

ЗАЙКИН МИХАИЛ АЛЕКСЕЕВИЧ

**Превращение n-алканов C₆ и C₁₆ на модифицированных
цеолитных катализаторах**

02.00.04. – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Кузьмина Раиса Ивановна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Буланова Анджела Владимировна
ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», профессор кафедры физической химии и хроматографии

кандидат химических наук
Кротова Ирина Николаевна
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», научный сотрудник лаборатории молекулярно-организованных каталитических систем

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург

Защита состоится «16» мая 2019 года в 14 ч. 00 мин в 21 аудитории на заседании диссертационного совета Д 212.243.07, созданного на базе Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, Институт химии СГУ, I корпус.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени В.А. Артисевич Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского (410601, Саратов, ул. Университетская, 42) и на сайте: <https://www.sgu.ru/research/dissertation-council/d-212-243-07>

Автореферат разослан «___» марта 2019 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук

Русанова Т.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Современное научное сообщество ориентировано на повышение уровня промышленности Российской Федерации, включая каталитические процессы, применяемые в химической и нефтеперерабатывающей отраслях.

Устойчивая тенденция роста потребления моторных топлив и снижение запасов нефтяного сырья диктует необходимость создания высокоэффективных технологий переработки нефти и развития физико-химических основ превращения углеводородов.

Актуальность решаемой проблемы нашла отражение в обновленных нормативно-правовых актах РФ: «Концепция долгосрочного социально-экономического развития РФ на период до 2030 года» (утв. распоряжением Правительства РФ от 17 ноября 2008 г. № 1662-р с изменениями на 28 сентября 2018 г.), «Энергетическая стратегия России на период до 2035 года» (утв. распоряжением Правительства РФ от 13 ноября 2009 г. № 1715-р), «Государственная программа РФ «Энергоэффективность и развитие энергетики» (утв. постановлением Правительства РФ от 17 августа 2016 г. № 750). Долгосрочный прогноз указывает, что опорой Энергетической стратегии России остается высокоэффективное использование традиционных энергоресурсов.

Производство моторных топлив базируется на каталитических процессах превращения углеводородов с получением экологически чистых высокооктановых компонентов бензинов и включено в перечень критически важных «Технологий энергоэффективного производства и преобразования энергии на органическом топливе», согласно Указа Президента РФ от 07 июля 2011 г. № 899 «Об утверждении приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в РФ и перечня критических технологий РФ».

В химической технологии преобладают гетерогенно-каталитические процессы, а в катализе большее внимание уделяется цеолитным носителям и катализаторам, обладающим высокоразвитой удельной поверхностью и набором центров, активных для реакций изомеризации и крекинга углеводородов.

Поэтому получение фундаментальных знаний о реакционной способности углеводородов в условиях катализа цеолитсодержащими системами, механизмах сложных химических процессов, выявление закономерностей адсорбции углеводородов на границе раздела фаз и формирования активных центров поверхности, определение термодинамических характеристик реакций углеводородов разных классов, создание новых высокоэффективных каталитических систем реакций изомеризации, ароматизации и крекинга углеводородов, изучение физико-химических основ процессов химической технологии переработки энергоносителей является крайне актуальными сегодня и на перспективу развития науки.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности № 2014/203, код 1255 «Методология создания

новых практически ценных многокомпонентных систем и материалов» и по заданию №4.1212.2014/К «Создание химических веществ и материалов с сенсорными, каталитическими, экстракционными и энергогенерирующими свойствами».

Цель настоящей работы состояла в создании высококремнистой гетерогенной полифункциональной каталитической системы, активной в превращении n -алканов C_6 и C_{16} в высокооктановые компоненты моторных топлив, и выявлении механизмов реакций углеводородов на цеолитах, модифицированных оксидами висмута, хрома, никеля и церия.

Для достижения этой цели поставлены и решены следующие **задачи**:

1) Изучение глубины превращения и селективности реакций ароматизации, изомеризации и крекинга n -гексана и n -гексадекана на поверхности цеолитсодержащих катализаторов, модифицированных оксидами никеля, церия, висмута, хрома и ванадия;

2) Изучение изменения каталитической активности и направления превращения n -гексана на послойно загруженных цеолитных системах;

3) Исследование морфологической поверхности цеолитов типа ZSM-5, модифицированных оксидами висмута, хрома, никеля и церия;

4) Составление схемы элементарных реакций n -гексана, приводящих к образованию высокооктановых углеводородов;

5) Сравнительный анализ каталитической активности промышленного катализатора СИ-2 и модифицированных цеолитов типа ZSM-5 в превращении n -гексана.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые:

- выявлены физико-химические особенности превращения n -алканов C_6 и C_{16} в условиях высоких температур (300-500 $^{\circ}C$) на модифицированных оксидами висмута, хрома, никеля, церия и ванадия цеолитах типа ZSM-5 с силикатным модулем M-80;

- показан синергетический эффект в реакциях превращения n -гексана на каталитических системах ($Bi_2O_3+Cr_2O_3/ZSM-5$ и $V_2O_5/ZSM-5$, $Bi_2O_3+Cr_2O_3/ZSM-5$ (M-80) и ZSM-5 (M-200), $Bi_2O_3+Cr_2O_3/ZSM-5$ и СИ-2), полученных при послойной загрузке цеолитсодержащих катализаторов в реакционный объем;

- составлена схема превращений углеводородов на поверхности цеолитных полиметаллических катализаторов, содержащих никель-церий, висмут-хром, ванадий, включающая образование промежуточного неопределенного углеводорода и высокоактивного карбений-иона, с последующей его изомеризацией или дегидроциклоолигомеризацией и образованием высокооктановых углеводородов. Каталитическая изомеризация карбений-иона позволяет получить высокооктановые 2,4-диметилпентан, 2,3-диметилгексан, 2,3-диметилгептан или, при его последующей дегидроциклоолигомеризации, образуются ароматические углеводороды – n -пропилбензол, 1-метил-4-этилбензол и 1,2,4-триэтилбензол. Первой стадией каталитического превращения n - C_6 является дегидрирование на металлических центрах катализатора, что определяется активностью нанесенного на цеолит модификатора (висмут, хром) и кислотной силой цеолита.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Полученные результаты физико-химического превращения n -алканов C_6 и C_{16} на поверхности цеолитов, модифицированных оксидами металлов, используются в процессах переработки углеводородных фракций нефти. Результаты превращения углеводородов при послойной загрузке разработанных цеолитсодержащих систем позволяют рекомендовать их для полупромышленных испытаний на пилотной установке. Полученные полифункциональные системы ($Bi_2O_3+Cr_2O_3/ZSM-5$ и $V_2O_5/ZSM-5$; $Bi_2O_3+Cr_2O_3/ZSM-5$ (M-80) и $ZSM-5$ (M-200)) представляют значительный практический интерес в превращении различных нефтезаводских фракций, нефтезаводских газов и попутного нефтяного газа в ценные компоненты топлив и сырья нефтехимической промышленности. Так при превращении n -гексана (октановое число 24 пункта) на каталитической системе $Bi_2O_3+Cr_2O_3/ZSM-5$ (M-80) и $ZSM-5$ (M-200) происходит образование высокооктановых компонентов изомерного строения (ОЧИ продуктов превращения 101 пункт). Применение послойного расположения катализаторов позволит повысить эффективность защитных слоев в промышленных каталитических процессах и увеличит октановое число полученного продукта превращения.

Личный вклад автора выразился в теоретическом и практическом обосновании проблемы и подходов к исследованию высокремнистых цеолитных систем и выявлению физико-химических особенностей превращения углеводородов при послойной загрузке катализаторов в реакционном объеме. Систематизация и теоретическая интерпретация полученных результатов осуществлялась непосредственно автором. Работа охватывает период 2010-2018 гг.

Публикации.

Основное содержание работы изложено в 10 печатных работах: в виде 1 научной статьи в журнале, входящем в научную базу данных Scopus; 4 статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК РФ, (3 из этих статей – в Перечень по химии); 5 печатных материалов и тезисов докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 155 страницах, содержит 21 таблицу, 42 рисунка, список использованной литературы из 146 библиографических ссылок. Диссертация состоит из введения, 5 глав, вывода работы и списка используемой литературы.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты превращений n -гексана и n -гексадекана на поверхности высокремнистых цеолитов типа ZSM-5 в зависимости от их силикатного модуля и температуры проведения реакции. Влияние модифицирующих добавок оксидов никеля и церия, висмута и хрома, ванадия на активность и селективность превращения n -гексана и n -гексадекана.

2. Физико-химические основы превращений n -гексана на поверхности послойно загруженных цеолитных катализаторов в зависимости от условий реакции и комбинирования катализаторов ($Bi_2O_3+Cr_2O_3/ZSM-5$ и $V_2O_5/ZSM-5$,

$\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ (M-80) и ZSM-5 (M-200), $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ и СИ-2) при загрузке в реакционный объем.

