На правах рукописи

Калашников Иван Михайлович

Гидроизомеризация бензола на катализаторах Pt-цеолит

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Омск – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Омский государственный технический университет»

Научный руководитель: **Белый Александр Сергеевич**
доктор химических наук, профессор,
Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал)

Официальные оппоненты: **Ламберов Александр Адольфович**
доктор технических наук, профессор, профессор кафедры физической химии, заместитель директора по связям с промышленностью и коммерциализации,
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Дюсембаева Айкен Амангельдыевна
кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры химической технологии,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное научное учреждение "Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук"

Защита состоится «24» июня 2021 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.178.11, созданного на базе Омского государственного технического университета по адресу: 644050, г. Омск, пр. Мира, 11, Главный корпус, П-202.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Омский государственный технический университет» по адресу: г. Омск, пр. Мира, 11 и на официальном сайте по ссылке http://www.omgtu.ru

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 644050, г. Омск, пр. Мира, 11, диссертационный совет Д 212.178.11. Тел.: (3812) 65-24-79, e-mail: dissov_omgtu@omgtu.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент Юрьева А.В.

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. В настоящее время в более, чем в ста государствах разработаны регламенты, предъявляющие ряд эксплуатационных и экологических требований к различным видам топлива. В России, официальным документом, устанавливающим характеристики к автомобильным бензинам, мазутам и другим нефтепродуктам, является Технический регламент таможенного союза (ТР ТС 013/2011) [1]. На основе данного регламента в автобензинах регулируются значения октанового числа (ИОЧ), содержания серы, фракционного и углеводородного состава и другие. Одним из наиболее строгих требований является содержание в товарном бензине бензола не более 1 % об. В результате сформировался актуальный вопрос о сокращении содержания бензола в товарном бензине. Одним из перспективных методов снижения содержания бензола в автобензине является его гидроизомеризация. В основе данного процесса лежит последовательное преобразование бензола в циклогексан (ЦГ) и далее в метилциклопентан (МЦП), а так же изомеризация алканов нормального строения. Данный процесс еще не реализован в промышленности, и многие исследователи занимаются разработкой высокоактивного и селективного катализатора. Чаще всего исследуются катализаторы на основе цеолитов с нанесенными металлами VIII группы периодической системы. Однако использование данных компонентов усложняет возможность оптимизации химического состава катализатора из-за большого количества синтетических цеолитов, которые могут существенно отличаться друг от друга структурой пор, удельной поверхностью и кислотными характеристиками.

Объектами исследования в данной работе являлись платиновые цеолитсодержащие катализаторы, предназначенные для процесса гидроизомеризации бензолсодержащей бензиновой фракции (БСФ).

Цели и задачи диссертационной работы. Целями данной работы являлись разработка и определение оптимального химического состава платинового катализатора на основе цеолитов с различной структурой для гидроизомеризации бензола, и подбор оптимальных условий проведения процесса.

Для достижения данных целей были сформулированы следующие задачи:

1. Исследовать влияние структуры пор, удельной поверхности и кислотности цеолитов, а так же соотношения цеолит/связующее в носителе на активность и селективность катализатора в гидроизомеризации бензола.
2. Исследовать влияние содержания нанесенной платины на параметры гидроизомеризации бензола.

3. Изучить влияние природы предшественника платины на локализацию центров платины в структуре катализатора и каталитические параметры целевых реакций.
4. Изучить эффект ингибирования превращения гептана в присутствии циклогексана и бензола на катализаторах Pt/цеолит с различными типами цеолитов.
5. Исследовать влияние прокалки и восстановления катализатора и условий проведения гидроизомеризации на выход целевых продуктов.
6. Исследовать стабильность катализатора в гидроизомеризации бензола.
7. Оптимизировать химический состав платинового цеолитсодержащего катализатора процесса гидроизомеризации БСФ, и осуществить подбор оптимальных условий проведения реакции.

Научная новизна. Установлено, что катализаторы на основе цеолита BEA и Y обладают наибольшей селективностью по МЦП и изомерам гептана. Данный эффект объясняется высокими значениями удельной площади поверхности и оптимальными размерами каналов относительно сырья и продуктов процесса гидроизомеризации. Обнаружено, что реакции изомеризации алканов в присутствии циклоалканов и ароматических углеводородов подавляются только в случае локализации платины внутри каналов пористой матрицы всех цеолитов. Впервые подобраны оптимальные рабочие параметры процесса гидроизомеризации БСФ на платиновых катализаторах на основе цеолита BEA и показана его высокая стабильность в данном процессе.

Практическая значимость. Разработан катализатор Pt/BEA–Al_2O_3, который может применяться на нефтеперерабатывающих заводах для получения экологичного неароматического высокооктанового компонента топлива. Перспективы производства компонента бензина класса 5 на данном катализаторе — 1,5–2 млн. тонн в год при суммарной загрузке катализатора от 70 до 100 тонн.

Положения, выносимые на защиту: 1. Оптимальный химический состав катализатора Pt/BEA–Al_2O_3 и его влияние на каталитические параметры превращения бензолсодержащих фракций. 2. Данные по влиянию предшественника платины на локализацию металла в катализаторах Pt/BEA-Al_2O_3. 3. Данные о ингибировании реакций изомеризации н-гептана в присутствии циклогексана и бензола при использовании цеолитсодержащих катализаторов. 4. Влияние циклогексана и бензола на выходы изомеров н-гептана при закреплении платины на цеолитах. 5. Влияние условий процесса на активность и селективность катализатора Pt/BEA-Al_2O_3.

Степень достоверности и апробация результатов. Основные результаты диссертации были представлены на следующих конференциях:

V, VI Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком «Сигма»: исследования, инновации, технологии» (Омск, Стрельниково, 2016, 2020); III Всероссийская студенческая конференция «Наука и молодежь в XXI веке» (Омск, 2017); VI, VII, VIII, IX и X международная научно-техническая конференция «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (Омск, 2016-2020); IXX и XX Международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2018, 2019); The 4th and 5th International Scientific School-Conference «Catalysis: from Science to Industry» (Tomsk, 2016, 2018); XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (St. Petersburg, 2019).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 20 печатных работах, из них 7 статей в рецензируемых журналах (1 WOS, 5 Scopus и 1 РИНЦ), 13 тезисов докладов в сборниках трудов конференций.

Личный вклад автора. Автор диссертации принимал активное участие в постановке цели и задач исследования, самостоятельно осуществлял приготовление катализаторов и каталитические испытания, принимал непосредственное участие в обработке, анализе и интерпретации данных физико-химических исследований, а также представлении полученных результатов в формате докладов и научных публикаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация включает в себя введение, 5 глав, заключение и библиографический список. Общий объем диссертации составляет 113 страниц, включая 33 рисунка и 27 таблиц. Библиографический список содержит 120 наименований.

Основное содержание работы

В введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и обоснована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В первой главе рассмотрены тенденции развития нефтеперерабатывающей промышленности и современные требования к качеству моторных топлив, представлены варианты снижения содержания бензола в товарных автобензинах, описан процесс гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций, варианты его технического оформления, схемы реакций и термодинамика процесса, обобщены данные по

существующим катализаторам для гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций.

Во второй главе представлены основные методы приготовления катализаторов, методы их физико-химических и каталитических исследований.

Синтез образцов. Для приготовления носителей использовали цеолиты фирмы Zeolyst International. В качестве связующего использовали γ-Al_2O_3, полученный из псевдобемита Pural SB (Sasol Germany GmbH). Характеристики цеолитов представлены в таблице 2.1. Под эффективной структурой пор в данной таблице подразумевается теоретически возможная проходимость молекул сырья и продуктов реакции гидроизомеризации через поры цеолита в трех направлениях.

Таблица 1. Структурные характеристики цеолитов [2, 3]

Цеолит	Шифр	Катионная форма	SiO_2/ Al_2O_3	$S_{уд.}$, $м^2/г$	D входного окна, нм	Эффективная структура пор
Y	CBV720	H^+	30	780	[100] 0,74 [010] 0,74	3D
	CBV780	H^+	80	780	[001] 0,74	
BEA	CP-814E	NH_4^+	25	680	[100] 0,66-0,67 [010] 0,66-0,67	2D
	811TL	H^+	40	725	[001] 0,56	
MOR	CBV-21A	NH_4^+	20	500	[010] 0,43 [100] 0,65-0,70	1D
ZSM-5	CBV 3024E	NH_4^+	30	405	[100] 0,51-0,55 [010] 0,53-0,56	-
	CBV-8014	NH_4^+	80	425		

Платину закрепляли на прокаленном носителе пропиткой из водного раствора гексахлорплатиновой кислоты H_2PtCl_6 или методом ионного обмена из хлорида тетраамминплатины (II) (аммиаката) платины $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$.

Физико-химические исследования. Исследование пористой структуры носителей и катализаторов проводили методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на анализаторе «Sorptomatic 1900» компании «Carlo Erba» и на объемной вакуумной статической установке «ASAP–2020» компании «Micromeritics» при 77,4 K (−195,7 °C). Кислотные свойства носителей и катализаторов исследовали методом температурно-

программируемой десорбции (ТПД) аммиака на хемосорбционном анализаторе AutoChem II 2920 Micromeritics с детектором по теплопроводности. Прямое наблюдение структуры композитных носителей и мест локализации на них платины проводили методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL Co., Япония). Процесс термического разложения носителей исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе STA-449C фирмы «Netzsch» в потоке газовой смеси 37,8 % об. воздуха в Ar в интервале температур 25–1000 °C при скорости нагрева 10 °C/мин. Количественный химический анализ углерода в катализаторе проводили с помощью экспресс анализатора AN-7529 методом автоматического кулонометрического титрования.

