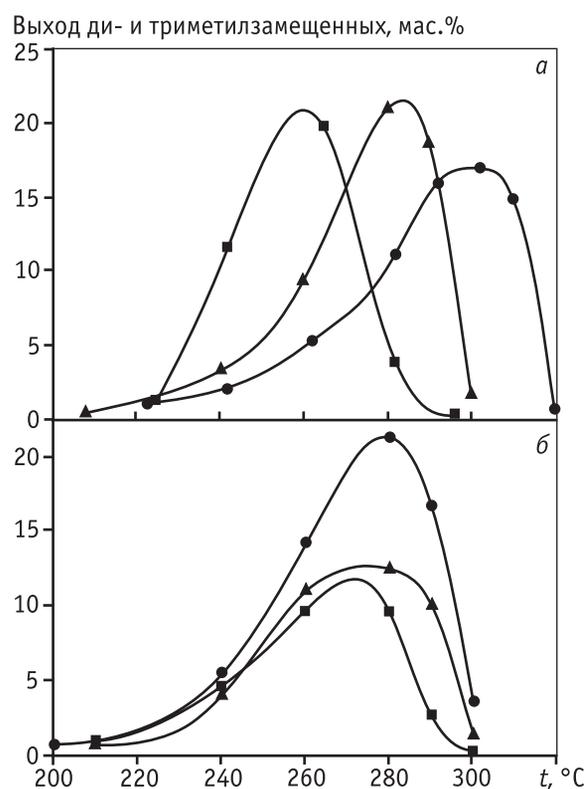
**Рис. 3.** Селективность катализаторов Pt/AMOR, пропитанных платиной из кислоты (а) и аммиака (б), в зависимости от конверсии *n*-гептана:

■ – Pt/AMOR-50; ▲ – Pt/AMOR-30; ● – Pt/AMOR-10

зации к более благоприятным с термодинамической точки зрения температурам. Выход ДТМЗ-изомеров гептана для катализатора Pt<sub>к</sub>/AMOR-30 достигает 20,9 мас.% при 280 °С и является максимальным среди исследованных образцов, при этом выход стабильного катализата C<sub>5+</sub> составляет 82 мас.% на сырье. Максимальный выход ДТМЗ для катализатора Pt<sub>к</sub>/AMOR-10 достигает 16,9 мас.% при 300 °С, а для катализатора Pt<sub>к</sub>/AMOR-50 — 19,7 мас.% при 260 °С.

#### **Изомеризация *n*-гептана на катализаторах Pt/MOR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленных с использованием [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>**

Показатели превращения *n*-гептана приведены в табл. 4 и на рис. 2, б, 3, б и 4, б. Из представленных данных следует, что при увеличении содержания в катализаторе морденита от 10 до 50 мас.% в температурном интервале 200–300 °С конверсия гептана практически не меняется и остается одинаковой для



**Рис. 4.** Выход ди- и триметилзамещенных изомеров гептана (ДТМЗ) в присутствии катализаторов Pt/AMOR, пропитанных платиной из кислоты (а) и аммиака (б), в зависимости от температуры:  
 ■ – Pt/AMOR-50; ▲ – Pt/AMOR-30; ● – Pt/AMOR-10

всех катализаторов при фиксированной температуре. Напротив, селективность изомеризации *n*-гептана в значительной степени зависит от доли цеолита в катализаторе и при конверсии 80–85 % составляет 75, 54 и 40 % при содержании морденита в носителе 10, 30 и 50 % соответственно. Глубина изомеризации для катализатора Pt<sub>A</sub>/AMOR-10 составляет 73,7 %. Это наибольший показатель среди исследованных образцов, приготовленных на основе аммиаката платины. Однако низкая селективность не будет способствовать увеличению выхода высокооктанового продукта реакции изомеризации.