3. Влияние физико-химического состояния поверхности катализаторов на направления превращения углеводородов и вклад каталитических реакций дегидрирования, дегидроциклизации, изомеризации и крекинга на состав продуктов превращения углеводородов разных классов.

Апробация основных результатов работы

Основные результаты работы доложены и представлены на XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2013» (Москва, 2013); в тезисах Международной конференции «Science and education 2014. Chemical and chemical technology» (Белгород, 2014); в тезисах XIII Всероссийской научно-технической конференции «Приоритетные направления развития науки и технологий» (Тула, 2014); в материалах XVI международно-практической конференции: «Отечественная наука в эпоху изменений: постулаты прошлого и теории нового времени» (Екатеринбург, 2015); в сборнике научных трудов «Вопросы биологии, экологии, химии и методики обучения» (Саратов, 2013).

Степень достоверности сделанных в работе заключений и выводов подтверждается значительным объемом экспериментальных и расчетных данных, полученных с использованием комплекса современных взаимодополняющих методов исследования (газожидкостной хроматографии, низкотемпературной адсорбции азота, сканирующей электронной микроскопии, температурно-программируемой десорбции аммиака, дифференциального термографического и термогравиметрического анализа) на сертифицированном оборудовании.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрыта актуальность темы работы, обозначены цели и поставлены задачи исследования. Предложены направления для решения поставленных задач в области исследования особенностей превращения n-гексана и n-гексадекана на активных центрах цеолитных катализаторов, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость, положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен анализ литературных данных, касательно структуры, кислотных и адсорбционных свойств высококремнистых цеолитов. Особое внимание уделено превращениям нормальных парафиновых углеводородов в ходе каталитических реакций на активных центрах цеолитов, модифицированных оксидами металлов четвертого периода периодической таблицы Д.И. Менделеева. Рассмотрена структура и свойства цеолитов, определяющих их каталитическую активность при изменении термодинамических условий осуществления экспериментов. Изучены существующие варианты создания высокоэффективных каталитических систем путем смешения двух различных типов катализаторов и известные исследования в данной области.

Во второй главе описаны физико-химические методы исследования модифицированных цеолитных катализаторов. Исследования проводились на лабораторной установке проточного типа со стационарным слоем катализатора. Указан метод хроматографического анализа продуктов превращения н-гексана и н-гесадекана на хроматографах «Кристалл 5000» и «Кристалл 2000». Приведена методика пропитки и порядок модифицирования цеолитов оксидами металлов. Описан метод термогравиметрического и дифференциального термографического анализов формирования поверхности катализаторов. Охарактеризовано исследование поверхности цеолитных катализаторов с помощью сканирующей электронной микроскопии и автоматического анализатора удельной поверхности и размера пор NOVA 1200e. Приведен порядок определения силы активных Бренstedовских и Льюисовских кислотных центров методом термопрограммированной десорбции аммиака.

В третьей главе приведены результаты исследования физико-химических превращений н-гексана и н-гесадекана на цеолитсодержащих катализаторах с помощью лабораторной установки проточного типа в интервале температур 300-500 °С с шагом в 50 °С, при атмосферном давлении и равномерной подаче н-парафиновых углеводородов. Проведено сравнительное изучение активности не модифицированных цеолитов типа ZSM-5 с силикатными модулями M-200 и M-80 в реакциях превращения н-углеводородов. Изучено изменение направлений и степени превращения н-гексана при модифицировании цеолитов типа ZSM-5 M-80 оксидами металлов 2% Bi_2O_3 + 1% Cr_2O_3 , 3% NiO + 1% Ce_2O_3 , 3% V_2O_5 . Исследовано превращение н-гексана на промышленном катализаторе низкотемпературной изомеризации СИ-2 в токе водорода и в инертной среде гелия.

В четвертой главе проведено исследование послойно загруженных цеолитных пар катализаторов:

1. 2% Bi_2O_3 +1% Cr_2O_3 /ZSM-5 и 3% V_2O_5 /ZSM-5
2. 2% Bi_2O_3 +1% Cr_2O_3 /ZSM-5 (M-80) и ZSM-5 (M-200)
3. 2% Bi_2O_3 +1% Cr_2O_3 /ZSM-5 и СИ-2

Изучено изменение направления и степени превращения н-гексана при создании послойно загруженных каталитических систем. Проведен сравнительный анализ изменения углеводородного состава продуктов превращения на индивидуальных катализаторах и послойных каталитических системах. Изучена роль синергетического эффекта в каталитическом превращении н-гексана на цеолитных катализаторах.

В пятой главе описаны результаты физико-химического исследования поверхности цеолитных катализаторов с помощью сканирующей электронной микроскопии. Приведены результаты определения удельной поверхности катализаторов и распределения пор по размерам. Изучен процесс формирования поверхности модифицированных цеолитных катализаторов методом дифференциально-термического и термогравиметрического анализа. Исследована сила кислотных центров поверхности цеолитов, модифицированных оксидами висмута, хрома и ванадия. По полученным результатам предложена схема

превращения парафиновых углеводородов на кислотных и металлических центрах по карбокатионному механизму на примере н-гексана.

Результаты физико-химических исследований цеолитсодержащих каталитических систем

Важной характеристикой гетерогенной системы, кроме её состава, является размер кристаллитов цеолита входящего в её состав. Это связано с тем, что с уменьшением размера кристаллитов увеличивается не только удельная площадь поверхности, но и избыточная свободная энергия поверхности, что как правило, приводит к росту активности данной гетерогенной системы в химической реакции. Выполнены снимки поверхности не модифицированных цеолитов и катализаторов $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZSM-5}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$. На рис. 1 представлены результаты электронно-микроскопических исследования поверхности не модифицированных цеолитов ZSM-5 M-80 и ZSM-5 M-200 с разрешением 10 нм и 100 нм. На рис. 2 снимки поверхности цеолитсодержащих катализаторов $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZSM-5}$.

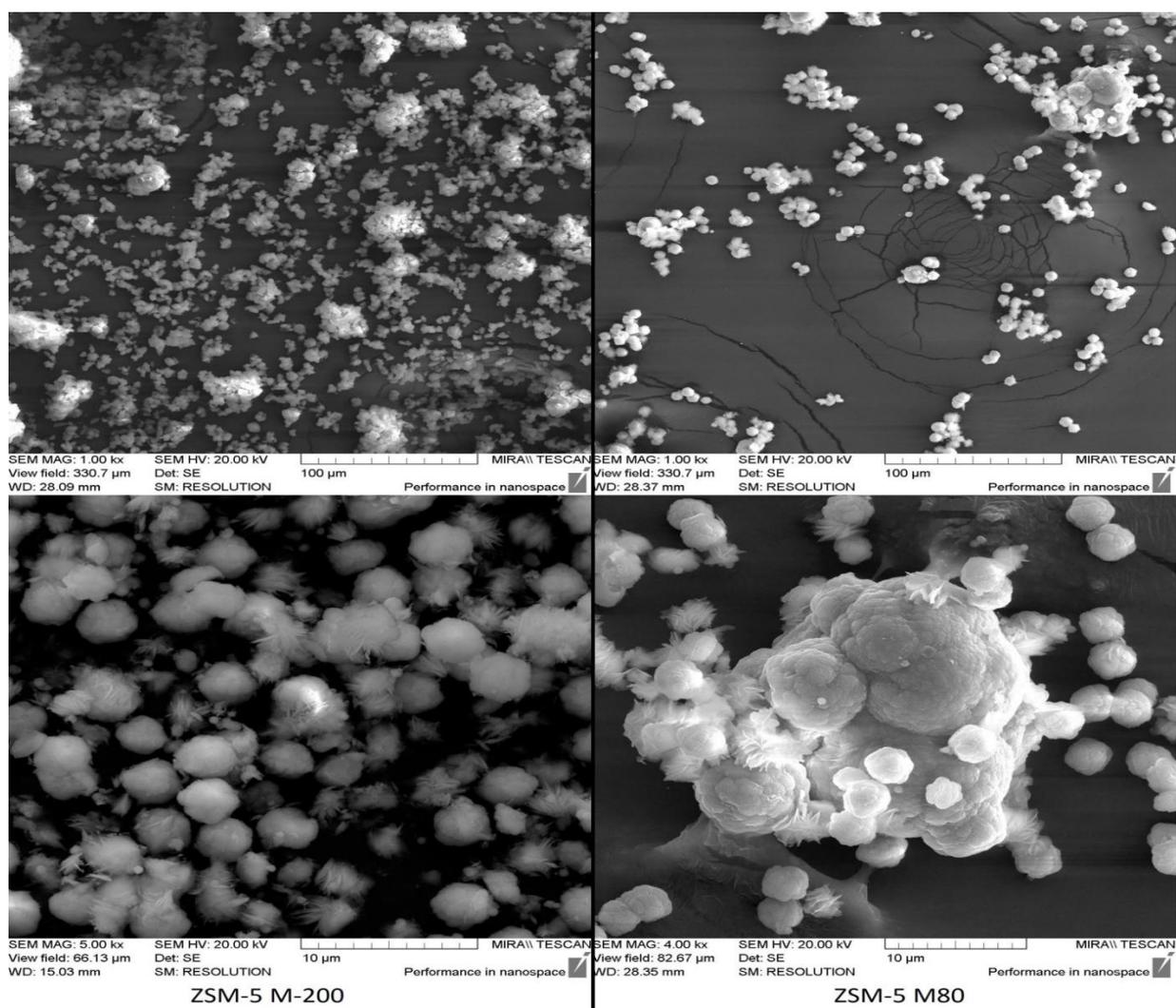


Рис. 1. Снимки поверхности цеолитов ZSM-5 M-80 и ZSM-5 M-200 с разрешением 10 нм и 100 нм.