Каталитические испытания проводились на микрокаталитической установке с изотермическим реактором проточного типа. В качестве исходного сырья для каталитических испытаний исследуемых образцов использовали модельную смесь, содержащую 20 % бензола и 80 % н-гептана. Для исследования влияния ароматических углеводородов и циклоалканов на степень превращения н-гептана кроме уже описанной модельной смеси использовали «чистый» н-гептан и смесь 20 % циклогексана и 80 % н-гептана. Масса загрузки катализатора составляла 1 г. Катализатор измельчали до фракции 0,2–0,7 мм. Условия испытаний: P = 1,5 МПа, T = 200-330 °C, ОСПС = 1-4 $ч^{-1}$, H_2/сырье = 1-4 моль/моль. Состав продуктов определяли в режиме онлайн на газовом хроматографе Цвет-800 с капиллярной колонкой PONA/PIONA компании «J&W Scientific». Выход продуктов (% мас.) определяли по площадям соответствующих пиков на хроматограмме.

На всех исследованных образцах в интервале температур 200-330 °C конверсия бензола составляет 100 %, поэтому, говоря о селективности образования МЦП, удобно рассматривать стадию превращения циклогексана в метилциклопентан и относить выход последнего к конверсии циклогексана. Основными показателями гидроизомеризации являются степень превращения исходных компонентов (конверсия ЦГ и н-гептана), выход целевых (МЦП и изо-гептанов) и побочных (C_{1-4} углеводородов) продуктов и селективность по целевым продуктам.

В третьей главе представлены результаты исследований по оптимизации химического состава катализатора гидроизомеризации бензола.

Гидроизомеризация модельной смеси на катализаторах на основе различных цеолитов.

Для данных исследований были синтезированы образцы на основе цеолитов, представленных в таблице 1. По результатам ТГА было установлено, что достаточной

температурой прокалки носителей, для удаления всей адсорбированной воды и перехода цеолитов из аммонийной формы в водородную, является 500°С. Определение текстурных характеристик носителей методом низкотемпературной адсорбции N_2 показало, что добавление цеолита к оксиду алюминия ведет к росту удельной площади поверхности. Данный прирост удельной площади поверхности напрямую зависит от $S_{уд}$ используемых цеолитов.

Для каталитических испытаний была приготовлена серия образцов Pt/AZ(X) на основе различных цеолитов Z с различным соотношением (X) = (SiO_2/Al_2O_3), содержащих Pt, введенную из водного раствора H_2PtCl_6 в количестве 0,3 % мас. и оксида алюминия А. Результаты представлены на рисунке 1.

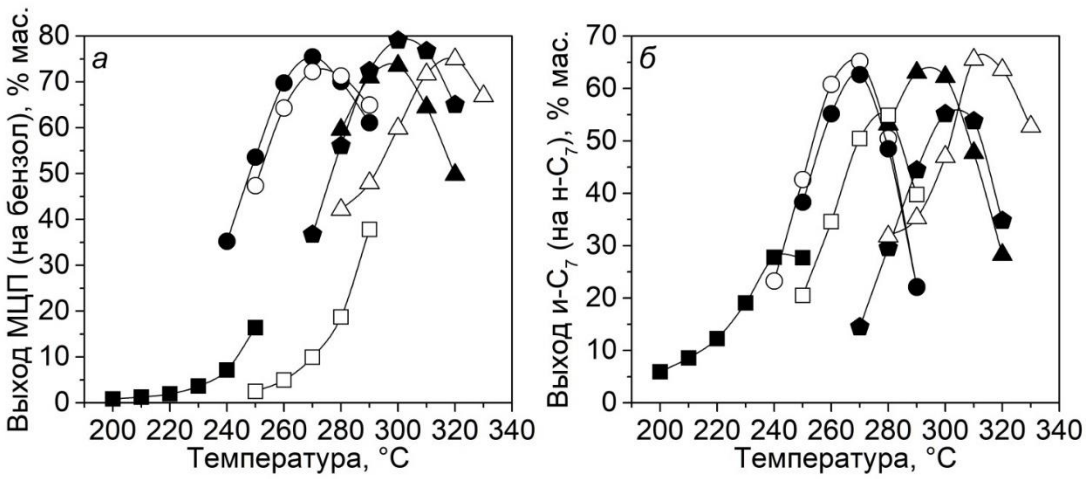

Рисунок 1. Температурная зависимость выхода метилциклопентана (а) и суммы изомеров гептана (б) на катализаторе Pt/AZ(X), % мас. Соответствующий цеолит: ○ – BEA(40); ● – BEA(25); ⬟ – MOR(20); △ – Y(80); ▲ – Y(30); □ – ZSM-5(80); ■ – ZSM-5(30).

Из представленных данных видно, что почти все образцы показали близкие выходы МЦП, которые составили более 72 % мас., исключением являются образцы на основе цеолита ZSM-5, на которых выход МЦП в расчете на бензол составил не более 38 % мас. При этом на рисунке 1(б) видно, что наибольшие выходы суммы изомеров гептана наблюдаются на катализаторах на основе цеолитов BEA и Y. Так, образцы Pt/ABEA(25) и Pt/ABEA(40) показали выходы 63 и 65 % мас., а Pt/AY(30) и Pt/AY(80) – 62 и 66 % мас. Меньшие выходы и-C_7 показал Pt/AMOR(20) – 55 % мас. Что касается катализаторов на основе цеолитов ZSM-5, на них выход суммы изомеров не превышает 54 % мас., при этом в продуктах практически отсутствуют изомеры гептана ди- и три-замещенного строения, которые обладают наибольшими ОЧ.

Полученные результаты можно объяснить тем, что цеолиты Y и BEA имеют высокие удельные площади поверхности и трех- и двумерные структуры каналов

(диаметры каналов более 0,56 нм у цеолита BEA и 0,74 нм у цеолита Y), размеры которых превышают кинетические диаметры молекул гептанов.

Содержание цеолита и каталитическая активность

С целью исследования влияния соотношения цеолит/связующее (Al_2O_3) в составе носителя на каталитические параметры в реакциях превращения модельной смеси была синтезирована серия носителей со следующей номенклатурой: Pt/ABEA-X, где Pt – платина, введенная из водного раствора H_2PtCl_6 в количестве 0,3 % мас., A — Al_2O_3, BEA — цеолит BEA, X — соотношение цеолит/связующее. Данный цеолит был выбран, так как катализатор на его основе показал высокую активность и селективность относительно образцов, содержащих другие цеолиты.

По результатам адсорбции-десорбции N_2 и ТПД NH_3 было установлено, что при увеличении содержания цеолита в носителе, ожидаемо возрастают его площадь удельной поверхности и кислотность. Корреляция наблюдается как для слабых, так и для сильных кислотных центров. При этом плотность кислотных центров (количество десорбированного аммиака, отнесенное на единицу площади поверхности) с увеличением доли цеолита в носителе снижается, что связано с интенсивным ростом удельной поверхности.

Результаты каталитических испытаний представлены в таблице 2. Значения температуры 50 % конверсии ЦГ были найдены методом экстраполяции.

Таблица 2. Гидроизомеризация модельной смеси бензол/гептан с разным содержанием цеолита в носителе при 50% конверсии ЦГ

Образец	ABEA-5	ABEA-10	ABEA-20	ABEA-30	ABEA-50	ABEA-70
T, °C	275	275	271	257	261	256
Выход C_{5+}, % мас.	99,0	99,3	98,4	98,3	95,8	97,2
Селективность МЦП, %	97,3	97,1	97,2	96,6	97,4	94,8
Выход МЦП (на ЦГ), % мас.	48,6	48,6	48,6	48,2	47,6	46,6
Конверсия н-C_7, %	39,0	36,1	34,8	36,9	35,5	36,2
Селективность изо-C_7, %	93,2	94,7	91,6	93,9	83,0	86,6
Выход изо-C_7 (на н-C_7), % мас.	36,3	34,2	31,9	34,6	29,5	31,3

Из таблицы видно, что при увеличении содержания цеолита рабочая температура катализатора смещается в сторону низких температур, так как увеличение кислотности катализатора ведет к росту его активности. Наибольшей активностью обладают образцы Pt/ABEA-70, Pt/ABEA-50 и Pt/ABEA-30. С ростом активности наблюдается постепенное

снижение выхода МЦП с 48,6 до 46,6 % мас. Похожая зависимость наблюдается и для выхода изомеров гептана, который снижается от 36,3 до 31,3 % мас. При этом максимальный выход изомеров гептана 34,6 % мас. наблюдается на образце Pt/ABEA-30 при 257 °C. Этот факт можно связать с кислотностью данных систем, которая становится все больше по сравнению с «чистым» Al_2O_3, что ведет не только к увеличению активности в целевых реакциях, выраженному в смещении выхода продуктов в сторону более низких температур, но также и к повышению активности в побочных реакциях раскрытия кольца и разрыва цепи.

Из полученных данных видно, что образец с массовым соотношением цеолит/связующее, равным 30/70, является оптимальным в процессе гидроизомеризации бензола, так как позволяет добиться достаточно высокой активности катализатора, при сохранении высокой селективности относительно целевых продуктов.

Содержание платины и ее предшественник

Для исследования влияния предшественника платины и ее содержания на процесс гидроизомеризации бензола был приготовлен ряд образцов.

