

УДК 66.095. 217: 665.725

А.Ж.КУБАШЕВА, Г.Д.ЗАКУМБАЕВА, Н.Ф.ТОКТАБАЕВА

## ВЛИЯНИЕ ЦЕОЛИТА HZSM С РАЗЛИЧНЫМ МОДУЛЕМ НА КОНВЕРСИЮ СМЕСИ УГЛЕВОДОРОДОВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ, ПРОМОТИРОВАННЫХ ФОСФОРОМ

Изучено влияние модуля цеолита HZSM-5 ( $Si/Al=35, 80, 288$ ) на активность и избирательность фосфорсодержащих катализаторов в процессе превращения смеси гексана и этилена. Показано, что отношение  $Si/Al$  влияет на направление превращения смеси этилен+гексан. Наибольшей ароматизирующей способностью обладает катализатор на основе цеолита с модулем 35. Высокая изомеризирующая активность обнаружена на системе, содержащей цеолит – 80.

В связи с тем, что компоненты природного газа от  $C_2$  и выше, попутные нефтяные газы и легкие углеводороды газовых конденсатов не находят широкого промышленного химического использования актуальными являются исследования по разработке эффективных катализаторов и процессов их переработки в ценные продукты. Исследования по каталитическим превращениям смеси олефинов и модельных алканов  $C_5-C_6$  – компонентов легкой прямогонной фракции нефти затрагивают интересную и малоизученную область химических превращений углеводородов различного класса и молекулярного веса в рамках совмещенных процессов.

Промышленный процесс алкилирования изоалканов алкенами в присутствии серной и фтористоводородной кислот имеет ряд недостатков, которые пытаются решить путем совершенствования аппаратного оформления. Кардинальное решение экологических и технологических проблем производства алкилата возможно при переходе на гетерогенные катализаторы. Практическая реализация процесса совместной конверсии алканов и алкенов связана с разработкой новых эффективных катализаторов, катализирующих как реакцию изомеризации алканов, так и алкилирование изомеров алкенами с целью получения компонентов бензина.

В процессах «AlkyLepe» фирмы UOP используется каталитическая система  $AlCl_3/Al_2O_3$ , модифицированная катионами калия и металлом VIII группы (Pt, Pd или Ni) [1,2]. Использование жидкофазного лифт-реактора позволяет решить проблему быстрой дезактивации катализатора.

В процессе «AlkyClean» и «ExSact» применяются цеолитные катализаторы, стабильные до 24 часов [2].

На использовании систем  $SO_4^{2-}/ZrO_2$ ,  $SO_4^{2-}/Al_2O_3$  [3] и цеолитов Y, модифицированных металлами переходной группы [4] основываются исследования в России. Так, на твердокислотном катализаторе HCaRZUSY + Ni (Co) при  $70^\circ C$  и давлении 2 МПа (парафин:олефин=100:1) образуется алкилат, содержащий ~80 % изо- $C_8$ -углеводороды [4].

В России и других странах алкилат получают, главным образом, путем алкилирования изобутана бутенами. Производственные мощности алкилирования лимитированы необходимыми количествами сырьевых углеводородов. В этой связи актуальна задача разработки процессов с вовлечением, помимо дефицитного изобутана, других доступных парафинов, например, n-пентана или n-гексана.

### Экспериментальная часть

В качестве катализаторов использовали высококремнеземные цеолиты в декационированной форме HZSM-5 с различным соотношением  $SiO_2/Al_2O_3$  (288, 80, 35). Синтезированные гранулированные ( $d=2$  мм) цеолитсодержащие системы промотированы различными концентрациями фосфора (3-5%). В приготовленных образцах содержалось 45-50% связующего –  $Al_2O_3$ . Физико-химические свойства катализаторов изучены методами РФА, БЭТ, ИКС адсорбции аммиака.

Катализаторы испытывали в проточной установке при 0,1 МПа, объемной скорости подачи

Таблица 1. Удельная поверхность цеолитсодержащих катализаторов различного состава (M-отношение Si/Al)

Катализатор	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
HZSM-5 (M=288)	411,5
50%HZSM-50%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M=288)	331,5
3%P/50%HZSM+47%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M=288)	222,0
3%P/50%HZSM+47%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M=80)	223,8
3%P/50%HZSM+47%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M=35)	234,6
5%P/50%HZSM+45%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M=288)	189,9

этилена 135-270 ч<sup>-1</sup> и гексана 2,5 – 5 ч<sup>-1</sup>. Температура реакции варьировалась от 350 до 500°C. Перед опытами катализаторы активировали 3 часа в токе воздуха при 550°C. Загрузка катализатора – 2 см<sup>3</sup>. В качестве исходного сырья использовали смесь – гексан+этилен.