Как видно из данных, приведенных в табл. 4, максимальный выход ДТМЗ в данной группе образцов достигается на катализаторе Pt<sub>A</sub>/AMOR-10 при 280 °С и составляет 21,3 мас.%, а выход стабильного катализата C<sub>5+</sub> – 79 мас.%, что близко к показателям лучшего катализатора на основе H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. В то же время два других образца, приготовленных из аммиаката платины, значительно уступают по выходу ДТМЗ (10–11 мас.%)

#### Исследование локализации платины методом ПЭМВР

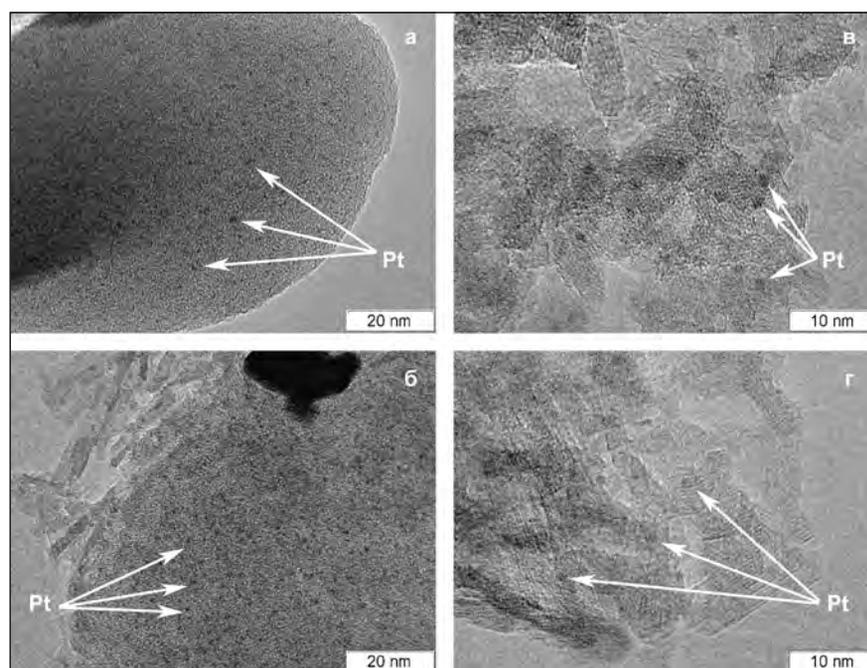
Исследование мест локализации платины при вариации природы предшественника выполнено на модельных образцах катализаторов с повышенным содержанием платины (в среднем 1,4 мас.%). С целью селективного закрепления

платины на цеолитной матрице использовали аммиакат платины [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>, а для адсорбции на поверхности оксида алюминия была использована кислота H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Номенклатура образцов приведена в табл. 2.

На рис. 5 показаны снимки поверхности исследованных образцов катализаторов. Можно отметить следующие особенности:

– на цеолите (см. рис. 5, а) при нанесении платины из аммиаката наблюдается мономодальное распределение частиц Pt размерами 0,8–0,9 нм, что совпадает с размером каналов цеолита. Практически вся платина локализована внутри цеолитных каналов;

– на смешевом носителе AMOR-30 (см. рис. 5, б) при про-



**Рис. 5.** Снимки катализаторов, полученные методом ПЭМВР: Pt<sub>A</sub>/MOR (а); Pt<sub>A</sub>/AMOR (б); Pt<sub>K</sub>/A (в); Pt<sub>K</sub>/AMOR (г)

Таблица 3

Показатели реакции изомеризация *n*-гептана на образцах, пропитанных платиной из кислоты (Pt<sub>к</sub>/AMOR)

Катализатор	<i>t</i> , °C	Конверсия <i>n</i> -C <sub>7</sub>	Селективность изомеризации	Выход				Глубина изомеризации **
				Стабильный катализат (углеводороды C <sub>5+</sub> )	Изомеры гептана	ДТМЗ*	Продукты крекинга (углеводороды C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )	
				мас. %				
Pt <sub>к</sub> /AMOR-10	220	6,7	86,2	99,8	5,8	1,1	0,2	1,1
	240	11,4	88,6	99,6	10,1	2,1	0,4	2,1
	260	25,5	86,8	97,6	22,1	5,2	2,4	5,4
	280	49,1	83,0	93,1	40,8	11,2	6,9	12,2
	290	68,5	76,0	85,6	52,0	15,9	14,4	19,0
	300	82,2	61,5	71,4	50,6	16,9	28,6	24,8
	310	87,9	48,1	58,6	42,3	14,8	41,4	27,3
	320	95,3	1,7	11,5	1,6	0,7	88,5	10,4
Pt <sub>к</sub> /AMOR-30	210	3,9	77,9	99,9	3,0	0,4	0,1	0,4
	240	19,3	92,1	99,5	17,8	3,3	0,5	3,3
	260	41,9	91,8	97,9	38,5	9,2	2,1	9,5
	280	80,6	74,6	81,9	60,1	20,9	18,1	26,3
	290	89,1	56,4	64,6	50,2	18,6	35,4	30,4
	300	97,9	4,0	11,1	3,9	1,6	88,9	26,9
Pt <sub>к</sub> /AMOR-50	220	6,7	85,2	99,6	5,7	1,2	0,4	1,2
	240	45,8	91,3	97,2	41,8	11,7	2,8	12,1
	260	79,4	70,6	79,9	56,1	19,7	20,2	25,6
	280	96,8	9,3	19,9	8,9	3,8	80,0	31,4
	300	98,7	0,5	9,7	0,5	0,2	90,3	11,2

