



5. Бельтюкова С.В., Бычкова А.А. Сорбционно-люминесцентное определение рутин в фармацевтических препаратах // Вісник УжНУ. Серія Хімія. 2008. Вип.20. С.93–98.

6. Кузьмина С.С., Афанасьева А.С. Определение содержания рутин и его доли в сумме флавоноидов в лекарственном растительном сырье // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Материалы III Всерос. конф. Барнаул, 23–27 апр. 2007 г. Барнаул, 2007. С.230–233.

7. Olszewska M. Quantitative HPLC analysis of flavonoids and chlorogenic acid in the leaves and inflorescences of *Prunus serotina* Ehrh // Acta Chromatographica. 2007. №19. P.253–269.

8. Штыков С.Н., Смирнова Т.Д., Молчанова Ю.В. Синергетические эффекты в системе европий – теноилтрифтор-

ацетон-1.10-фенантролин в мицеллах блоксополимеров неонных ПАВ и их аналитическое применение // Журн. аналит. химии. 2001. Т.56, №10. С.1052–1056.

9. Штыков С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. химии. 2002. Т.57, №10. С.1018–1028.

10. Штыков С.Н., Смирнова Т.Д., Былинкин Ю.Г. Определение аденозинтрифосфорной кислоты по тушению флуоресценции дикетонатного хелата европия (III) в мицеллах неонного ПАВ Бридж-35 // Журн. аналит. химии. 2004. Т.59, №5. С.495–499.

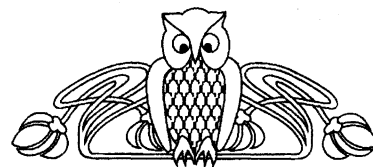
11. Экспериментальные методы химической кинетики: Учеб. пособие / Под ред. Н.М. Эмануэля, М.Г. Кузьмина. М., 1985.

УДК 544.478.13

## МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ВЫСОКОКРЕМНИСТЫЕ ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Р.И. Кузьмина, А.А. Афонин, В.Т. Ливенцев, Т.В. Аниськова

Саратовский государственный университет  
E-mail: aniskovatv@mail.ru



Исследовано превращение *n*-гексана и бензиновой фракции нефти на висмутхромовоцеолитном катализаторе при 300–500°C. Показано, что в катализате с ростом температуры уменьшается суммарное содержание продуктов изомеризации, максимальное значение ароматических углеводородов достигает 16.5% при 450°C при минимальном образовании бензола (0.8 мас. %). Облагораживание бензиновой фракции на висмутхромовоцеолитном катализаторе способствует росту октанового числа на 29 пунктов при 400°C. Содержание бензола составляет 1.4 мас.%, что соответствует экологическим требованиям к моторным топливам.

**Ключевые слова:** *n*-гексан, висмутхромовоцеолитный катализатор, бензиновая фракция.

### Modified High Silicon Zeolite Catalyst

R.I. Kuzmina, A.A. Afonin, V.T. Liventcev, T.V. Aniskova

*N*-hexane and gasoline fraction conversion on bismuthchromezeolite catalyst at 300–500°C was researched. It was showed that in catalysate total content of isomerization products reduce. The maximum content of aromatic hydrocarbons is 16.5% at 450°C and minimum benzene formation (0.8%).

Ennoblement of gasoline fraction on bismuthchromezeolite catalyst contributes increase octane number on 29 points at 400°C. Benzene content is 1.4% that accord with environmental requirements of motor fuels.

**Key words:** *n*-hexane, bismuthchromezeolite catalyst, gasoline fraction.

В настоящее время актуальным является поиск технологий и катализаторов, способных обеспечить производство экологически чистых бензинов с высоким октановым числом. Наиболее простым способом решения данной задачи является увеличение доли на-

сыщенных углеводородов изостроения в компонентном составе бензина. Прямогонные бензиновые фракции, получаемые при первичной переработке нефти и газового конденсата, обычно содержат значительное количество линейных парафинов, нефтяных углеводородов, которые имеют низкое октановое число и поэтому не пригодны для использования в качестве автомобильного бензина без дополнительного облагораживания [1, 2].