Анализ продуктов взаимодействия гексана с этиленом проводили на хроматографе Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором. Условия анализа: капиллярная колонка DB-Petro длиной 50 метров, температура анализа 35 – 250°C с программированным нагревом 2°/мин, температура детектора – 270°C, температура испарителя – 270°C, газ-носитель – гелий со скоростью подачи 20 мл/мин. Колонка определяет полный состав смеси газообразных и жидких C<sub>1</sub> – C<sub>15</sub> – углеводородов, но без разделения этана и этилена. Регистрацию и обработку хроматограмм проводили с применением программы «Net chrom win». Для разделения этана и этилена и определения расхода этилена использовали колонку (3,5 × 0,003 м), заполненную фторированной окисью алюминия фирмы «Supelco» США, установленную в хроматографе «Хром-5». Анализ водорода проводили на приборе «Газохром 3101» с колонкой (2,5 × 0,0035 м) из фторопласта, заполненной молекулярным ситом СаХ.

### Результаты и их обсуждение

По результатам рентгенофазового анализа исходные разномодульные цеолиты имеют кристаллическую структуру.

В таблице 1 представлены данные об удельной поверхности катализаторов, определенные методом БЭТ. При промотировании цеолита HZSM (M=288) фосфорной кислотой поверхность уменьшается от 331,5 до 222,0 м<sup>2</sup>/г. Поверхности цеолитсодержащих разномодульных (288, 80 и 35) катализаторов, промотированных 3 % фосфора, соответственно равны 222,0, 223,8, и 234,6 м<sup>2</sup>/г, т.е. независимо от соотношения Si/Al они

имеет близкие значения. Повышение концентрации фосфора от 3 до 5% приводит к дальнейшему снижению поверхности катализатора, синтезированного на основе цеолита HZSM (M=288), от 222,0 до 189,9 м<sup>2</sup>/г.

При безводородном взаимодействии гексана с этиленом на цеолитсодержащих катализаторах образуется газовая и жидкая фаза. В газовой фазе содержатся продукты крекинга (метан, этан, пропан, бутаны), дегидрирования (Σ пропилен+бутены ≤ 12 %). На исследованных катализаторах имеет место перераспределение водорода между продуктами дегидро- и гидропроцессов. В связи с этим в конечных продуктах водород присутствует в следовых количествах.

Как следует из таблицы 2, на 50%HZSM (M=288)–50%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе конверсия гексана растет с температурой, достигая 99,7-100% при 500°C. При 350-500°C этилен полностью вступает в реакцию, его конверсия составляет 99-99,5%. Выход жидкого катализата при 400-500°C, содержащего изопарафины, ароматические углеводороды, нафтены, парафины, олефины, составляет 2,8-5,7%. При переработке смеси C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>=1/1,5 образуются с достаточно высоким выходом изопарафины C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> – 36,1% (400°C) и 47,8% (500°C), среди которых значительную долю составляют изо-алканы C<sub>6</sub> – C<sub>8</sub>, в частности, триметилпентановые (1,2,3 триметилпентан), ди- и триметилгексановые (3,3 диметилгексан, 3,3,4 триметилгексан), ди- и триметилгектановые (2,2 диметилгектан, 2,3 диметилгектан), и этилогексановые (3 этилогексан) углеводороды. Триметилпентановые углеводороды составляют основу алкилата, обеспечивающие октановое число на уровне 92-98. Необходимо отметить, что изопарафины, такие как 2,2 диметилгектан, 3 этилогексан и 2,3 диметилгектан имеют высокие октановые числа по исследовательскому методу (138 пунктов).

Ароматические углеводороды представляет собой смесь бензола, толуола, этилбензола, о-

Таблица 2. Взаимодействие этилена с гексаном на 50%HZSM (M=288) – 50%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторе при варьировании соотношения этилен/гексан

T <sub>опт</sub> , °C	400	500	400	500	400	500
Об. скорость C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , ч <sup>-1</sup>	136	136	136	136	210	210
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> / C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1 : 1,5		1 : 3		1 : 3,5	
Конверсия C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> , %мас	95,0	100	91,3	99,7	96,3	99,7
Выход жидк углев., %мас	2,8	5,7	7,8	6,0	12,0	10,9
остав жидкого катализата, % мас						
Изопарафины C <sub>5</sub> –C <sub>9</sub>	36,1	47,8	28,6	39,8	40,7	36,7
Ароматические углевод.	39,8	48,9	42,3	58,0	40,1	55,0
Нафтены						
C <sub>5</sub> –C <sub>6</sub>	14,7	1,2	17,8	2,0	11,6	5,9
Олефины						
C <sub>5</sub> –C <sub>10</sub>	1,2	-	1,6	-	2,8	1,0
Парафины						
C <sub>5</sub> –C <sub>10</sub>	8,2	2,1	9,7	0,2	4,8	1,4
состав ароматических углеводородов, % мас						
Бензол	10,5	16,2	12,7	25,9	11,1	22,0
Толуол	10,0	12,9	9,5	11,3	6,7	9,3
Этилбензол	11,9	5,6	14,5	8,9	14,1	11,9
О-ксилол	1,5	1,3	-	3,6	5,1	4,6
C <sub>8+</sub> -углев.	2,9	4,1	5,6	3,2	3,1	4,2
Нафталины	-	8,8	-	5,1	-	3,0