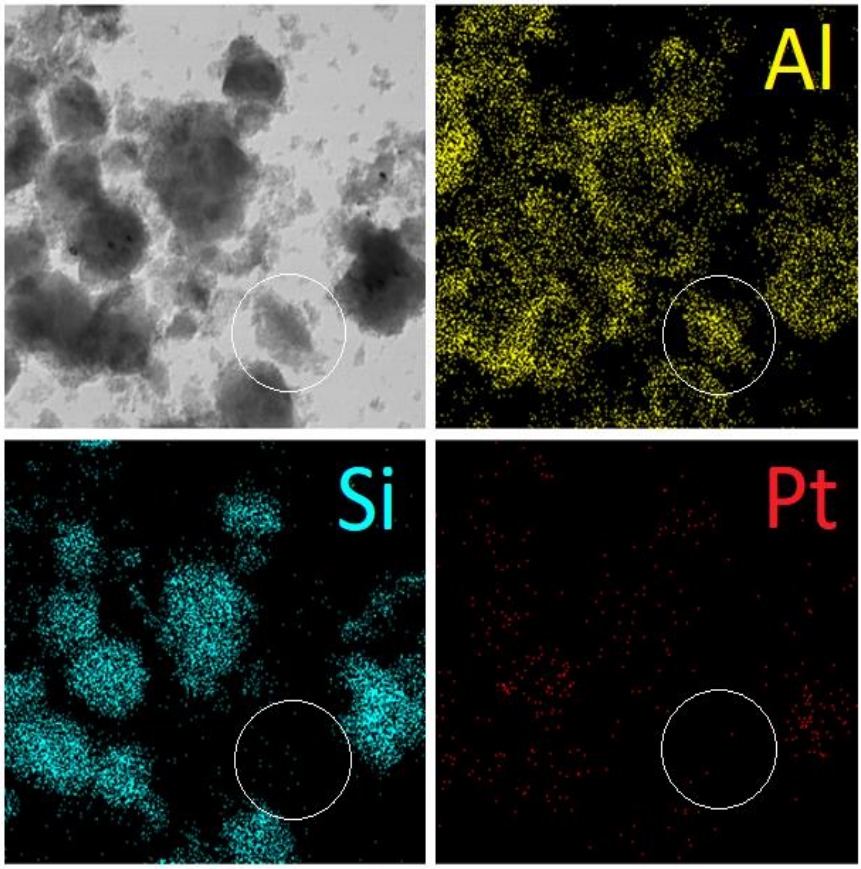

Рисунок 2. Элементное картирование на просвечивающем электронном микроскопе образца Pt_A/ABEA

Платину вводили из водного раствора H_2PtCl_6 (расчетное содержание платины в образцах, мас.%: 0,02; 0,1; 0,2; 0,3 и 0,5) и $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ (расчетное содержание Pt, мас.%: 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 и 0,5).

Полученные образцы были обозначены как Pt_K/ABEA и X Pt_A/ABEA, где A — это Al_2O_3, BEA — цеолит бета, индексы K/A после Pt – используемый предшественник платины - H_2PtCl_6/$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$.

Предварительно было исследовано влияние предшественника платины на ее локализацию в катализаторах. Для этого использовали метод просвечивающей электронной микроскопии. В качестве исследуемых образцов

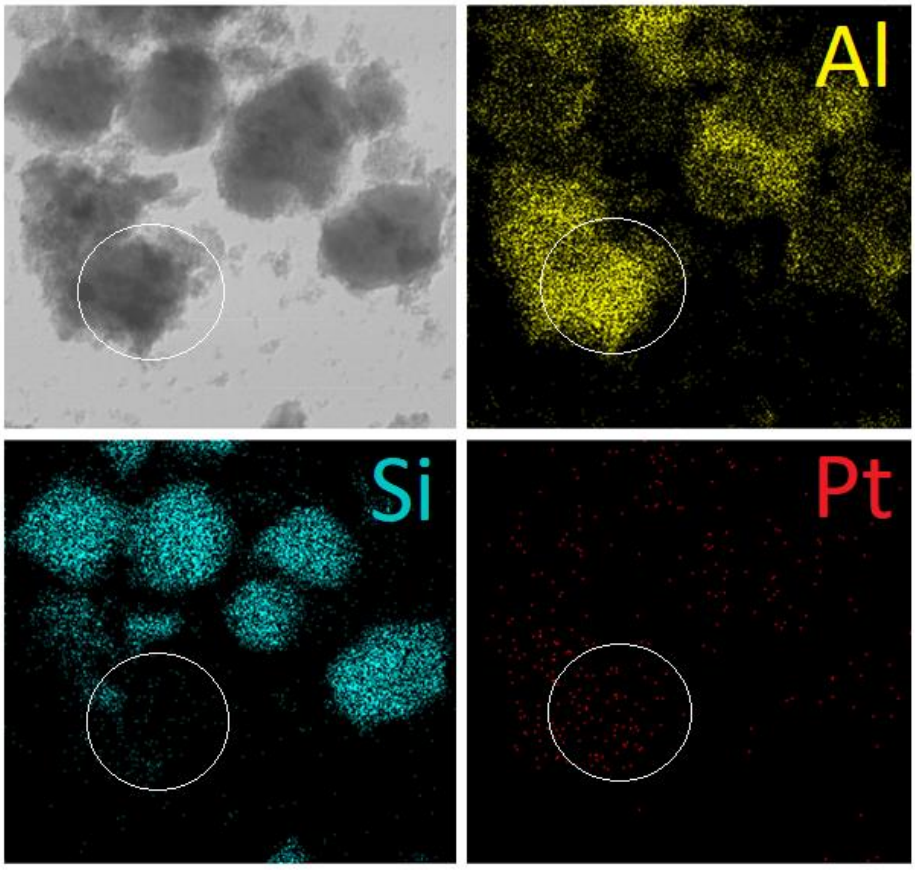

Рисунок 3. Элементное картирование на просвечивающем электронном микроскопе образца Pt_K/АВЕА

использовали катализаторы на основе цеолита с содержанием Pt 1,5 % мас. На рисунках 2 и 3 представлены электронные изображения в режиме картирования на составляющие элементы – алюминий, кремний и платину.

На рисунке 2 в выделенной области находится большой агломерат оксида алюминия практически без оксида кремния. Это говорит о том, что представленная частица практически не содержит в себе цеолита BEA и является кристаллитом Al_2O_3. Помимо этого, можно увидеть, что на выделенном элементе практически отсутствуют частицы платины, и что области нанесенной платины полностью повторяют очертания областей кремния на рисунке. Из чего следует, что закрепление металла при использовании $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ происходит преимущественно на цеолите. При этом, как следует из работы [4], закрепление платины происходит преимущественно в порах цеолита.

На рисунке 3 для образца Pt_K/АВЕА также выделена область практически без цеолита BEA, что подтверждается отсутствием кремния в ней, однако в отличие от образца Pt_A/АВЕА, на данном образце наблюдается большое количество закрепленной платины, и отсутствие цеолита в данной области никак не сказалось на ее количестве. Из чего следует, что в случае использования в качестве предшественника платины H_2PtCl_6 закрепление металла происходит преимущественно на кристаллитах оксида алюминия. Эти данные также подтверждались снимками ПЭМ высокого разрешения.

Параметры превращения модельной смеси на катализаторах, приготовленных пропиткой из водного раствора H_2PtCl_6, приведены на рисунке 4.

Видно, что при снижении содержания платины с 0,5 до 0,02 % мас. выход МЦП снижается. При этом наблюдается как общее снижение максимального выхода МЦП, так и его смещение на 10 °С в сторону увеличения температуры на образцах, содержащих 0,02-0,2 % мас. платины. При фиксированной температуре 280 °С выход метилциклопентана незначительно снижается с 78 до 74 % мас. на образцах с содержанием платины 0,5-0,2 % мас. и падает до 70 и 56 % мас. при содержании платины 0,1 и 0,02 % мас., соответственно (рисунок 5(б)).

Данная зависимость наблюдается и в изомеризации гептана. Максимальные выходы изомеров гептана на образцах с содержанием платины 0,5 и 0,3 % мас. наблюдаются при температуре 280 °С, дальнейшее снижение количества нанесенного металла смещает максимум к 290 °С. При температуре 280 °С снижение количества платины с 0,5 до 0,2 % мас. мало влияет на суммарный выход изомеров гептана, в то время как дальнейшее снижение до 0,1 и 0,02 % заметно снижает активность и выход и-C_7 (рисунок 5(г)).

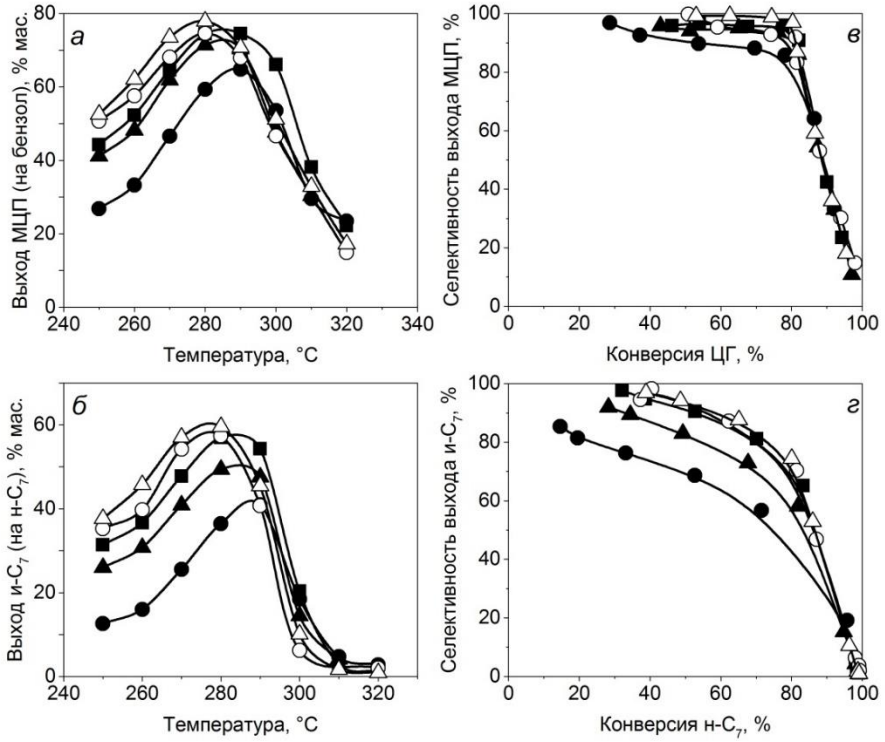

Рисунок 4. Температурная зависимость выхода метилциклопентана (в расчете на бензол) на катализаторах Pt_K/АВЕА (а) и выхода суммы изомеров (в расчете на н-гептан) (б) при гидроизомеризации смеси бензол/н-гептан, % мас. Зависимость селективности изомеризации циклогексана (в) и н-гептана (г) от конверсии. Содержание платины в катализаторе ● – 0,02; ▲ – 0,1; ■ – 0,2; ○ – 0,3; △ – 0,5 % мас.