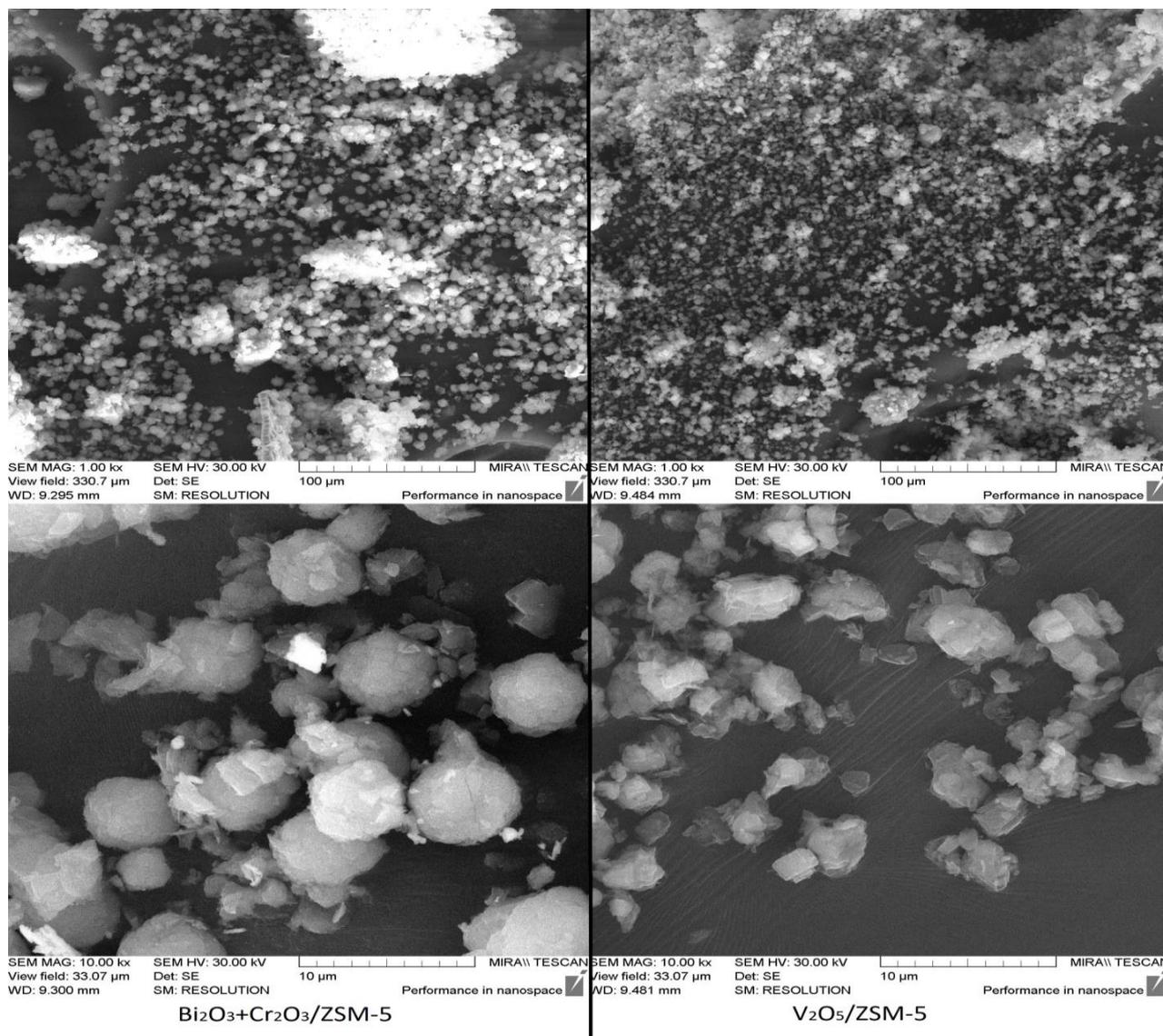


Рис. 2. Снимки поверхности $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZSM-5}$ с разрешением 10 нм и 100 нм.

На снимках видно, что поверхность цеолитов имеет схожую кристаллическую структуру и состоит из кристаллитов размером 5-15 нм.

Концентрация атомов соответствующего химического элемента при анализе образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии используется для количественного анализа состава катализатора. В состав цеолитов, приготовленных гидротермальным методом, входят элементы Al, Si, O, Ca (табл. 1). Косвенным доказательством нанесения металлов является фиксирование данных элементов с помощью СЭМ.

Определение удельной поверхности и распределения размера пор катализатора по объему порового пространства показало, что $\text{NiO}+\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ -катализаторы обладают высокоразвитой удельной поверхностью (рис. 3).

Установлено, что распределения пор цеолитных систем $\text{NiO}+\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ по размерам имеют схожие значения (табл. 2). Основной вклад в создание развитой удельной поверхности вносят мезопоры, которые

выполняют роль транспортных пор, и обеспечивают подвод молекул углеводородов к активным центрам каталитической системы и отвод продуктов превращения.

Таблица 1

Элементный состав поверхности цеолитов ZSM-5 M-80 и M-200

Тип цеолита	Средние значения содержания элементов, % масс.					
	O	Al	Si	Ca	Cr	Bi
ZSM-5 M-80	57,1	1,0	34,7	0,1	-	-
ZSM-5 M-200	50,6	0,3	35,2	0,1	-	-
Bi ₂ O ₃ +Cr ₂ O ₃ /ZSM-5	51,2	1,3	43,1	-	0,8	2,3

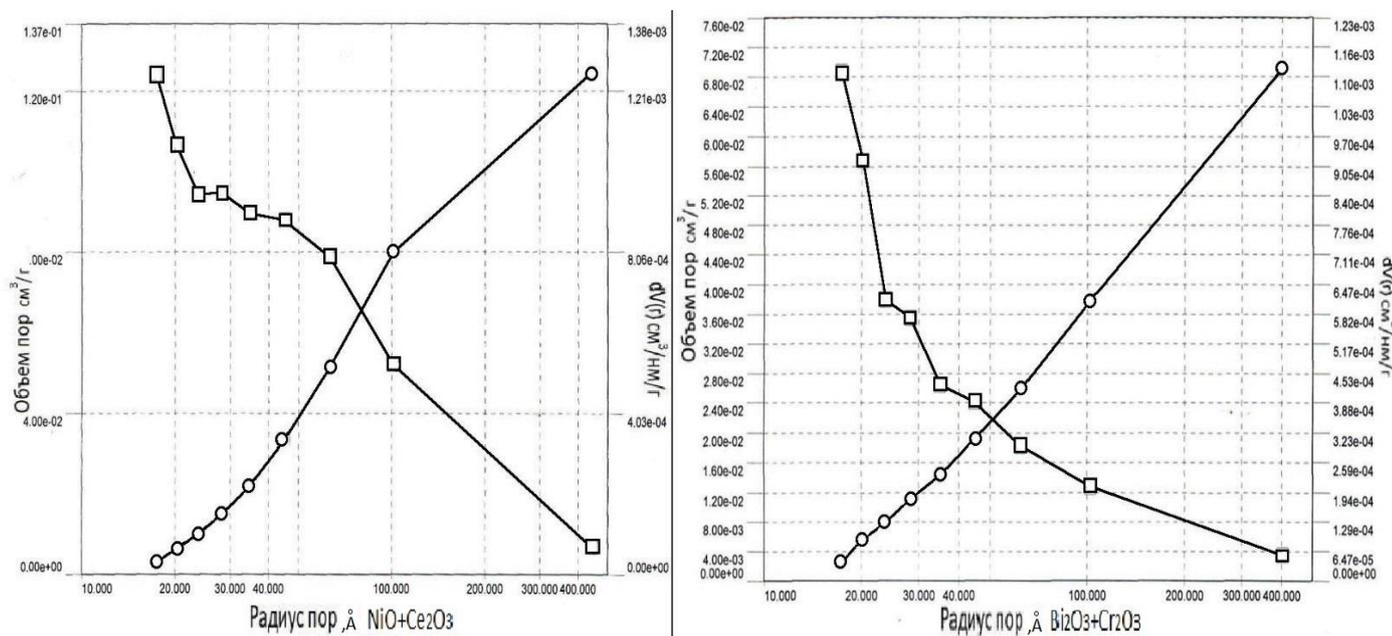


Рис. 3. Зависимость удельной поверхности никель-цериевого и висмут хромового катализаторов от размера пор

Помимо мезопор в структуре цеолитов присутствуют микропоры, в которых и протекают реакции превращения углеводородов. Доля микропор в NiO+Ce₂O₃/ZSM-5 соответственно 5,3% и Bi₂O₃+Cr₂O₃/ZSM-5 – 8,2%.