Современные промышленные катализаторы изомеризации парафиновых углеводородов являются в основном бифункциональными и представляют собой каталитические системы «металл–носитель». Несмотря на то что процесс изомеризации *n*-парафинов изучается с 40-х годов XX века, разработка катализаторов данного процесса остается актуальной задачей и на сегодняшний день в связи с сокращением запасов углеводородного сырья и повышением экологических требований к моторным топливам.

В последние годы развитие процесса изомеризации парафинов направлено на разработку и использование цеолитных катализаторов [3–7]. Интерес к цеолитным катализаторам объясняется рядом их специфических свойств. Регулярная структура и спо-



способность к ионному обмену делают цеолиты и цеолитсодержащие катализаторы уникальными объектами для изучения гетерогенного катализа.

#### Материалы и методы

В данной работе исследовано превращение *n*-гексана, в качестве катализатора использован цеолит с силикатным модулем  $M = 80$  моль/моль, модифицированный следующими оксидами: 1.0%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 2.0%  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Исследования проводили на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении, в интервале температур 300–500°C с шагом в 50°C. Загрузка катализатора 8 см<sup>3</sup>, размер зерна 1.5–2.0 мм.

Процесс превращения *n*-гексана осуществлялся в токе водорода при объемной скорости 2 л/ч и скорости подачи *n*-гексана 6 мл/ч. Перед испытанием катализатор восстанавливали в токе водорода при температуре 500°C в течение 1 ч, при объемной скорости подачи водорода 2 л/ч. Анализ сырья и полученных продуктов его превращения проводили методом газожидкостной хроматографии. Анализ жидких продуктов проводили на хроматографе «Кристалл 5000М» с линейным программированием температуры с 35°C до 250°C. Расчет осуществлялся с помощью программы «Хроматэк Аналитик».

#### Результаты исследований и их обсуждение

Исследование состава продуктов превращения *n*-гексана на висмутхромовоцеолитном катализаторе показал, что с ростом температуры наблюдается увеличение степени превращения *n*-гексана с 77.9 до 99.5 мас.% (рис. 1).

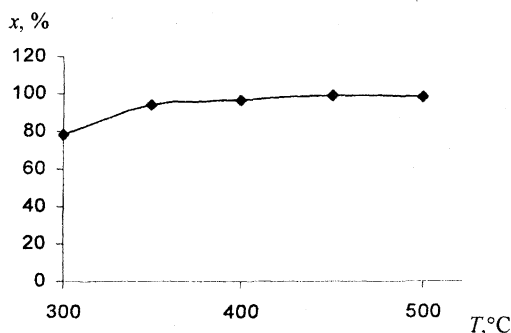


Рис. 1. Влияние температуры на степень превращения *n*-гексана

Анализ газа осуществлялся на колонке длиной 2 м, заполненной Рогарас Q при программируемой температуре термостата колонок с двумя изотермами 80–110°C. На колонке происходит разделение углеводородных компонентов (от  $\text{C}_1$  до  $\text{C}_6$ ), содержащихся в газе, а также диоксида углерода и водорода. Температура детектора 140°C, скорость потока газа-носителя 50 мл/мин. Время анализа составляет 20 мин.

Анализ состава газа показал (табл. 1), что с ростом температуры в интервале от 300 до 500°C наблюдается интенсивный рост образования пропана (с 26.2 до 53.8 мас.%) и снижение содержания изобутана (с 16.5 до 9.6 мас.%), *n*-бутана (с 15.6 до 10.9 мас.%), изопентана (с 3.8 до 1.5 мас.%), *n*-пентана (с 4.0 до 0.8 мас.%), что указывает на увеличение вклада реакций каталитического крекинга (с разрывом  $\text{C}-\text{C}$  связи посередине молекулы гексана) и снижение активности катализатора в реакции изомеризации.