Снижение выхода целевых продуктов объясняется уменьшением селективности образцов с нанесенной платиной в количестве 0,02 и 0,1 % мас. При конверсии циклогексана менее 80 % образцы с содержанием платины от 0,1 до 0,5 % мас. сохраняют высокую селективность по метилциклопентану – 94-99 % (рис. 4(в)), а селективность катализатора с содержанием платины 0,02 % мас. несколько ниже – 89-92 %. Селективность изомеризации н-гептана на образцах с 0,1 и 0,02 % мас. Pt также снижена относительно остальных катализаторов: на 10 % для образца с 0,1 % мас. Pt и на 25 % для образца с 0,02 % мас. Pt. Изомеризация гептана в диапазоне от малых конверсий до 80 % происходит при плавном снижении селективности выхода изомеров от 98 до 75 % (данные для образцов 0,5-0,2 % мас. Pt). При увеличении степени превращения н-гептана выше 80 % селективность изомеризации резко снижается, что связано с увеличением вклада реакций гидрокрекинга гептанов.

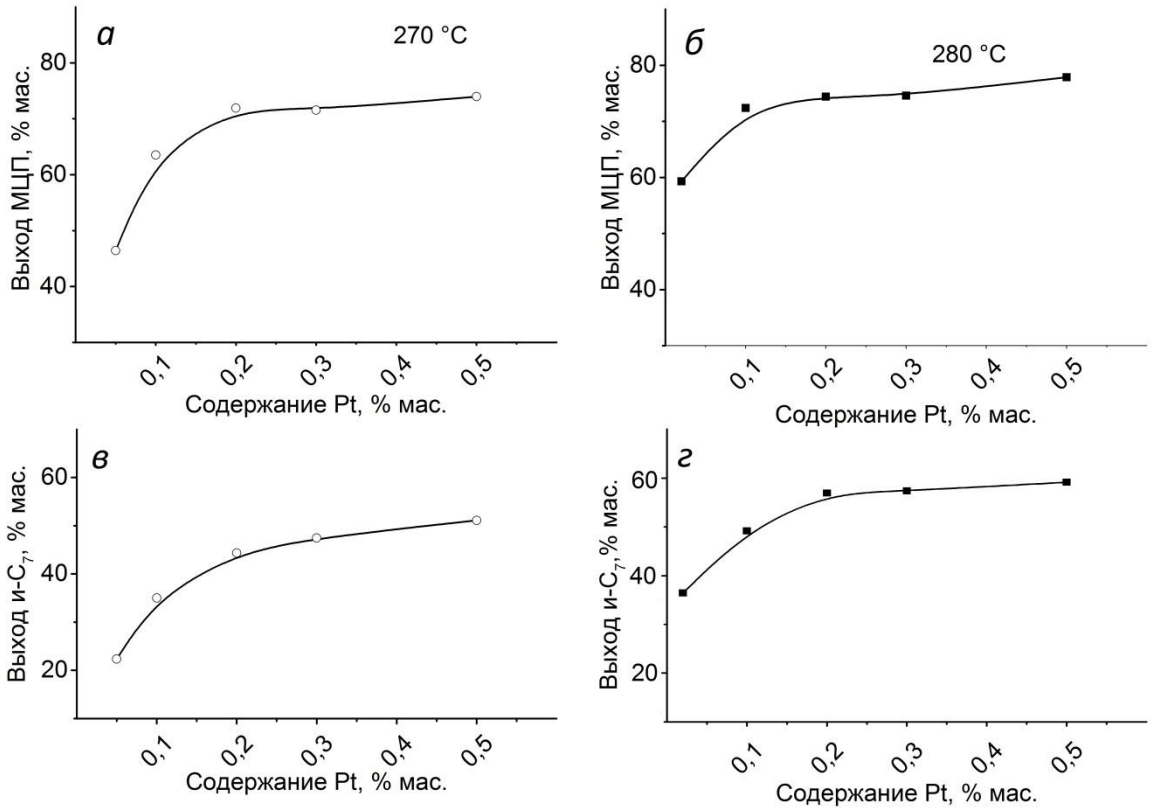

Рисунок 5. Зависимость выхода МЦП (в расчете на бензол) на катализаторах Pt_A/АВЕА (а) и Pt_K/АВЕА (б) от содержания платины. Зависимость выхода суммы изомеров (в расчете на н-гептан) на катализаторах Pt_A/АВЕА (в) и Pt_K/АВЕА (г).

Параметры превращения модельной смеси на катализаторах, приготовленных с применением раствора $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ в качестве предшественника, приведены на рисунке 6.

Из рисунка 6 видно, что катализаторы с раствором аммиаката в качестве предшественника более активны. Максимальные выходы МЦП и изомеров гептана наблюдаются в интервале температур 260-270 °С, однако значения этих максимумов ниже, чем на образцах с использованием гексахлорплатиновой кислоты и для катализаторов с содержанием платины 0,2-0,5 % мас. составляют 74-72 % и 51-48 % мас. для МЦП и суммы изомеров гептана, соответственно. При снижении количества нанесенной платины с 0,2 до 0,05 % мас. выход целевых продуктов начинает существенно уменьшаться, а активность смещается в область более высоких температур (на 10-20 °С).

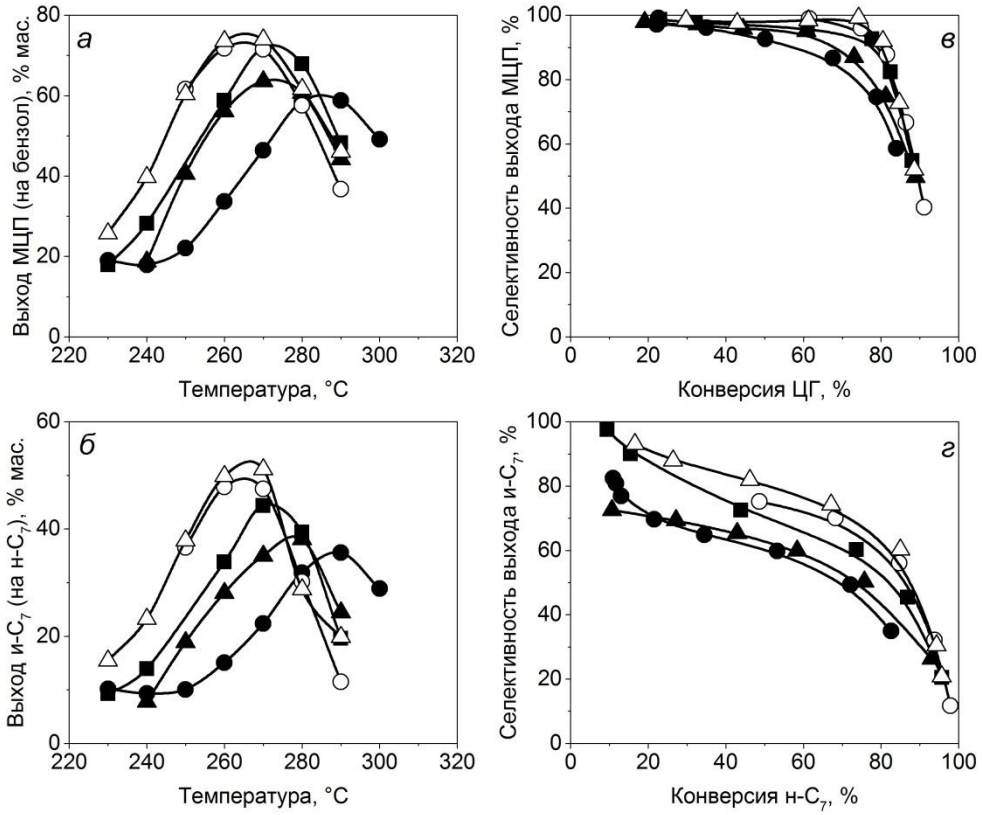

Рисунок 6. Температурная зависимость выхода метилциклопентана (в расчете на бензол) на катализаторах Pt_A/АВЕА (а) и выхода суммы изомеров (в расчете на н-гептан) (б) при гидроизомеризации смеси бензол/н-гептан, % мас. Зависимость селективности изомеризации циклогексана (в) и н-гептана (г) от конверсии. Содержание платины в катализаторе ● – 0,05; ▲ – 0,1; ■ – 0,2; ○ – 0,3; △ – 0,5 % мас.

Уменьшение содержания платины с 0,5 до 0,2 % мас. существенно не влияет на селективность катализатора в образовании МЦП. Значение селективности выхода МЦП на данных образцах зависит только от конверсии циклогексана и начинает снижаться лишь при степени превращения последнего более 80 %. Снижение же содержания металла менее 0,2 % мас. приводит к резкому падению селективности образования МЦП. Что отражается на зависимости выхода МЦП от содержания платины при фиксированной температуре (рисунок 5(а)).