Никель-цериевый катализатор обладает более развитой удельной поверхностью по сравнению с висмут-хромовым катализатором: 311,2 м²/г и 287,3 м²/г соответственно. Объем пор никель-цериевого катализатора – 0,124 см³/г, висмут-хромового катализатора - 0,069 см³/г. Радиусы пор цеолитных систем имеют одинаковые значения: минимальный радиус пор катализаторов – 17 Å.

Удельная поверхность, объем пор, а также соотношением микро-, мезо- и макропор гетерогенной системы в большой степени определяют способность изученных модифицированных цеолитсодержащих каталитических систем ускорять различные химические реакции углеводородов.

Распределения размера пор никель-цериевого катализатора

NiO+Ce ₂ O ₃ /ZSM-5					Bi ₂ O ₃ +Cr ₂ O ₃ /ZSM-5			
Радиус, Å	Объем пор, см ³ /г	Удельная поверхнос ть пор, мл/г	dV(r), см ³ /Å/г	dS(r), мл/Å/г	Радиус, Å	Объем пор, см ³ /г	Удельная поверхно сть пор, мл/г	dV(r), см ³ /Å/г
17,38	3,12e-03	3,59e+00	1,25e-03	1,44e+00	17,32	2,72e-03	3,15e+00	1,11e-03
20,20	6,52e-03	6,95e+00	1,07e-03	1,06e+00	20,16	5,68e-03	6,08e+00	9,19e-04
23,76	1,03e-0,2	1,01e+01	9,53e-04	8,02e-01	23,68	8,03e-0,3	8,06e+00	6,13e-04
28,31	1,52e-02	1,36e+01	9,54e-04	6,74e-01	28,33	1,12e-02	1,03e+01	5,73e-04
34,75	2,22e-02	1,76e+01	9,03e-04	5,20e-01	34,91	1,44e-02	1,21e+01	4,27e-04
45,00	3,35e-02	2,26e+01	8,86e-04	3,94e-01	44,80	1,92e-02	1,43e+01	3,90e-04
62,7	5,15e-02	2,84e+01	7,92e-04	2,52e-01	62,41	2,60e-02	1,64e+01	2,94e-04
101,12	7,99e-02	3,40e+01	5,26e-04	1,04e-01	102,61	3,78e-02	1,87e+01	2,06e-04
443,01	1,24e-01	3,60e+01	7,08e-05	3,20e-03	403,29	6,91e-02	2,03e+01	5,76e-05

Превращения н-гексана и н-гексадекана на поверхности модифицированных цеолитных систем

С целью изучения химических превращений н-парафинов и физико-химических свойств цеолитных каталитических систем в экстремальных условиях высоких температур проведен ряд экспериментов превращения н-гексана и н-гексадекана. Исследовано влияние силикатного модуля (М-200 и М-80) цеолита типа ZSM-5 на протекание реакций н-гексана в температурном интервале 300-500 °С. Степень превращения н-гексана на цеолитах увеличивается с повышением температуры и достигает максимальных значений при 450 °С для ZSM-5 М-200 (98,2%) и при 500 °С для ZSM-5 М-80 (99,5%). На цеолитах протекают реакции изомеризации, крекинга и ароматизации н-гексана. При температурах до 350 °С на цеолитах типа ZSM-5 преобладает реакция изомеризации н-гексана (селективность на ZSM-5 М-80 и М-200 достигает 29%). С ростом температуры возрастает селективность реакции ароматизации н-парафина до 48% при снижении селективности реакции крекинга.

На цеолите с силикатным модулем 80 превращение н-гексана выше, чем на цеолите с силикатным модулем 200. При 400 °С степень превращения н-гексана уже достигает 96% за счет интенсификации реакций изомеризации и ароматизации.

Каталитическую активность в реакции гидрирования/дегидрирования углеводородов проявляют металлы, нанесенные на цеолит. Металлы (никель, ванадий, церий, хром) могут проявлять высокую активность в каталитических реакциях благодаря своему уникальному электронному строению и незаполненной d-орбитали.

Систематическое исследование цеолитов, модифицированных ванадием, никелем, церием, висмутом, хромом в превращении углеводородов н-С₆ и н-С₁₆ показало закономерности протекания реакций ароматизации, крекинга и изомеризации на данных катализаторах. Модифицирование цеолита ZSM-5 М-80 оксидом ванадия сопровождается снижением степени превращения н-гексана на

10-35% в интервале температур 300-500°C за счет снижения выхода продуктов реакции изомеризации и ароматизации.

Введение в цеолит ZSM-5 М-80 3% оксида никеля и 1% оксида церия при последовательном их нанесении способствует увеличению степени превращения н-гексана в области температур 300-350°C на 30%. На этом катализаторе увеличивается образование аренов с разветвленным строением (суммарный выход ксилолов, этилбензола достигает 35% при 500 °С) и интенсифицируется протекание реакций с разрывом -С-С- связи, приводящие к селективности реакций крекинга в 60-65% при степени превращения н-гексана 98-99%. С ростом температуры увеличивается выход продуктов реакции ароматизации н-гексана, однако не достигается значений выхода ароматических углеводородов на не модифицированном цеолите ZSM-5 М-80. Количество углеводородов изомерного строения в продуктах превращения на NiO+Ce₂O₃/ZSM-5 также не достигает значений выхода изомерных углеводородов на не модифицированном цеолите (селективность реакции изомеризации н-гексана на NiO+Ce₂O₃/ZSM-5 ниже на 8%, чем на ZSM-5 М-80).

Модифицирование высокремнистого цеолита типа ZSM-5 с силикатным модулем М-80 2% Вi₂O₃ + 1% Cr₂O₃ приводит к почти 100% степени превращения н-гексана. Максимальная селективность реакций изомеризации углеводородов достигает 30% при 300°C с содержанием i-C₅ – 13,2% масс., и i-C₆ – 15,3% масс., что обеспечивает октановое число жидкого продукта 76,4 пунктов по исследовательскому методу. С ростом температуры увеличивается выход продуктов реакции крекинга при снижении выхода изомерных и ароматических углеводородов.

Исследование влияния длины цепи н-парафина показало, что при превращении н-гексадекана на катализаторах NiO+Ce₂O₃/ZSM-5 и Вi₂O₃+Cr₂O₃/ZSM-5 снижается степень превращения по сравнению с н-гексаном на 10%. Селективность реакции ароматизации н-С₁₆ при этом возрастает на 10%. Реакция крекинга н-С₁₆ протекает также интенсивно, но без образования низкомолекулярных углеводородов С₁-С₂.

В табл. 3 и 4 представлены групповой состав продуктов превращения н-гексана и н-гексадекана на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах NiO+Ce₂O₃/ZSM-5 и Вi₂O₃+Cr₂O₃/ZSM-5. Изучен процесс формирования поверхности катализатора при поочередном модифицировании цеолита нитратом висмута и нитратом хрома (III) методом термографического анализа после каждой пропитки цеолита водными растворами солей металлов. Первой стадией в каждом из экспериментов является дегидратация связанной воды, при которой наблюдается снижение массы образца и эндотермический эффект процесса. Следующей стадией является кристаллизация аморфного оксида на поверхности цеолита, протекающая с экзотермическим эффектом. При нанесении второй соли эндо- и экзотермические эффекты гораздо менее выражены и сложно говорить о конкретной точке кристаллизации аморфного оксида металла.