Таблица 1

Селективность образования газообразных продуктов превращения *n*-гексана на цеолите, модифицированном висмутом и хромом

| Компоненты газовой фазы              | $T_{\text{реакции}}, ^\circ\text{C}$    |      |      |       |      |
|--------------------------------------|---|------|------|-------|------|
|                                      | Селективность образования компонента, % |      |      |       |      |
|                                      | 300                                     | 350  | 400  | 450   | 500  |
| $\text{H}_2$                         | 3.2                                     | 1.3  | 1.0  | 2.9   | 1.1  |
| $\text{CH}_4$                        | 0.15                                    | 0.1  | 0.3  | следи | 0.1  |
| $\text{C}_2\text{H}_6$               | 0.5                                     | 1.0  | 2.6  | 4.3   | 2.4  |
| $\text{C}_2\text{H}_4$               | 0.4                                     | 0.5  | 0.9  | 1.4   | 2.3  |
| $\text{C}_3\text{H}_8$               | 26.2                                    | 37.7 | 46.4 | 48.6  | 53.8 |
| <i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_{10}$ | 16.5                                    | 15.9 | 14.4 | 10.3  | 9.6  |
| <i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_{10}$ | 15.6                                    | 14.6 | 13.3 | 9.4   | 10.9 |
| <i>i</i> - $\text{C}_5\text{H}_{12}$ | 3.8                                     | 2.7  | 1.9  | 1.8   | 1.5  |
| <i>n</i> - $\text{C}_5\text{H}_{12}$ | 4.0                                     | 1.8  | 1.0  | 1.0   | 0.8  |
| 3-метилпентан                        | 0.8                                     | 0.5  | 0.2  | 0.2   | 0.2  |
| $\text{C}_6\text{H}_{14}$            | 0.4                                     | 0.5  | 0.9  | 1.4   | 2.3  |

Детальный анализ газообразных и жидких продуктов и математическая обработка полученных данных показали, что наилучший результат по степени превращения *n*-гексана и селективности образования ароматических продуктов достигается при 450°C.

Результаты исследований превращения *n*-гексана на алюмосиликате, модифицированном висмутом и хромом, представлены в табл. 2.



Таблица 2

Результаты превращения гексана на цеолите, модифицированном висмутом и хромом

| Т <sub>реакции</sub> , °С | Степень превращения, % | Селективность образования, % |        |         |         |
|---------------------------|------------------------|------------------------------|--------|---------|---------|
|                           |                        | изопарафинов                 | аренов | бензола | пропана |
| 300                       | 77.90                  | 24.6                         | 9.76   | 0.08    | 26.3    |
| 350                       | 93.85                  | 23.3                         | 7.90   | 0.20    | 37.7    |
| 400                       | 96.80                  | 19.3                         | 8.10   | 0.36    | 46.3    |
| 450                       | 99.35                  | 13.5                         | 16.50  | 0.80    | 48.6    |
| 500                       | 98.42                  | 11.9                         | 13.90  | 0.60    | 53.8    |

Показано, что с ростом температуры увеличиваются селективность образования пропана, ароматических соединений, наряду с этим отмечено уменьшение содержания насыщенных углеводородов нормального строения.

Тщательный анализ продуктов крекинга показал преобладание пропана в газе во всем исследованном интервале температур, массовое отношение  $C_3/\Sigma C_5$  увеличивается с 0.4 до 0.7 при 500°C.

Следует отметить разный характер влияния температуры на протекание реакций изомеризации и ароматизации н-гексана (рис. 2).