В отличие от селективности по МЦП, снижение селективности изомеризации н-гептана на катализаторах, приготовленных из аммиаката, происходит последовательно в зависимости от количества нанесенного металла и имеет более плавный характер. Это так же находит отражение в зависимости выхода суммы изомеров гептана от содержания платины при фиксированной температуре (рисунок 5(в)).

Из полученных данных видно, что реакция гидроизомеризации бензола в метилциклопентан менее чувствительна к снижению содержания платины, чем реакция изомеризации гептана. Катализаторы с содержанием платины от 0,1 до 0,5 % мас. в реакции гидроизомеризации бензола показали близкие значения максимальных выходов МЦП и селективности образования МЦП, а в реакции изомеризации гептана значительное отставание в активности и селективности наблюдается уже на образце с содержанием платины менее 0,2 % мас. Это можно объяснить предпочтительной адсорбцией бензола на металлических центрах катализатора. В результате, при уменьшении количества нанесенной платины, наблюдается недостаток свободных металлических центров для адсорбции гептана и его изомеризации по бифункциональному механизму.

Также из полученных данных следует, что катализаторы, в которых платина введена из хлорида аммиаката платины, показывают большую активность по сравнению с образцами, приготовленными на основе платинохлористоводородной кислоты. Так, температура достижения максимального выхода целевых метилциклопентана и изогептанов на катализаторах с 0,5 и 0,3 % мас. Pt из $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ составляет 260-270 °С, а на соответствующих катализаторах из H_2PtCl_6 – 280 °С. При этом максимальный выход целевых продуктов при обозначенных температурах выше на катализаторах из H_2PtCl_6: выход МЦП в расчете на поданный бензол на катализаторах с 0,5 и 0,3 % мас. Pt из H_2PtCl_6 составляет соответственно 78 и 75 % мас., в то время как на катализаторах из $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ – 74 и 72 % мас.; выход изомеров гептана в расчете на поданный н-гептан на катализаторах из H_2PtCl_6 составляет 60 и 57 % мас., в то время как на катализаторах из $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ – 51 и 48 % мас. Это можно объяснить тем, что платина, нанесенная из раствора платинохлористоводородной кислоты, локализуется прежде всего на

поверхности Al_2O_3, в то время как введенная из раствора $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ – преимущественно в порах цеолита. Разная локализация платины и ее различное ближайшее окружение приводят к отличиям каталитических свойств полученных систем. Локализация дисперсных частиц платины внутри цеолитных полостей в окружении кислотных центров способствует усилению реакций расщепления и, как следствие, снижает селективность образования целевых продуктов.

Из всего этого следует, что катализаторы с содержанием платины 0,2-0,5 % мас., приготовленные как из кислоты, так и из аммиаката, обладают высокой селективностью по метилциклопентану, которая зависит только от конверсии и не зависит от содержания платины. Что касается изомеризации гептана, то эти реакции с большей селективностью протекают на образцах, приготовленных на основе платинохлористоводородной кислоты.

Ингибирование превращений н-гептана в присутствии циклогексана и бензола

Есть ряд исследований, в которых говорится о том, что при совместной изомеризации алканов и гидроизомеризации бензола может происходить снижение скорости превращения первых из-за предпочтительной адсорбции бензола и циклогексана на кислотных центрах катализатора. В рамках исследования реакций гидроизомеризации БСФ торможение изомеризации алканов в присутствии ароматических углеводородов и циклоалканов было исследовано на катализаторах на основе цеолитов MOR, BEA, ZSM-5, USY, ZSM-12 с нанесением платины или палладия [5, 6], на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония [7] и даже на гомогенных системах [8]. Также было показано, что на цеолите BEA и ZSM-12 удается снизить ингибирование за счет разветвленной структуры широких каналов данных цеолитов [9]. Принимая во внимание эти данные в рамках данной диссертационной работы также необходимо учесть эффект ингибирования.

Исследования эффекта ингибирования превращения н-гептана проводили на катализаторах на основе цеолитов, представленных в таблице 1. Платину в количестве 0,3 мас. % вводили в носители из водного раствора платинохлористоводородной кислоты H_2PtCl_6 и из хлорида тетраамминплатины $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ (образцы обозначены $Pt_K/AZ(X)$ и $Pt_A/AZ(X)$, где индекс под Pt - обозначение предшественника, A — Al_2O3, Z —цеолит, X — SiO_2/Al_2O_3 соотношение). В качестве исходного сырья использовали н-гептан и его смеси с ЦГ в соотношении 80/20 % мас. и с бензолом в том же соотношении.

В качестве параметров сравнения выбраны разница между температурами 50% конверсии н-гептана (ΔT) (рисунок 7(а) и разница между выходами изомеров гептана при соответствующей конверсии (ΔY) (рисунок 7(б)). При определении ΔT и ΔY за точку отсчета брались результаты превращения чистого н-гептана.

Результаты каталитических испытаний образцов представлены на рисунках 8 и 9.

Из диаграмм, представленных на рисунке 8, видно, что при использовании в качестве предшественника платины раствора $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ на большинстве образцов наблюдается существенное увеличение температуры достижения 50 % конверсии н-гептана в случае использования в качестве сырья смеси н-гептана с ЦГ или бензолом. Исключением является образец Pt_A/AY(30), на котором эффект ингибирования превращения н-гептана в присутствии ЦГ и бензола не наблюдается. Вероятно, данный эффект объясняется большим размером пор цеолита Y (таблица 2.1), достаточным для прохождения всех углеводородов, и увеличенным количеством кислотных центров по сравнению с Pt_A/AY(80), на котором торможение наблюдается.

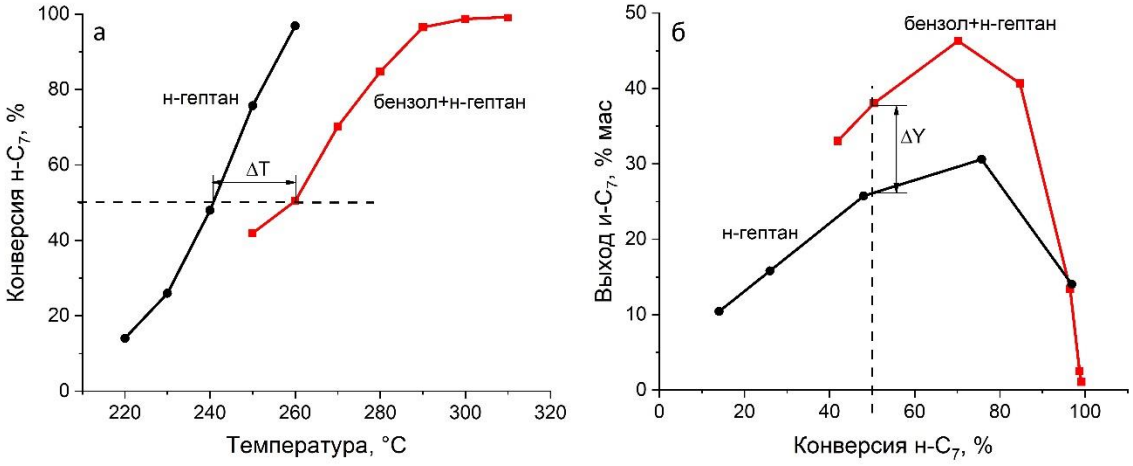

Рисунок 7. Расчет разницы температур (ΔT) (а) и выхода изомеров гептана (ΔY) (б) при 50 % конверсии н-гептана на разных видах сырья

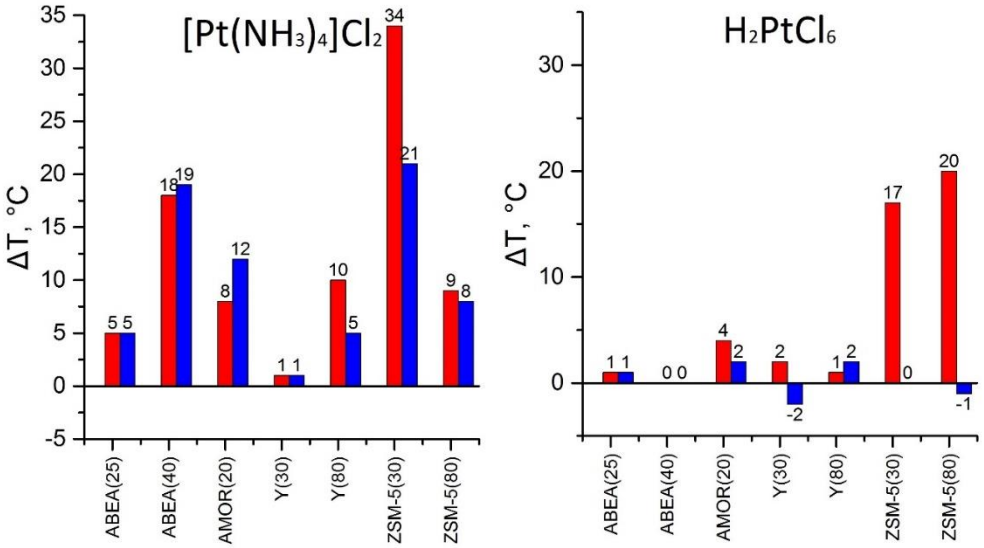

Рисунок 8. ΔT на катализаторах на основе различных цеолитов с платиной, введенной из $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ и H_2PtCl_6. Используемое сырье: ■ – ЦГ/н-гептан; ■ – Бензол/н-гептан

Использование же H_2PtCl_6 в качестве предшественника платины позволяет практически на всех образцах сохранить рабочие температуры в одной области при использовании смесевых видов сырья.