Таблица 3

Групповой выход продуктов превращения н-гексана и н-гексадекана
на никель-цериевом цеолитном катализаторе

Температура, °С/Компонент, % масс.	н-гексан			н-гексадекан		
	300	400	500	300	400	500
C ₁ -C ₂	3,3	9,0	24	2,1	5,8	14,1
C ₃ H ₈	39,3	47,1	33,4	17,9	42,3	19,3
n-C ₄ -C ₅	15,4	7,9	3,1	18,1	6,7	13,6
Гексан	9,5	3,1	0,2	0,1	0,0	0,2
n-C ₇ -C ₉	0,0	0,0	0,0	2,7	0,4	0,6
i-C ₄ -C ₆	16,4	9,3	2,6	17,9	11,6	3,6
i-C ₇ -C ₁₄	1,5	0,5	1,3	5,3	3,7	1,3
n-C ₁₀ -C ₁₄	0,0	0,0	0,0	3,0	0,8	1,0
ен-C ₄ -C ₆	0,1	0,1	0,5	11,3	1,5	0,7
ен-C ₇ -C ₁₄	0,1	0,0	0,0	6,2	0,3	0,0
Ar-C ₆ -C ₈	13,7	22,4	32,2	13,3	25,6	42,8
Ar-C ₉ -C ₁₄	0,3	0,4	2,4	0,5	0,5	2,4
Нафт C ₅ -C ₆	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1
Нафт C ₇ -C ₁₄	0,1	0,0	0,2	1,4	0,6	0,3

Таблица 4

Групповой выход продуктов превращения н-гексана
на висмут-хромовом катализаторе

Температура, °С/Компонент, % масс.	н-гексан			н-гексадекан		
	300	400	500	300	400	500
C ₁ -C ₂	1,8	2,7	12,8	1,9	2,6	19,3
C ₃ H ₈	24,3	45	49,5	31,3	36,4	29,4
n-C ₄ -C ₅	17,8	12,3	5,4	27,5	19,5	13,8
Гексан	23,8	3,9	1,7	3,5	0,2	0,1
n-C ₇ -C ₉	0,0	0,0	0,0	0,7	0,1	0,2
i-C ₄ -C ₆	21,1	18,3	10,2	19,7	15,5	6,2
i-C ₇ -C ₁₄	2,2	1,8	0,6	0,8	1,5	0,7
n-C ₁₀ -C ₁₄	0,0	0,0	0,0	0,9	0,3	0,3
ен-C ₄ -C ₆	0,0	0,1	0,1	2,8	0,3	0,4
ен-C ₇ -C ₁₄	0,2	0,1	0,0	3,4	0,2	0
Ar-C ₆ -C ₈	8,7	12	14,3	1,9	19,3	26,3
Ar-C ₉ -C ₁₄	0,1	0,1	1,6	1,3	2,0	2,1
Нафт C ₅ -C ₆	0,0	0,5	0,0	0,2	0,1	0,0
Нафт C ₇ -C ₁₄	0,0	0,3	0,0	2,1	0,6	0,2

В результате экспериментального изучения термодинамических свойств формирования поверхности цеолитного катализатора при его модифицировании зафиксированы фазовые переходы активного компонента, наносимого из водных растворов солей металлов. При изменении порядка нанесения - в начале оксида хрома, а затем оксида висмута снижается температура кристаллизации аморфных оксидов с 410 °С до 370 °С. Установлено, что порядок модифицирования цеолита ZSM-5 (M-80) оксидами висмута (2% масс.) и хрома (1% масс.) не оказывает существенного влияния на активность катализаторов в превращении н-гексана.

Одним из способов создания каталитической системы может быть механическое смешение различных катализаторов в одном реакционном объеме. С целью увеличения селективности реакций изомеризации и ароматизации, изменения качественного состава продуктов превращения *n*-парафиновых углеводородов исследовано влияние послойной загрузки ранее изученных катализаторов ($\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZSM-5}$; $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ (M-80) и ZSM-5 (M-200); $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ и СИ-2) в одном реакционном объеме на лабораторной установке проточного типа.

При послойном расположении цеолитсодержащих катализаторов полупродукты превращения *n*-гексана на первом слое ($\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$)-катализаторе взаимодействуют на активных центрах нижерасположенного катализатора, что позволяет получить продукты отличные от продуктов превращения *n*-гексана на индивидуальных катализаторах. Таким образом, продукты превращения *n*-гексана на $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ -катализаторе с развитой удельной поверхностью, обеспечивающей высокую степень превращения углеводорода, поступали на нижерасположенные цеолитсодержащие катализаторы:

1. При расположении во втором слое катализатора $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZSM-5}$ наблюдается высокая степень превращения *n*-гексана в интервале температур 400-500 °С – более 90%. С повышением температуры возрастает селективность реакции ароматизации, особенно при температурах от 450-500 °С. В табл. 5 представлен групповой углеводородный состав продуктов превращения *n*-гексана на послойно загруженных катализаторах $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZSM-5}$. При послойном расположении катализаторов сохраняется высокая степень превращения *n*-гексана (90-97% при температуре 400 °С и более), а селективность реакции ароматизации возрастает до значений, не достигнутых ранее ни на одном из рассматриваемых катализаторов, и составляет 72,5 % при 500 °С.

При достижении температуры опыта 500 °С происходит резкое увеличение выхода ароматических углеводородов $\text{C}_6\text{-C}_8$. При этом основное количество аренов составляет толуол – 30,3%, мета- и пара-ксилол – 22,5%, бензол - 6 % масс.

В продуктах превращения появляются ароматических углеводороды $\text{C}_9\text{-C}_{12}$. Увеличение длины углеводородной цепи ароматических соединений возможно либо при протекании реакции дегидроциклоолигомеризации продуктов крекинга *n*-гексана на $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ (например, при взаимодействии пропена и бутил-иона), либо по реакции алкилирования толуола, образовавшегося на первом по ходу сырья катализаторе. Наличие высокомолекулярных соединений является отличительной особенностью послойной загрузки каталитической системы $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}+\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZSM-5}$ и говорит об изменении направления превращения *n*-парафиновых углеводородов. Низкое содержание бензола является важным практическим результатом, так как в настоящее время существуют ограничения по содержанию ароматических углеводородов в автомобильных бензинах – не более 35 % масс., а также ограничивается содержание бензола – не более 1% масс. Преобладание в продуктах превращения бензола, толуола и ксилола позволяет рассматривать данную каталитическую

систему в качестве катализатора риформинга, с целью последующего выделения индивидуальных ароматических углеводородов – сырья нефтехимического синтеза.

2. При расположении во втором слое цеолита ZSM-5 (M-200) степень превращения н-гексана увеличивается с ростом температуры и достигает максимальных значений при 400 °С. Степень превращения н-гексана на послойно загруженных катализаторах очень близка к степени превращения н-гексана на не модифицированном цеолите ZSM-5 M-80. Однако углеводородный состав продуктов при этом значительно отличается от углеводородов с не модифицированного цеолита типа ZSM-5 с силикатным модулем 200 и от катализатора $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$. Сравнительный групповой углеводородный состав продуктов превращения н-гексана на послойно загруженных катализаторах $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ и ZSM-5 M-200, а также на $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZSM-5}$, представлен в табл. 5.

3. В отличие от всех рассмотренных ранее экспериментов при послойной загрузке висмут-хромового катализатора и высококремнистого цеолита типа ZSM-5 M-200 образуются изомерные углеводороды $\text{C}_7\text{-C}_{14}$ с максимальным выходом в 16,5% (при 350 °С), а именно 2,4-диметилпентан, 2,3-диметилгексан, 2,3-диметилгептан. Благодаря увеличению содержания ароматических углеводородов и парафинов изомерного строения октановое число полученной смеси достигает 101 пунктов на каталитической системе $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5(M-80)+ZSM-5(M-200)}$ и 115 пунктов на $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5 (M-80)+V}_2\text{O}_5/\text{ZSM-5(M-80)}$. Образование данных углеводородов может протекать по карбокатионному механизму.

Таблица 5

Групповой состав продуктов превращения н- гексана на послойно загруженных катализаторах $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZSM-5}$

Температура, °С/ Компонент, % масс.	$\text{V}_2\text{O}_5+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZSM-5}$			$\text{V}_2\text{O}_5+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5 (M-80)}$ и ZSM-5 M-200		
	300	400	500	300	400	500
$\text{C}_1\text{-C}_2$	0,9	3,9	8,2	0,9	3,9	8,2
C_3H_8	6,4	15,1	7,9	13,8	23,1	19,1
n- $\text{C}_4\text{-C}_5$	7,1	7,7	1,3	1,3	3,8	0,4
Гексан	75,8	7,0	2,8	49,9	0,2	14,4
n- $\text{C}_7\text{-C}_9$	0,2	0,1	0,2	0,0	0,2	0,3
i- $\text{C}_4\text{-C}_6$	4,8	10,5	3,2	21,2	2,7	0,4
i- $\text{C}_7\text{-C}_{14}$	0,1	3,2	3,6	5,6	14	4,9
ен- $\text{C}_4\text{-C}_6$	0,4	0,6	0,1	3,3	9,7	0,7
ен- $\text{C}_7\text{-C}_{14}$	0,3	0,1	0,0	0,2	0,4	0,0
Ar- $\text{C}_6\text{-C}_8$	3,1	44,2	63,1	2,4	34,8	47,5
Ar- $\text{C}_9\text{-C}_{14}$	0,3	7,2	9,4	0,7	4,2	3,7
Нафт $\text{C}_5\text{-C}_6$	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Нафт $\text{C}_7\text{-C}_{14}$	0,4	0,3	0,2	0,7	3,0	0,4

На висмут-хромовом катализаторе интенсифицируется реакция крекинга н-гексана с образованием, в основном, пропана. Последующее образование

карбокатиона и соединение двух молекул приводит к образованию более высокомолекулярной молекулы диметилгептана по сравнению с исходным н-гексаном. При послойной загрузке $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ (M-80) и ZSM-5 (M-200) протекают реакции дегидрирования с образованием алкенов. Наибольший выход непредельных углеводородов наблюдается при температуре 400 °С. При данной температуре основным компонентом, входящим в состав непредельных углеводородов, является 2-этилбутен-1. Образование олефина изомерного строения происходит по карбокатионному механизму, исключая конечную стадию гидрирования на металлическом центре.