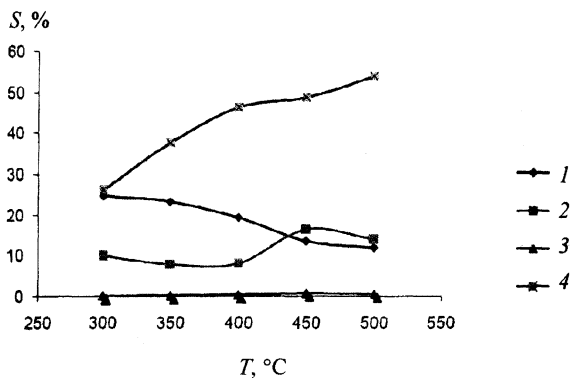


Рис. 2. Влияние температуры на селективность образования конечных продуктов реакции: 1 — изопарафинов; 2 — ароматических соединений; 3 — бензола; 4 — пропана

В катализате с ростом температуры превращения уменьшается суммарное содержание продуктов изомеризации (с 24.6 до 11.9%). Максимальное значение ароматических углеводородов достигает 16.5% при 450°C, при 500°C отмечена незначительная убыль ароматических углеводородов, что связано с интенсификацией реакций крекинга, о чем свидетельствует рост пропана с 26.2 до 53.8%.

Весьма важным и положительным является низкое образование бензола (0.8%). Его количество соизмеримо с количеством циклогексана, зафиксированном при 300°C, что служит подтверждением ароматизации н-парафина путем последовательного дегидрирования и циклизации.

Выход толуола и п- и о-ксилолов возможен в результате алкилирования образовавшихся бензола и толуола на металлических центрах катализатора.

Исходя из термодинамических характеристик реакций алкилирования и изомеризации углеводородов и состава продуктов превращения н-гексана, можно утверждать, что образование алкилбензолов происходит в результате превращения н-гексана в циклогексан, который алкилируется продуктами крекинга с образованием метилциклогексана. Результаты расчетов энтальпии образования продуктов реакции изомеризации н-гексана и алкилирования промежуточных продуктов его превращения показали, что при низких температурах преобладает процесс изомеризации н-парафинов ( $\Delta H_{\text{изомеризации}} = -542$  Кдж/моль), а при высоких — алкилирование ( $\Delta H_{\text{алкилирования}} = -1712$  Кдж/моль).

В аналогичных условиях проведены исследования каталитического превращения бензиновой фракции нефти, состав которой приведен в табл. 3.

Таблица 3

Состав бензиновой фракции и продуктов её превращения на висмутхромовоцеолитном катализаторе

| Компоненты               | Состав исходного бензина | Содержание компонента по массе |      |       |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------------|------|-------|
|                          |                          | Т <sub>реакции</sub> , °С      |      |       |
|                          |                          | 300                            | 350  | 400   |
| Бензол                   | 0.3                      | 0.8                            | 2.2  | 3.3   |
| Ароматические соединения | 6.0                      | 26.7                           | 28.8 | 47.2  |
| Парафины                 | 32.2                     | 7.6                            | 4.5  | 2.1   |
| Изопарафины              | 22.4                     | 28.1                           | 36.2 | 30.9  |
| ОЧ <sub>иссл</sub>       | 76.8                     | 86.8                           | 94.9 | 106.4 |

Обнаружено (см. табл. 3), что в присутствии висмутхромовоцеолитного катализатора происходит улучшение характеристик бензиновой фракции, а именно уменьшение количества насыщенных углеводородов нормального строения (с 32.2 до 2.1 мас.%), уве-



личение содержания насыщенных углеводородов изостроения (с 22.4 до 36.2 мас.%) и ароматических углеводородов (с 6.4 до 47.2 мас.%), что приводит в свою очередь к увеличению октанового числа на 29 пунктов при 400°C.

Таким образом, исследование превращения н-гексана на висмутхромовоцеолитном катализаторе показало, что в катализате с ростом температуры уменьшается суммарное содержание продуктов изомеризации (с 18.1 до 3.0 мас.%), максимальное значение ароматических углеводородов достигает 16.5% при 450°C при минимальном образовании бензола (0.8 мас.%).

Облагораживание бензиновой фракции на висмутхромовоцеолитном катализаторе приводит к увеличению содержания насыщенных углеводородов изостроения и ароматических углеводородов, способствующих росту октанового числа на 29 пунктов при 400°C (с 76.8 до 106.4). Содержание бензола составляет 1,4 мас.%, что соответствует экологическим требованиям к моторным топливам.