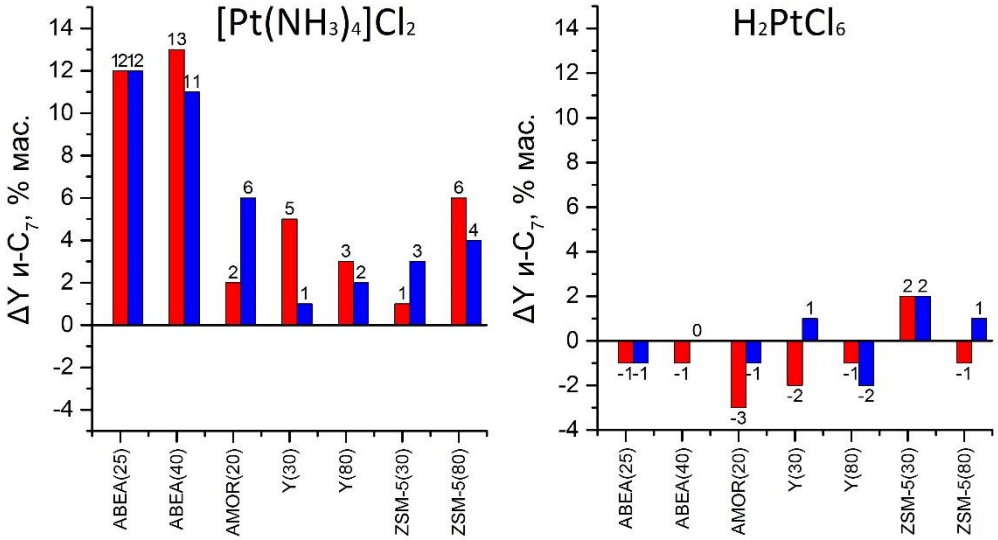

Рисунок 9. ΔY на катализаторах на основе различных цеолитов с нанесенной платиной из $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ и H_2PtCl_6. Используемое сырье: ■ – ЦГ/н-гептан; ■ – Бензол/н-гептан

Исключением являются образцы на основе цеолита ZSM-5, на которых при использовании в качестве сырья смеси н-гептана и ЦГ торможение сохраняется, что, вероятно, говорит о разных механизмах блокировки по сравнению с сырьем на основе н-гептана и бензола.

При этом, как видно из рисунка 9, использование циклогексана или бензола в качестве компонента сырья приводит к существенному росту селективности изомеризации н-гептана и выходу суммы изомеров на катализаторах с платиной из $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. Наиболее ярко прирост выхода суммы изомеров гептана на смесевых видах сырья выражен на образцах Pt_A/ABEA (на 11-13 % мас.) и практически отсутствует на образцах Pt_A/AY (1-3 % мас.). Образцы на основе цеолитов MOR и ZSM-5 показали промежуточные значения.

Подобный прирост селективности можно объяснить тем, что побочные реакции гидрокрекинга гептанов в присутствии циклогексана или бензола подавляются в большей степени, чем реакции изомеризации. На катализаторах, платина в которые введена из H_2PtCl_6, изменение селективности изомеризации и выхода суммы изомеров в присутствии циклогексана и бензола практически не наблюдается. Таким образом, ингибирование конверсии алканов на таких катализаторах либо слабо выражено, либо отсутствует.

В четвертой главе представлены результаты исследований влияния условий активации катализатора и параметров процесса.

В исследованиях использовался платиновый катализатор на основе цеолита BEA с кислотным модулем 40. Массовое отношение цеолит/связующее составляло 30/70. Платину в количестве 0.3 % мас. закрепляли на носителе из водного раствора платинохлористоводородной кислоты H_2PtCl_6. В качестве сырья использовали смесь н-гептана и бензола в массовом отношении 80/20.

Исследования влияния условий активации катализаторов состояли из варьирования температуры прокалки и восстановления образцов. Изменяемые параметры представлены на рисунке 10(а). Исследования влияния условий испытаний состояли из варьирования ОСПС и соотношения H_2/сырье (рисунок 10(б)).

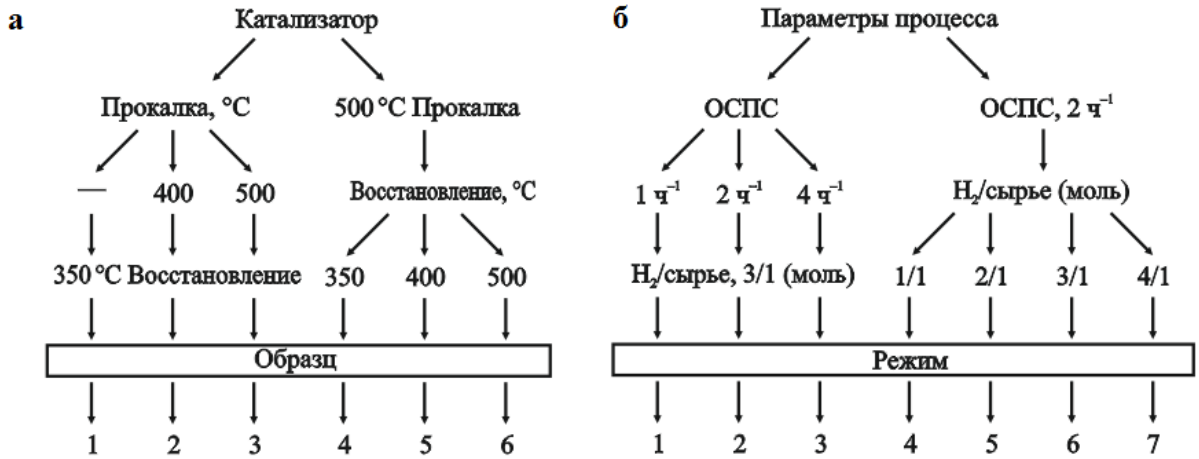

Рисунок 10. Варьирование параметров активации катализатора (а) и режимов испытания (б)

Условия активации катализатора

В таблице 3 представлены значения конверсии и селективности в зависимости от условий прокалки и восстановления Pt/ABEA катализатора (схема на рисунке 10(а)).

Прокалка в токе осушенного воздуха с последующим восстановлением водородом при 350 °С в каталитических испытаниях в области температур 270-280 °С существенно не влияет на конверсию ЦГ и селективность его превращения в МЦП. Для реакции изомеризации гептана влияние предварительной прокалки проявляется в увеличении конверсии н-C_7 от 62 % до 69 % (при температуре 270 °С) и снижении селективности в реакции образования изомеров гептана. Известно, что прокалка катализаторов сопровождается выделением хлора из анионного комплекса $[PtCl_6]^{2-}$ [10]. Адсорбция ионов хлора увеличивает силу кислотных центров Льюиса, и, как результат, увеличивает вклад реакции расщепления и снижает селективность изомеризации гептана.

Так же из таблицы видно, что существенного влияния на активность и селективность катализатора температура его восстановления в интервале от 350 до 500 °С не оказывает.

Результаты исследования влияния условий процесса гидроизомеризации модельной смеси представлены на рисунке 11. Из данного рисунка следует, что рост объемной скорости подачи сырья приводит к снижению активности, в результате чего происходит последовательное увеличение рабочей температуры процесса.

Постепенное увеличение ОСПС приводит к росту выхода метилциклопентана (возрастает от 66 до 71 % мас. – рисунок 11(а)). Это связано с тем, что уменьшение времени контакта сырья с катализатором снижает вклад побочных реакций, приводящих к раскрытию кольца. Что касается выхода изомеров гептана, то здесь наблюдается противоположная зависимость (рисунок 11(б)). Увеличение ОСПС ведет к последовательному снижению селективности изомеризации: выход изомеров гептана снижается с 64 до 56 % мас. По сравнению с циклическими углеводородами, линейные алканы (особенно с длинной цепи 7 атомов углерода и более) сильнее подвержены расщеплению, что и наблюдается при увеличении температуры реакции.

При рассмотрении влияния соотношения H_2/сырье, предварительно необходимо указать, что для полного гидрирования бензола в циклогексан при содержании бензола в модельной смеси 20 % мас. теоретически требуется соотношение H_2/сырье около 0,75 моль/моль. Кроме того, водород участвует в промежуточных реакциях гидрирования/дегидрирования, характерных для бифункционального механизма изомеризации, а также расходуется на побочные реакции гидрокрекинга парафинов и нафтенов. Во всех исследованных условиях наблюдалось полное превращение бензола. При этом при соотношении H_2/сырье, равном 1/1, происходит значительное снижение выхода целевых продуктов: метилциклопентана и изогептанов.

На рисунке 11(г) видно, что увеличение соотношения H_2/сырье с 2/1 до 4/1 приводит к постепенному росту рабочей температуры процесса с сохранением близких значений селективности по МЦП (выход МЦП в диапазоне 66-68 % мас.). При соотношении H_2/сырье, равном 1/1, наблюдается снижение селективности и падение выхода МЦП до 61 % мас. Схожие результаты наблюдаются и при превращении н-гептана. Так при мольном отношении водорода и сырья равном 1/1 наблюдается значительное снижение выхода изомеров гептана – 47 % мас., по сравнению 53-55 % мас. при соотношении H_2/сырье от 2/1. Описанное выше поведение системы связано с увеличением парциального давления углеводородов сырья и, как следствие, увеличением времени их контакта с катализатором ввиду значительного снижения содержания водорода.