Механизм и схема реакций н-гексана на модифицированных цеолитных системах

Основные каталитические реакции н-парафинов, протекающие на данных каталитических системах, – гидрирование, дегидрирование, дегидроциклизация, ароматизация, изомеризация, дегидроизомеризация и крекинг. Химические реакции углеводородов являются обратимыми, смещение равновесия в превращении н-гексана осуществляется путем изменения внешних условий протекания опыта. Каталитические реакции превращения н-парафиновых углеводородов, в том числе образование реакционно способного карбений-иона, осуществляется на Бренстедовских и Льюисовских активных кислотных центрах. В связи с этим выполнен анализ кислотной силы поверхности образцов $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZSM-5}$ методом термопрограммированной десорбции аммиака.

Образец $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZSM-5}$ имеет слабые кислотные центры (26%). Более половины (58%) поглощенного аммиака приходится на кислотные центры средней силы, $T_{\text{макс}}$ 218°С (табл. 6).

Количество активных кислотных центров $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ больше, что подтверждается количеством адсорбированного аммиака в ходе эксперимента. В образце висмут-хромового катализатора центры слабой силы отсутствуют, первый пик в спектре имеет максимум при 226°С. На сильные кислотные центры ($T_{\text{макс}}$ 312 и 477°С) приходится в общей сложности 76% поглощенного аммиака (рис. 4, 5).

Таблица 6
Результаты деконволюции кривых ТПД NH_3

Формула образца	Максимум, °С (относительная площадь, %)		
	Пик 1	Пик 2	Пик 3
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZSM-5}$	111 (26)	218 (58)	504 (16)
$\text{V}_2\text{O}_5+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$	226 (24)	312 (54)	477 (22)

Сила кислотных центров и общая кислотность катализаторов указывают на наличие протонных (Бренстедовских) и апротонных (Льюисовских) центров. Каталитические реакции, протекающие по карбокатионному механизму, идут через стадию образования карбений-иона на активных кислотных центрах. Сила кислотного центра также играет большую роль, т.к. на сильных центрах протекают каталитические реакции с большей энергией активации. В связи с этим

наличие и сила кислотного центра поверхности обеспечивает активность таких катализаторов как $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ в реакциях превращения *n*-парафиновых углеводородов.

Основные каталитические реакции *n*-парафинов, протекающие на каталитических системах – гидрирование, дегидрирование, дегидроциклизация, ароматизация, изомеризация, дегидроизомеризация и крекинг углеводородов. Данные химические реакции углеводородов являются обратимыми, смещение равновесия в превращении *n*-гексана осуществляется с помощью изменения внешних условий протекания опыта. На основании элементарных реакций, протекающих с образованием карбений-иона, составлена общая схема каталитических превращений на примере *n*-гексана (рис. 6).

Реакция дегидрирования алкана инициирует стадию элементарных каталитических превращений, приводящих к образованию углеводородов изомерного или ароматического строения. Реакция ароматизации проходит через образование диенового или нафтенового углеводорода, однако все реакции могут также протекать через стадию формирования карбокатиона на сильных кислотах. При определенных условиях металлы, нанесенные на поверхность цеолитов, принимают участие в каталитических реакциях гидрирования/дегидрирования водорода, гидродеалкилирования и гидрогенолиза углеводородов.

Реакции образования циклопентана, бензола или его гомологов из *n*-гексана могут быть различны (рис. 6). Возможны реакции дегидроциклизации или ароматизации *n*-гексана на металлическом центре цеолита. Для этого необходимы сильные дегидрирующие свойства катализатора, которые зависят от природы металла, входящего в состав би- и полиметаллических катализаторов.

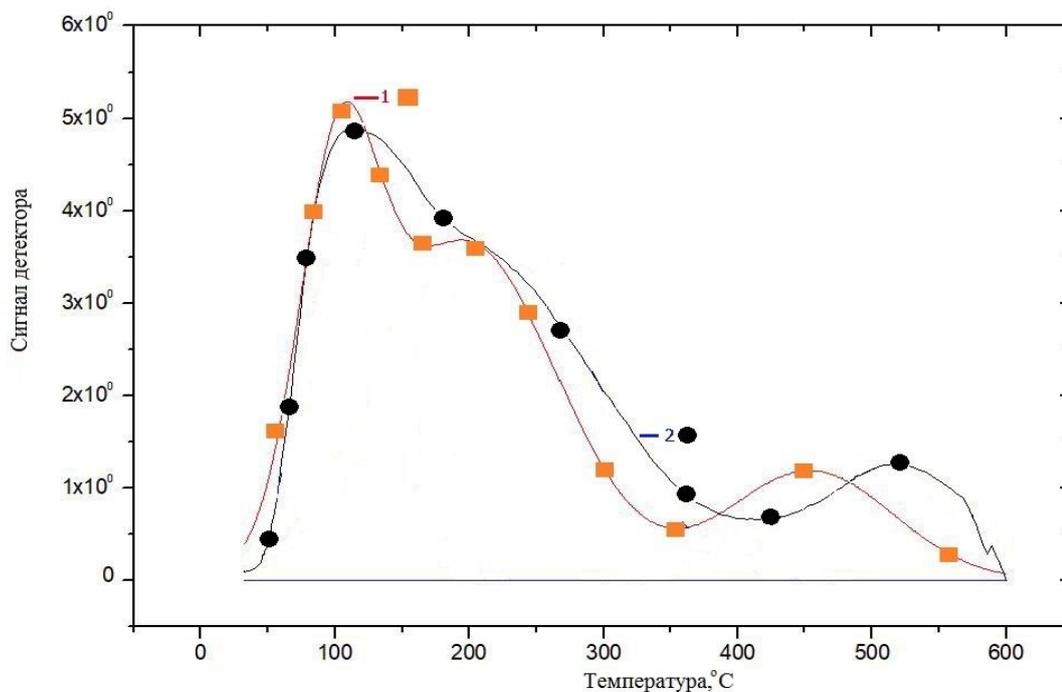


Рис. 4. Деconvольции кривых ТПД NH_3 образца $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZSM-5}$, 1 – калибровочная линия, 2 – линии десорбции аммиака.

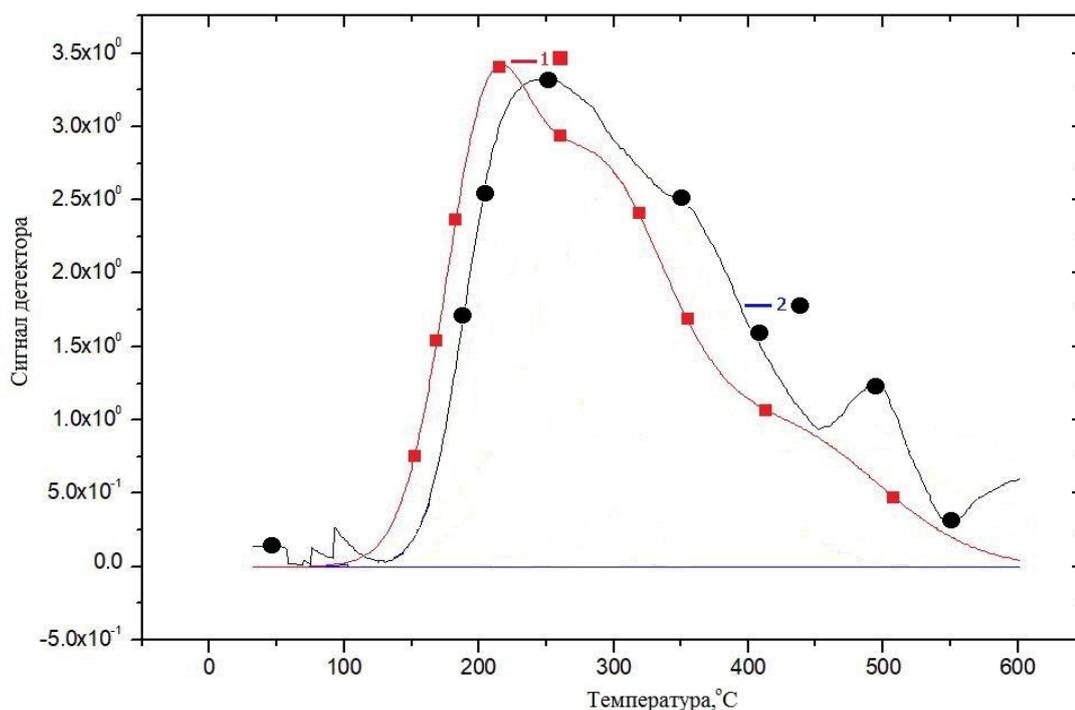


Рис. 5. Деконволюции кривых ТПД NH_3 образца $\text{Vi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$, 1 – калибровочная линия, 2 – линии десорбции аммиака.