#### Список литературы

1. Липидус А.Л., Ментюков Д.А., Дергачев А.А. и др. Изомеризация н-гексана на Pt-содержащих цеолитах L и эрионите // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. №7. С.9.
2. Смирнов В.К., Талисман Е.Л., Капустин В.М., Бабаева И.А. Промышленный опыт среднетемпературной изомеризации легкой бензиновой фракции // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. №2. С.14.
3. Степанов В.Г., Ионе К.Г. Цеолитные катализаторы в процессах переработки углеводородного сырья в высокооктановые автобензины // Химическая промышленность. 1996. №3. С.59.
4. Степанов В.Г., Ионе К.Г. Производство высокооктановых автобензинов процессом цеоформинг // Химическая промышленность. 1999. №10. С.3.
5. Stepanov V.G., Ione K.G., Snytnikova G.P. Zeolite catalysts in upgrading of low octane hydrocarbon feedstocks to unleaded gasoline // Catalysis in petroleum refining and petrochemical industries. 1996. Vol.100. P.477.
6. Stepanov V.G., Ione K.G., Shoenfeld R. New zeoforming process for gasoline over zeolite catalysts and its industrial application // Heterogeneous Catalysis: Proc. 9th Intern. Symp. Varna, 2000. P.853.
7. Применение цеолитов в катализе / Под ред. Г.К. Борескова, Х.М. Миначева. Новосибирск, 1977. 192 с.

УДК 544.478.13

## ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ Pt-СОДЕРЖАЩЕГО ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ СМЕСИ

Р.И. Кузьмина, М.П. Фролов, А.В. Восмериков\*, Н.А. Юркин\*\*

Саратовский государственный университет  
E-mail: mpfrolov@mail.ru

\* Учреждение Российской Академии наук Институт химии нефти СО РАН, Томск

\*\* ЗАО НПП «Химико-технологический центр», Новосибирск

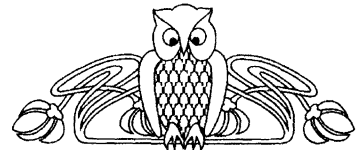
Исследовано превращение пропан-бутановой смеси на платиносодержащем цеолитном катализаторе при температуре 300–500°C. Показано, что с повышением температуры проведения процесса возрастает выход ароматических углеводородов, а максимальное количество аренов C<sub>6</sub>–C<sub>8</sub> достигает 40.0 мас.% при 500°C и объемной скорости подачи сырья 100 ч<sup>-1</sup>. Конверсия бутанов при этом составляет 94.0%.

**Ключевые слова:** пропан, бутан, цеолит, алюмосиликат, ароматические углеводороды, платина, конверсия, селективность.

**Research of Activity Pt-containing Zeolite Catalyst in Process of the Conversion of the Propane-Butane Mixture**

R.I. Kuzmina, M.P. Frolov, A.V. Vosmerikov, N.A. Yurkin

Conversion of the propane-butane mixture at presence Pt-containing zeolite catalyst is researched at 300–500°C. It is shown that with increase in temperature of carrying out of process the yield of aromat-



ic hydrocarbons, the maximum quality aromatics C<sub>6</sub>–C<sub>8</sub> increases reaches 40.0%wt at 500°C and a feed space velocity of raw materials 100 h<sup>-1</sup>. Conversion butanes thus reach is 94.0%.

**Key words:** propane, butane, zeolite, aluminosilicate, aromatic hydrocarbons, platinum, conversion, selectivity.

В последние годы в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности цеолитсодержащие катализаторы находят все более широкое применение. Цеолиты определяют высокую активность, селективность и стабильность катализаторов в таких процессах, как каталитический крекинг, гидрокрекинг, изомеризация парафиновых и ароматических углеводородов [1, 2]. Кроме