Таблица 3 Выходы продуктов, конверсия сырья и селективность катализатора при различных условиях активации

Образец, №	1		2		3		4		5		6	
$T_{прок}$, °C	–		400		500		500					
$T_{восст}$, °C	350						350		400		500	
T, °C	270	280	270	280	270	280	270	280	270	280	270	280
Выход C_{5+}, % мас.	93,1	81,2	89,5	76,7	86,2	73,6	86,2	73,6	87,1	72,2	90,5	77,3
Конверсия ЦГ, %	74,4	81,3	74,7	80,5	76,1	80,1	76,1	80,1	75,7	80,7	73,0	80,2
Селективность МЦП, %	91,0	90,1	95,6	90,7	92,3	90,8	92,3	90,8	96,7	90,7	97,7	91,9
Выход МЦП (на ЦГ), % мас.	67,5	74,0	71,4	73,0	70,7	73,0	70,7	73,0	73,2	73,2	71,3	73,7
Конверсия н-C_7, %	62,1	81,4	67,2	82,3	69,2	83,1	69,2	83,1	70,2	84,8	64,6	81,6
Селективность изо-C_7, %	87,5	70,5	79,9	64,1	75,1	59,5	75,1	59,5	76,0	57,8	78,4	60,5
Выход изо-C_7 (на н-C_7), % мас.	54,4	57,5	53,7	52,7	51,3	49,4	51,3	49,4	53,4	49,0	50,6	49,3

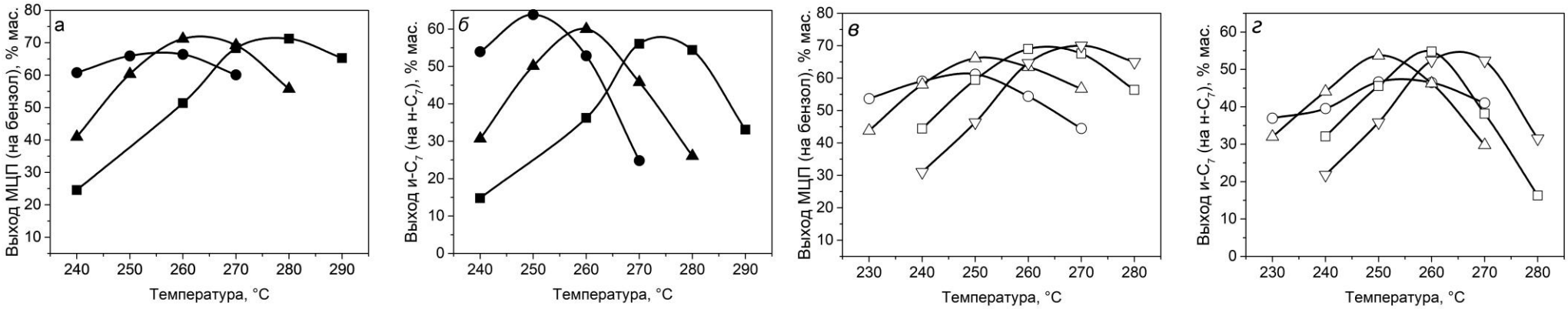

Рисунок 11. Температурные зависимости выхода метилциклопентана от изменения ОСПС (а) и соотношения H_2/сырье (б) и выхода суммы изомеров гептана от изменения ОСПС (в) и соотношения H_2/сырье (г). ОСПС, $ч^{-1}$: ● – 1,0; ▲ – 2,0; ■ – 4,0. H_2/сырье, моль/моль: ○ – 1/1; △ – 2/1; □– 3/1; ▽– 4/1.

В пятой главе представлены результаты исследований стабильности катализатора Pt/BEA-Al_2O_3 в процессе гидроизомеризации модельного сырья. Опыт проводили в течении 53 часов при P = 1,5 МПа, T = 260 °C, ОСПС = 2 $ч^{-1}$, H_2/сырье = 3 моль/моль.

В течение всего эксперимента конверсия бензола составляла 100 % (рисунок 12(а)). Так же из рисунка 11 видно, что при увеличении выдержки от 10 минут до 1 часа происходит постепенное увеличение конверсии ЦГ от 59% до 77% и рост селективности по МЦП от 75% до 91%. После выдержки в течение часа катализатор достигает максимальной активности в процессе изомеризации ЦГ в МЦП и сохраняет значения конверсии и селективности в течение всего времени эксперимента. Показано, что при выдержке до одного часа конверсия н-гептана возрастает от 45% до 83%, а селективность образования изомеров гептана снижается от 92% до 81% с поддержанием данных значений в течение двух часов. Далее в течение последующих 13 часов выдержки (до 16 часов) происходит плавное увеличение конверсии до 87% и снижение селективности изомеризации до 69% с выходом значений на плато.

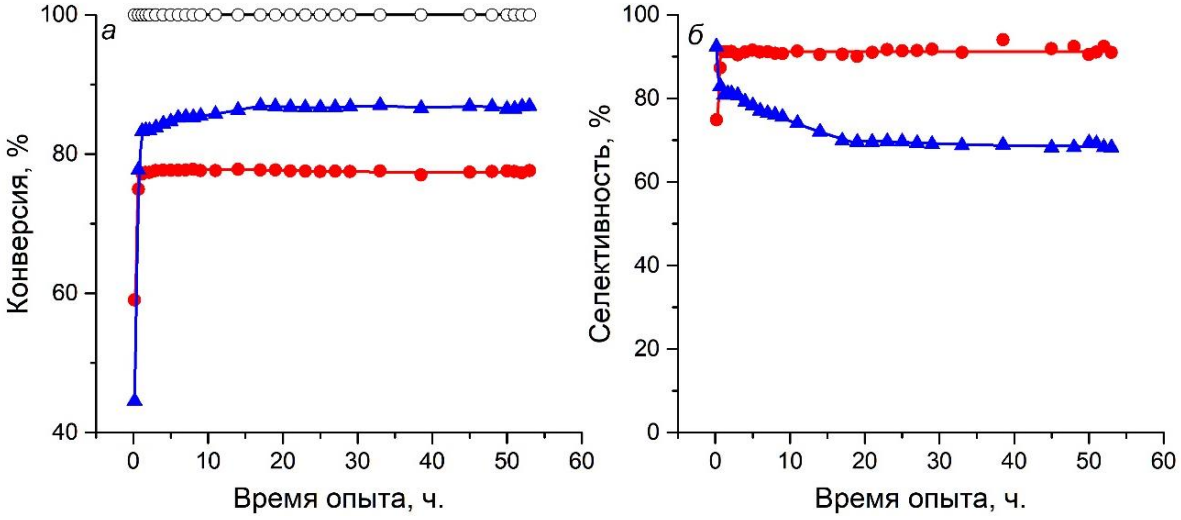

Рисунок 12. Изменение конверсии (а) бензола (○), ЦГ (●) и н-C_7 (▲) и селективности (б) по МЦП (●) и по и-C_7 (▲) от длительности эксперимента.

Подобное снижение селективности образования изомеров гептана связано с возрастающим вкладом побочной реакции гидрокрекинга. Стоит заметить, что при последовательном снижении селективности по и-C_7 и выхода изомеров гептана соотношение ДТМЗ/$\sum C_7$ возрастает в течение первых 6 часов выдержки и далее держится в пределах 31-32 % и обеспечивает октановое число продукта в пределах 60-61 пункта по исследовательскому методу.

Из полученных данных видно, что катализатор Pt/BEA-Al_2O_3 обладает высокой стабильностью с приработкой в первые 15 часов и выходом на стационарный режим. Его высокую стабильность также подтвердили физико-химические исследования образца после испытания. Так, содержание углерода после опыта не превышало 1,5 % мас., а площадь удельной поверхности и количество кислотных центров практически не изменились.

Выводы

1) Установлено, что наиболее селективными катализаторами реакции гидроизомеризации бензола являются образцы на основе цеолита Y и BEA, что, по-видимому, связано с их высокой удельной площадью поверхности и дву- и трехмерными структурами каналов (диаметры каналов более 0,74 нм у цеолита Y и 0,56 нм у цеолита BEA). Цеолит BEA показал более высокую активность. Из-за большей кислотности катализаторы Pt/BEA–Al_2O_3 достигают 50% конверсии ЦГ при температуре на 20-40°C ниже, чем Pt/Y. Оптимальное отношение цеолит/связующее составляет 30/70 % мас.

2) Определено, что снижение содержания платины менее 0,2 % мас. приводит к снижению активности и селективности Pt/BEA–Al_2O_3 катализаторов, что указывает на лимитирующее влияние количества активных металлических центров при снижении концентрации платины, а также указывает на протекание реакций изомеризации ЦГ и гептана по бифункциональному механизму. Увеличение содержание платины более 0,3 % мас. не приводит к существенным изменениям параметров реакции гидроизомеризации бензола.

3) Установлено, что в случае использования в качестве предшественника платины раствора $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ металл локализуется преимущественно на цеолите BEA, а при использовании H_2PtCl_6 – преимущественно на поверхности оксида алюминия. Использование раствора аммиаката платины приводит к снижению температуры при 50 % конверсии ЦГ на 10-20°C, из-за окружения металлических центров кислотными центрами цеолита BEA. Однако, это также приводит к снижению селективности образования МЦП и изомеров гептана по причине усиления реакций крекинга.

4) Впервые показано, что ингибирование превращения гептана в присутствии циклогексана и бензола наблюдается на катализаторах с различными типами цеолитов в случае использования в качестве предшественника раствора $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$.

5) Определено, что прокаливание готового катализатора Pt/BEA–Al_2O_3 в токе осушенного воздуха существенным образом не влияет на параметры реакции

гидроизомеризации бензола. Температурой, достаточной для полного восстановления платины на катализаторе в токе водорода, является 350 °С, дальнейшее повышение температуры нецелесообразно.