\* Ди- и триметилзамещенные изомеры.  
 \*\* Отношение ДТМЗ к сумме гептанов.  
 Условия: *P* = 1,5 МПа, ОСПС = 1 ч<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/СН = 3 моль/моль.

питке из аммиаката также наблюдается узкое распределение частиц металла по размерам — 0,8—0,9 нм. На оксиде алюминия частиц платины обнаружено не было. Следовательно, местом локализации платины из раствора аммиаката на смешанном носителе также служит внутренняя поверхность каналов цеолита. Появление редких крупных агломератов платины (до 25 нм — рис. 5, б, сверху) на цеолите связано с повышенной концентрацией пропиточного раствора [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>, необходимого для приготовления образцов с повышенным содержанием платины;

— на оксиде алюминия (см. рис. 5, в) при использовании в качестве исходного соединения

H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> обнаружены дисперсные частицы Pt размером 0,9—1,2 нм;

— на смешанном носителе (см. рис. 5, г) при использовании H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> дисперсная Pt с размером частиц 0,9—1,2 нм распределена по поверхности кристаллитов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На поверхности цеолитных кристаллов платины не обнаружено.

Таким образом, прямое наблюдение частиц Pt свидетельствует, что применение в качестве предшественника различных соединений платины позволило целенаправленно закреплять платину и формировать дисперсные частицы на цеолитном или алюмооксидном компоненте смешанного носителя MOR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таблица 4

**Показатели реакции изомеризация *n*-гептана на образцах, пропитанных платиной из аммиаката (Pt<sub>A</sub>/AMOR)**

Катализатор	<i>t</i> , °C	Конверсия <i>n</i> -C <sub>7</sub>	Селективность изомеризации	Выход				Глубина изомеризации **
				Стабильный катализат (углеводороды C <sub>5+</sub> )	Изомеры гептана	ДТМЗ*	Продукты крекинга (углеводороды C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )	
Pt <sub>A</sub> /AMOR-10	200	4,8	86,2	99,9	4,1	0,7	0,1	0,7
	240	25,8	93,1	98,9	24,0	5,4	1,1	5,5
	260	54,7	89,3	95,4	48,8	14,2	4,6	15,1
	280	83,7	70,7	78,7	59,1	21,3	21,3	28,3
	290	91,2	48,2	57,6	43,9	16,7	42,4	31,8
	300	99,9	4,9	18,7	4,9	3,6	81,4	73,7
Pt <sub>A</sub> /AMOR-30	210	3,8	83,2	99,8	3,2	0,6	0,2	0,6
	240	20,7	85,8	98,0	17,8	3,9	1,9	4,0
	260	49,9	79,0	91,7	39,4	11,0	8,3	12,3
	280	79,6	54,2	68,9	43,1	11,4	31,0	17,9
	290	92,6	31,4	44,3	28,9	10,9	55,7	29,6
	300	99,0	3,0	12,3	2,9	1,3	87,7	32,2
Pt <sub>A</sub> /AMOR-50	210	4,8	79,9	99,6	3,8	0,8	0,4	0,8
	240	25,1	72,6	94,6	18,2	4,6	5,4	4,9
	260	54,9	60,7	82,3	33,3	9,7	17,7	12,4
	280	88,0	30,9	48,1	27,2	9,6	51,9	24,6
	290	97,9	6,9	19,6	6,9	2,6	80,4	29,4
	300	99,8	0,2	10,1	0,2	0,2	89,9	50,5

\* Ди- и триметилзамещенные изомеры.  
\*\* Отношение ДТМЗ к сумме гептанов.  
Условия: *P* = 1,5 МПа, ОСПС = 1 ч<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/СН = 3 моль/моль.