Другой механизм образования ароматических соединений – дегидрирование н-гексана на металлическом центре, с последующим протонированием гексана и его крекингом с образованием пропена и пропил-иона. Образование аренов происходит за счет реакции дегидроциклоолигомеризация пропена и пропил-иона на сильном кислотном центре катализатора. Образование ароматических углеводородов разветвленного строения происходит по аналогичному механизму, при не симметричном крекинге молекулы н-гексена.

Низкое содержание толуола и ксилолов и высокое содержание бензола (до 15% масс. от выхода жидких продуктов превращения н-гексана) на не модифицированных цеолитах типа ZSM-5 M-80 и M-200 указывает на протекание реакции ароматизации н-гексана через образование пропена и пропил-иона и их последующей дегидроциклоолигомеризация на кислотных центрах цеолита.

При модифицировании цеолитов типа ZSM-5 M-80 оксидами ванадия, никеля и церия, висмута и хрома увеличивается содержание толуола, этилбензола и ксилолов в продуктах каталитического превращения н-гексана (выход толуола достигает 30% масс., ксилолов – до 32% масс. от выхода жидких продуктов превращения н-гексана, при послойном расположении $\text{Vi}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$ и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZSM-5}$). Параллельно с описанной схемой образования пропена и пропил-иона на стадии образования активной молекулы карбокатиона, вначале происходит изменение положения карбокатиона в молекуле C_6 с последующим крекингом и образованием бутена и этил-иона. Затем протекает реакция дегидроциклоолигомеризация, но уже бутена и пропил-иона с образованием разветвленной молекулы арена.

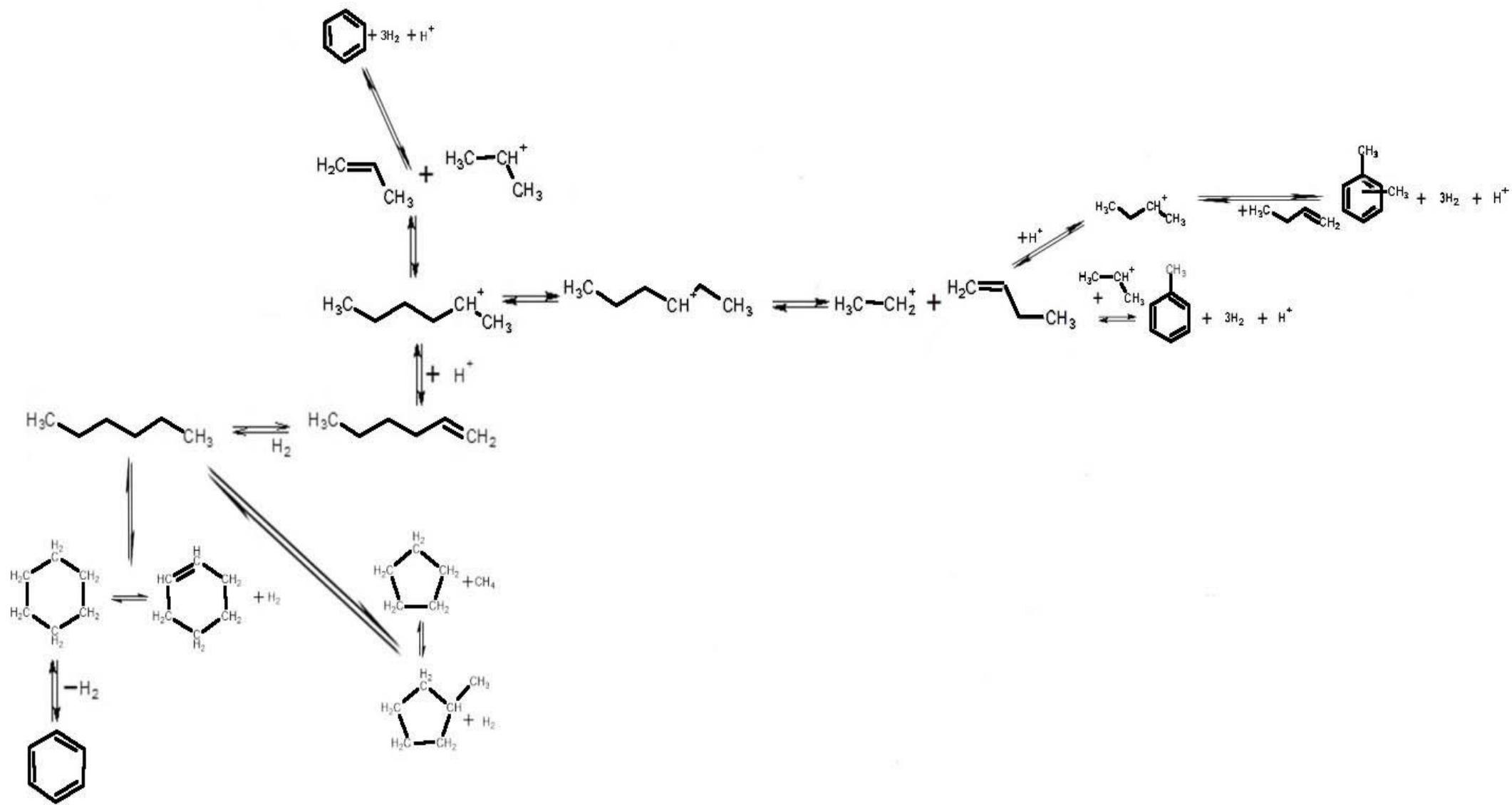


Рис. 6. Схема протекания реакций ароматизации на кислотных и металлических центрах цеолитов.

Данная схема реакций углеводородов показывает неотъемлемое участие кислотных центров поверхности катализатора при образовании ароматических соединений. По карбокатионному механизму протекают реакции крекинга и изомеризации н-гексана.

Крекинг углеводородов протекает также на кислотных центрах цеолитов и, как правило, интенсифицируется с ростом температуры.

Принципиально важным является наличие и соотношение активных центров катализатора различной природы (разной кислотной силы, соотношение Бренstedовских и Льюисовских кислотных центров, природа металлических центров), т.к. реакции крекинга протекают по карбокатионному механизму с последовательным образованием гексена, гексил-иона и его крекингом. В результате крекинга образуются алкены и протоны. Алкены при наличии водорода вступают в реакцию гидрирования, а свободные протоны вступают в реакцию с непредельными углеводородами, либо изомеризуются. Реакция изомеризации протекает на кислотных активных центрах. Соответственно катализатор для реакции изомеризации должен обладать как кислотными, так и металлическими активными центрами.

Возможна изомеризация как продуктов крекинга н-гексана, так и скелетная изомеризация гексил-иона. После изомеризации углеводорода следует стадия отделения свободного протона с образованием соответствующего алкена, гидрирующегося до нормального алкана на металлическом активном центре. Реакции изомеризации протекают в низкотемпературной области и с ростом температуры подавляются реакциями крекинга и дегидроциклоолигомеризация, протекающими также на кислотных центрах.

Углеводородный состав продуктов превращения н-гексана на изученных цеолитных катализаторах подтверждает возможность превращения н-парафиновых углеводородов по предлагаемой схеме с образованием карбений-иона. Модифицирование ZSM-5 M-80 1% Cr₂O₃ и 2% V₂O₅ увеличивает каталитическую активность цеолита. Послойное расположение цеолитных катализаторов позволяет изменить направление превращения н-парафиновых углеводородов и получать высокооктановых компонентов автомобильных бензинов.