6) Увеличение ОСПС в процессе гидроизомеризации БСФ приводит к последовательному повышению температуры максимального выхода МЦП и изомеров гептана, и одновременному снижению селективности изомеризации гептана с незначительным ростом селективности образования метилциклопентана. В результате последовательного повышения мольного соотношения H_2/сырье происходит увеличение температуры максимального выхода МЦП и изомеров гептана. Снижение отношения H_2/сырье до 1/1 моль/моль нежелательно, поскольку ведет к существенному падению селективности образования гептанов изомерного строения и МЦП, образование которых протекает по бифункциональному механизму с использованием H_2.

7) Показано отсутствие признаков разрушения пористой структуры катализатора Pt/BEA–Al_2O_3, и его закоксовывания после 53 часов эксперемента в реакции гидроизомеризации бензола и сохранение его активности и селективности.

8) Установлено, что катализатор на основе цеолита BEA, введенного в носитель в соотношении 30/70 % мас. относительно оксида алюминия, с нанесенной платиной из раствора H_2PtCl_6 в количестве 0,2-0,3 % мас., предварительно восстановленный в токе водорода при 350°С обладает высокой активностью и селективностью в реакции гидроизомеризации бенозла. Оптимальными условиями проведения реакции на катализаторе Pt/BEA–Al_2O_3 являются ОСПС в пределах 2-4 $ч^{-1}$ и соотношение H_2/сырье в области от 2/1 до 4/1 моль/моль.

Список публикаций

1. Belopukhov E. A., Kalashnikov I. M., Smolikov M. D., Kir’yanov D. I., Gulyaeva T. I., Belyi A. S. Pt/BEA–Al_2O_3 Catalysts for the Isomerization of Benzene/Heptane Mixtures. I: Optimizing the Support’s Composition // Catalysis in Industry. 2017. Vol. 9, № 1. P. 48-53.

2. Белопухов Е.А., Калашников И. М., Смоликов М. Д., Гуляева Т. И., Кирьянов Д. И., Белый А. С. Катализаторы Pt/BEA–Al_2O_3 в реакции Гидроизомеризации смеси бензол – гептан: II. Предшественник и содержание платины // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17, № 6. С. 510-516.

3. Belopukhov E. A., Kalashnikov I. M., Smolikov M. D., Kir’yanov D. I., Shkurenok V. A.., Belyi A. S. Isomerization of n-Heptane on Platinum-Zeolite Catalysts in the

Presence of Cyclohexane and Benzene // Russian Journal of Applied Chemistry. 2017. Vol. 90, № 12. P. 1931-1938.

4. Kalashnikov I.M., Belopukhov E.A., Smolikov M. D., Kir'yanov D. I., Belyi A. S. Isomerization of n-heptane on zeolite-supported platinum catalysts // AIP Conference Proceedings. 2018. № 2007. P. 020012.1-020012.8.

5. Kalashnikov I.M., Belopukhov E. A., Smolikov M. D., Kir'yanov D. I., Belyi A. S. A study on the effect of activation conditions of Pt/Al_2O_3–BEA catalyst and conditions of benzene hydroisomerization on the catalytic performance // AIP Conference Proceedings. 2019. № 2141. P. 020021-1- 020021-7.

6. Belopukhov E. A., Kalashnikov I. M., Kir'yanov D. I., Smolikov M. D., Belyi A. S. The region of hydroisomerization reactions of n-heptane and a benzene/n-heptane mixture over Pt-containing catalysts based on BEA and MOR zeolites // AIP Conference Proceedings. 2019. № 2143. P. 020025-1- 020025-5.

7. Kalashnikov I. M., Belopukhov E. A., Gulyaeva T. I., Smolikov M. D., Kir'yanov D. I., Belyi A. S. A study on stability of the Pt/Al_2O_3–BEA catalyst in hydroisomerization of the n-heptane/benzene mixture// AIP Conference Proceedings. 2019. № 2143. P. 020027-1- 020027-5.

8. Kalashnikov I. M., Belopukhov E. A., Smolikov M. D., Kir'yanov D. I., Belyi A. S. The effect of the platinum content and the precursor on $Pt/BEA/Al_2O_3$ activity in reactions of benzene/n-heptane hydroisomerization // Catalysis: from science to industry: Proceedings of IV International scientific school-conference for young scientists in memory of Professor L.N. Kurina. Tomsk. «Ivan Fedorov». 2016. P. 32.

9. Калашников И. М., Белопухов Е. А., Смоликов М.Д., Белый А.С. Исследование активности катализаторов $Pt/BEA/Al_2O_3$ в реакции Гидроизомеризации бензола // V Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком «Сигма»: исследования, инновации, технологии». Омск: 2016. С. 193–194.

10. Калашников И. М., Белый А. С. Катализаторы гидроизомеризации бензола на основе цеолита BEA // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства. Материалы 6-й международной научно-технической конференции. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2016. С. 12–13.

11. Калашников И. М., Белопухов Е. А., Смоликов М.Д., Кирьянов Д. И., Белый А.С. Исследование катализаторов на основе цеолита BEA для производства компонента автобензина класса 5 // Наука и молодёжь в XXI веке: материалы 2-й Всероссийской научно-практической конференции / Минобрнауки России, ОмГТУ – Омск : ОмГТУ, 2016. С. 104-107.

12. Калашников И. М., Белопухов Е. А., Смоликов М.Д., Кирьянов Д. И., Белый А.С. Влияние содержания бензола в сырье на активность катализаторов Pt/BEA–Al_2O_3 в изомеризации н-гептана // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства. Материалы 7-й международной научно-технической конференции. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2017. С. 10–11.

13. Калашников И. М., Белопухов Е. А., Смоликов М.Д., Кирьянов Д. И., Белый А.С. Изомеризация н-гептана на цеолитных катализаторах в присутствии циклогексана и бензола // Наука и молодёжь в XXI веке: материалы 3-й Всероссийской научно-практической конференции / Минобрнауки России, ОмГТУ – Омск: ОмГТУ, 2017. С. 82-84.

14. Калашников И. М., Белопухов Е. А., Смоликов М.Д., Кирьянов Д. И., Белый А.С. Изомеризация н-гептана на платиновых цеолитсодержащих катализаторах // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства. Материалы 8-й международной научно-технической конференции. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2018. С. 13-14.

15. Калашников И. М., Белопухов Е. А., Смоликов М.Д., Белый А.С. Изомеризация н-гептана на платиновых цеолитсодержащих катализаторах // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XIX Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых / Томский политехнический университет. – Томск: ТПУ, 2018. С. 194-195.

16. Kalashnikov I.M., Belopukhov E. A., Belyi A. S. The effect of chlorine and fluorine in platinum-zeolite catalysts on the isomerization of n-heptane // Catalysis: from science to industry: Proceedings of V International scientific school-conference for young scientists in memory of Professor L.N. Kurina. Tomsk. «Ivan Fedorov». 2018. P. 52.

17. Калашников И. М., Белопухов Е. А., Смоликов М.Д., Кирьянов Д. И., Белый А.С. Исследование условий активации и испытаний катализаторов Pt/Al_2O_3–BEA гидроизомеризации бензола // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства. Материалы 9-й международной научно-технической конференции. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2019. С. 18-19.

18. Калашников И. М., Белопухов Е. А., Смоликов М.Д., Белый А.С. Оптимизация условий реакции гидроизомеризации бензола и н-гептана // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XX Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых / Томский политехнический университет. – Томск: ТПУ, 2019. С. 367-368.

19. Калашников И. М., Белопухов Е. А., Смоликов М.Д., Кирьянов Д. И., Белый А.С. Гидроизомеризация бензолсодержащей бензиновой фракции // Техника и технология

нефтехимического и нефтегазового производства. Материалы 10-й международной научно-технической конференции. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2020. С. 38.

20. Калашников И. М., Белопухов Е.А., Смоликов М.Д., Тренихин М.В., Паукштис Е.А., Белый А.С. Исследование локализации и зарядового состояния платины на катализаторе Pt/Al_2O_3–BEA // VI Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком «Сигма»: исследования, инновации, технологии». Омск: 2020. С. 170–171.

Список цитируемой литературы

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. Baerlocher Ch., McCusker L.B., Olson D.H. Atlas of Zeolite Framework Types // Elsevier: Sixth Revised Edition. 2007. 398 p.

3. Zeolyst International. [Электронный ресурс] // URL: http://www.zeolyst.com/ (Дата обращения 24.07.2020).

4. Smolikov M. D., et al. Isomerization of n-Heptane on Pt/MOR/Al_2O_3 Catalysts // Catalysis in Industry. 2014. Vol. 6. № 3, P. 223–230.

5. Roldán R. et al. Influence of acidity and pore geometry on the product distribution in the hydroisomerization of light paraffins on zeolites // Appl. Catal. A Gen. T. 288. № 1–2. 2005. P. 104–115.

6. Martin A.M. et al. Coreactant-induced modifications of catalytic behavior in zeolitic systems // Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 28. № 11. 1989. P. 1613–1618.

7. Benitez V.M. et al. of Benzene-Containing Paraffinic Feedstocks over Pt/WO3−ZrO2 Catalysts // Energy & Fuels. T. 20. № 5. 2006. P. 1791–1798.

8. Ибрагимов А.А. и др. Исследование влияния бензола на реакцию изомеризации н-гексана, катализируемую хлоралюминатной ионной жидкостью // Башкирский химический журнал. Vol. 20. № 4. 2013. С. 5–8.

9. Gopal S., Smirniotis P.G. Pt/H-ZSM-12 as a catalyst for the hydroisomerization of C_5–C_7 n-alkanes and simultaneous saturation of benzene // Appl. Catal. A Gen. Vol. 247. № 1. 2003. P. 113–123.

10. Боруцкий, П.Н. Каталитические процессы получения углеводородов разветвленного строения. Изомерия и катализ синтеза углеводородов разветвленного строения // П.Н. Боруцкий – Спб.: НПО «Профессионал», 2010. – 728 с.