**Влияние предшественника платины на показатели изомеризации *n*-гептана**

Из представленных выше данных (табл. 3, 4 и рис. 2—5) следует, что при нанесении платины из кислоты H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> и ее локализации на поверхности кристаллитов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, активность катализаторов зависит от содержания цеолита, и область максимального выхода целевых продуктов — ДТМЗ — смещается по шкале температур от 300 до 260 °C при увеличении содержания морденита в носителе от 10 до 50 мас.%. Селективность изомеризации в этом случае зависит только от конверсии *n*-гептана.

Нанесение платины из аммиаката [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> приводит к ее локализации внутри каналов цеолита, при этом активность катализатора практически не зависит от содержания морденита в исследованном интервале 10—50 %. Напротив, селективность реакции изомеризации *n*-гептана, выраженная через выход ДТМЗ, достигает максимального значения при содержании цеолита 10 %, а далее — при увеличении его содержания до 50 % — резко падает. Это связано, по-видимому, с увеличением как силы кислотных центров при локализации частиц платины внутри каналов цеолита, так и количества данных центров при увеличении содержания морденита. Как резуль-

тат — увеличение вклада побочной реакции гидрокрекинга гептанов и снижение селективности целевой реакции. Данный вопрос требует дополнительного исследования.

## Заключение

Показано, что нанесение платины на смешанной носитель MOR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из различных предшественников (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> и [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>) позволяет регулировать место ее локализации либо на поверхности оксида алюминия, либо внутри цеолитных каналов в виде дисперсных частиц размером 0,8—1,2 нм.

Установлено, что катализаторы на основе H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> обеспечивают выход целевых продуктов — ди- и триметилзамещенных изомеров гептана — на уровне 17—21 мас.% при температурах 260—300 °С, при этом лучший по показателям образец содержит 30 % цеолита. Катализатор на основе [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> обеспечивает выход целевых продуктов на уровне 10—21 мас.% при температурах 260—280 °С, при этом лучший образец содержит 10 % цеолита. Выход стабильного катализатора C<sub>5+</sub> в этих условиях составляет 79—82 мас.% на исходное сырье.

## Литература

1. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту».
2. Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е. // Российский химический журнал. 2007. Т. LI. № 4. С. 38—47.
3. Ситдикова А.В., Ковин А.С., Рахимов М.Н. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2009. № 6. С. 3—11.
4. Пат. РФ № 2408659 от 20.07.2009 г. Способ изомеризации легких бензиновых фракций, содержащих C<sub>7</sub>—C<sub>8</sub> парафиновые углеводороды / Шакун А.Н., Федорова М.Л.
5. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. М.: Химия, 1985.
6. Liu P., Zhang X., Yao Y., Wang J. // Applied Catalysis A: General. 2009. Vol. 371. P. 142—147.
7. Corma A., Serra J.M., Chica A. // Catalysis Today. 2003. Vol. 81. P. 495—506.
8. Nie Y., Shang S., Xu X., Hua W., Yue Y., Gao Z. // Applied Catalysis A: General. 2012. Vol. 433—434. P. 69—74.
9. Белопухов Е.А., Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Гуляева Т.И. // Катализ в промышленности. 2012. № 3. С. 37—43.

Издательство «Калвис» представляет:

Серия «XXI век сквозь призму экологии»

## ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ИМПЕРАТИВ ВЫЖИВАНИЯ

В.Д. Кальнер, В.А. Полозов

М.: Калвис, 2012. — 324 с.



Настоящее издание — первая книга в задуманной серии «XXI век сквозь призму экологии» по проблемам взаимодействия общества и окружающей среды и практическим вопросам ее охраны.

Анализируются история возникновения термина «экология» и его трансформация в широкое социальное понятие; переход от единичных исследований естествоиспытателей прошлых веков к экологической парадигме цивилизации в XXI в. Рассмотрена возможность выживания человека как вида в условиях усиливающегося антропогенного давления на биосферу, роста числа локальных и глобальных рисков и катастроф. Обсуждаются некоторые подходы к возможному разрешению нарастающей вероятности конфликта цивилизации с окружающей средой.

Книга рассчитана на широкий круг читателей, обеспокоенных катастрофическим загрязнением и деградацией окружающей среды. Она будет полезна студентам и преподавателям различных уровней образования и специальностей, инженерам и технологам, представителям власти и бизнеса — всем, кто задумывается о качестве жизни своей, современников и потомков.