Выводы

1. Проведены систематические исследования и установлены закономерности превращения н-парафинов C₆ и C₁₆ на поверхности цеолитов ZSM-5 (M-80 и M-200) и цеолитных систем, модифицированных оксидами ванадия, хрома, никеля, церия и висмута. Установлено, что степень превращения н-гексана увеличивается с повышением температуры и достигает максимальных значений при 450 °C на ZSM-5 M-200 (98,2%) и при 500 °C на ZSM-5 M-80 (99,5%) с протеканием реакций изомеризации, крекинга и ароматизации. В низкотемпературной области 300-350 °C на цеолитах типа ZSM-5 преобладает реакция изомеризации н-гексана с селективностью до 30%. При увеличении температуры до 500 °C возрастает до 47 % масс. содержание в жидком продукте ароматических углеводородов при снижении селективности реакции крекинга н-гексана. На цеолите с силикатным

модулем (M-80) при температуре до 400 °С каталитическая активность превращения н-гексана выше на 20% по сравнению с цеолитом с силикатным модулем (M-200), что обусловлено более интенсивным протеканием реакции ароматизации н-гексана в данном температурном интервале ($S_{ар}$ от 17% до 40%) с образованием толуола, бензола и ксилола.

2. Впервые показано, что введение в цеолит ZSM-5 M-80 оксида никеля 3% масс. и оксида церия 1% масс. способствует увеличению степени превращения н-гексана в области температур 300-350°C до 31%. На данном катализаторе увеличивается образование аренов с разветвленным строением (ксилолы, этилбензол) и интенсифицируется протекание реакций с разрывом -C-C- связи, приводящие к селективности реакций крекинга в 60-65% при степени превращения н-гексана 98-99 %.

3. Впервые установлено, что промотирование цеолита типа ZSM-5 1% Cr₂O₃ и 2% Вi₂O₃ позволяет увеличить степень превращения н-гексана на 25% в области температур 300-350 °С, а также повысить избирательность каталитических реакций, протекающих на кислотных активных центрах катализатора.

4. Отличительной особенностью н-гексадекана в каталитическом превращении на цеолитных катализаторах типа ZSM-5, модифицированных оксидами никеля, церия, висмута, хрома, является протекание реакции дегидрирования при температуре 300 °С с образованием алкенов C₆-C₇ – 2-метилпенте-2 и 3-метилгексен-1 (селективность реакции дегидрирования н-гексадекана на катализаторе Вi₂O₃+Cr₂O₃/ZSM-5 составляет 7,6%, на NiO+Ce₂O₃/ZSM-5 – 19,3%). При повышении температуры до 350 °С выход алкенов снижается до минимальных значений (менее 1%) за счет интенсификации реакции ароматизации.

5. Увеличение длины углеводородной цепи н-парафина (от C₆ до C₁₆) увеличивает количество продуктов реакции крекинга (на 10% увеличивается содержание бутана и пентана) и повышает селективность реакции ароматизации н-C₁₆ на 10% по сравнению с н-C₆.

Физико-химические исследования состояния поверхности цеолитных катализаторов и процесс модифицирования цеолита оксидами висмута, хрома, никеля и церия показали, что цеолитные системы обладают поверхностью неоднородного состава и характеризуются кристаллитами размером 5-15 нм. Удельная поверхность полученных модифицированных висмут-хромом и никелем-церием цеолитов достигает 290-310 м²/г с максимальным содержанием микропор в 17 Å. Впервые установлено, что на поверхности висмут-хромового катализатора центры слабой кислотной силы практически отсутствуют, а на сильные кислотные центры Льюиса (T_{макс} 312 и 477°C) приходится в общей сложности 76 % адсорбированного аммиака.

6. Впервые показано влияние послойной комбинированной загрузки двух цеолитсодержащих биметаллических катализаторов в одном реакционном объеме:

- 2% Вi₂O₃ + 1% Cr₂O₃/ZSM-5 (M-80) и ZSM-5 (M-200);
- 2% Вi₂O₃ + 1% Cr₂O₃/ZSM-5 (M-80) и 3% V₂O₅/ZSM-5(M-80);

- 2% V_2O_5 + 1% Cr_2O_3 /ZSM-5 (M-80) и СИ-2.

Превращение н-гексана на активных центрах цеолитсодержащих катализаторов при их послойном размещении приводит к изменению состава продуктов превращения за счет синергетического действия каталитической системы. На каталитических системах V_2O_5 /ZSM-5 (M-80) и V_2O_5 /ZSM-5(M-80) + Cr_2O_3 /ZSM-5(M-80) происходит образование высокомолекулярных соединений C_9 - C_{12} , отсутствовавших при превращении н-гексана на индивидуальных катализаторах. Рост октанового числа до 101 пункта на каталитической системе V_2O_5 /ZSM-5(M-80) + Cr_2O_3 /ZSM-5(M-200) и до 115 пунктов на V_2O_5 /ZSM-5 (M-80) + Cr_2O_3 /ZSM-5 (M-80) обусловлен увеличением содержания ароматических углеводородов (71% масс.) и изопарафинов (54% масс). Данные катализаторы могут быть использованы в промышленных процессах риформинга бензиновых фракций.

7. Впервые составлена кинетическая схема превращений углеводородов на поверхности цеолитных полиметаллических катализаторов, содержащих никель-церий, висмут-хром, ванадий, которая показывает, что первичной стадией превращения н-парафинов C_6 и C_{16} является образование промежуточного непредельного углеводорода и высокоактивного карбений-иона. Каталитическая изомеризация карбений-иона позволяет получить высокооктановые 2,4-диметилпентан, 2,3-диметилгексан, 2,3-диметилгептан, а при дегидроциклоолигомеризации образуются ароматические углеводороды - н-пропилбензол, 1-метил-4-этилбензол и 1,2,4-триэтилбензол. Первой стадией каталитического превращения н- C_6 является дегидрирование на металлических центрах катализатора, что определяется активностью нанесенного на цеолит модификатора (висмут, хром) и кислотной силой цеолита.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

Статьи в журналах, включенных в базу данных Scopus

1. Кузьмина Р.И. Превращение н-гексана при послойной загрузке цеолитсодержащих катализаторов / Р. И. Кузьмина, М. А. Заикин, С. Д. Манин // Теоретические основы химической технологии. 2019. Т.53, №2. С. 10-12.

Статьи в журналах из перечня ВАК

1. Кузьмина Р.И. Повышение активности промышленного катализатора изомеризации парафиновых углеводородов / Р.И. Кузьмина, М.А. Заикин, С.Д. Манин, Д.Р. Мендагалиева // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. 2017. Т.17, №1. С. 24-25.

2. Кузьмина Р.И. Превращение н-гексана и н-гексадекана на цеолитсодержащих катализаторах / Р.И. Кузьмина, М.А. Заикин, М.Ю. Степанов // Проблемы геологии и освоения недр. 2015. Т.2. С. 162–163.

3. Аниськова Т.В. Превращение н-гексана на цеолите, модифицированном медью и гадолинием / Т.В. Аниськова, Р.И. Кузьмина, М.Ю. Степанов, М.А.

Заикин // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. 2012. Т.13, №3. С. 26–28.

4.Аниськова Т.В. Превращения н-гексадекана и н-гексана на цеолитсодержащем висмутхромовом катализаторе / Т.В. Аниськова, Р.И. Кузьмина, М.Ю. Степанов, М.А. Заикин, А.А. Михель //Бутлеровские сообщения. 2012. Т.30, №4. С. 70-78.

Статьи в сборниках и тезисы докладов

1.Кузьмина Р.И. Исследование превращений н-гексана на цеолите ZSM-5 / М.Ю. Степанов, М.А. Заикин, А.Ю. Пилипенко, С.В. Игнатьев, Т.В. Аниськова, Р.И. Кузьмина // Вопросы биологии, экологии, химии и методики обучения. Саратов. Изд-во «Саратовский источник» 2013. №15. С. 14-15.

2.Кузьмина Р.И. Влияние послойной загрузки цеолитсодержащих катализаторов на превращение н-гексана / Р.И. Кузьмина, С.Д. Манин, М.А. Заикин // Материалы XVI международно-практическая конференция: «Отечественная наука в эпоху изменений: постулаты прошлого и теории нового времени». Екатеринбург. Изд-во «Национальная ассоциация ученых». 2015. С. 140-144.

3.Заикин М.А. Превращение н-гексадекана и н-гексана на цеолитсодержащих катализаторах // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013». Москва, 19 апреля, 2013. МГУ. М., 2013. С. 54-55.

4.Кузьмина Р.И. Превращение н-гексадекана и н-гексана на цеолитсодержащих катализаторах / Р.И. Кузьмина, М.Ю. Степанов, А.М. Заикин // Приоритетные направления развития науки и технологий. Тезисы докладов XIII всероссийской научно-технической конференции. Тула. Изд-во «Инновационные технологии». 2013. С. 9-11.

5.Кузьмина Р.И. Превращение н-гексадекана и н-гексана на цеолитсодержащих катализаторах / Р.И. Кузьмина, М.Ю. Степанов, А.М. Заикин // Materials of the I international scientific and practical conference. Chemistry and chemical technology. Sheffield. Science and education LTD. 2014. Vol.15. P. 55-58.