ксилола, C<sub>8+</sub> (алкилароматические соединения – производные бензола) и нафталиновых углеводородов. Общий выход ароматических углеводородов составляет 39,8-48,9%. В составе нафтеновых углеводородов присутствуют циклопарафины C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, разветвленные цис- и трансизомеры циклопентана и циклогексана, циклоолефины C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>. Содержание нафтенов с ростом температуры от 400 до 500°C снижается от 14,7 до 1,2 %, т.е. идет их превращение в алкилароматические соединения и увеличивается общий выход ароматических углеводородов.

Из литературы [5] известно, что при высоких концентрациях этилена, бутены, полученные после его димеризации, подвергаются дальнейшей олигомеризации. Олигомеры дезактивируют катализатор и обуславливают увеличение в алкилате содержание углеводородов с молекулярной массой C<sub>9</sub> и выше.

При увеличении содержания гексана в исходной смеси (этилен:гексан=1:3,5) выход жидких продуктов при 400-500°C повышается до 12-10,9% (таблица 2). Следует отметить, что при повышенной концентрации гексана в реакционной смеси его конверсия не снижается и составляет 96,3-99,7%. В катализате преимущественно присутствуют изопарафины (40,7-36,7%) и аромати-

ческие углеводороды (40,1-55%). С ростом температуры от 400 до 500°C снижается выход нафтенов и увеличивается выход ароматических углеводородов до 40,1-55,0%. Нафталиновые углеводороды образуются при 500°C. Соотношение этилена к гексану в смеси, равное 1:3,5, является оптимальным.

В качестве модификатора для усиления кислотных свойств в состав катализатора вводились различные концентрации ортофосфорной кислоты. В таблице 3 представлены данные, полученные на цеолитсодержащих катализаторах, промотированных фосфором (3 и 5%).

Степень конверсии гексана с ростом температуры от 350 до 450°C возрастает от 91,8 до 95,8 % (3%P) и от 80,2 до 98,8% (5%P). Конверсия этилена составляет 99,5-99,8%. Общий выход жидких углеводородов на 3%P-50%HZSM (M=288)-47%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе при 350°C составляет 11,8%. С ростом температуры выход жидких продуктов снижается до 11,0 % (400°C) и 8,7% (450°C).

При повышении температуры от 350 до 450°C содержание изопарафинов C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> снижается от 26,1-26,8 до 10,4%, а выход ароматических углеводородов увеличивается от 49,8 до 67,5%. В зависимости от условий реакции качественный и

Таблица 3. Взаимодействие этилена с гексаном на цеолитсодержащих катализаторах, промотированных фосфором

Катализатор	3%P/HZSM-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				5%P/HZSM-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	350	400	400	450	350	400	450
T <sub>опт</sub> , °C							
Об. скор. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , ч <sup>-1</sup>	210	210	136	210	210	210	210
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> : C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1:3,5	1:3,5	1:3	1:3,5	1:3,5	1:3,5	1:3,5
Конверсия, C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> , %мас	91,8	95,7	97,4	95,8	80,2	95,1	98,8
Выход жидк углев., %мас	11,8	11,0	3,5	8,7	14,2	9,8	7,2
состав жидкого катализата, % мас							
Изопарафины C <sub>5</sub> – C <sub>9</sub>	26,1	26,8	19,2	10,4	35,9	17,5	12,3
Ароматические углевод.	49,8	57,0	60,0	67,5	35,9	73,4	80,8
Нафтены							
C <sub>5</sub> – C <sub>6</sub>	2,5	1,4	18,2	16,4	1,1	1,3	0,5
Олефины							
C <sub>5</sub> – C <sub>10</sub>	12,0	5,4	-	1,0	5,5	1,3	1,4
Парафины C <sub>5</sub> – C <sub>10</sub>	9,6	9,4	2,6	4,7	21,6	6,5	5,0
состав ароматических углеводородов, % мас							
Бензол	6,4	10,6	17,5	19,5	3,4	8,2	18,5
Толуол	23,9	30,6	17,6	23,9	15,9	31,4	33,0
Этилбензол	10,8	3,4	14,0	12,1	8,5	15,9	12,5
О-ксилол	4,0	5,0	5,6	4,9	3,2	5,9	5,1
C <sub>8+</sub> -углев.	4,7	7,4	5,3	3,1	4,5	11,2	9,0
Нафталины	-	-	-	4,0	0,4	0,8	2,7

количественный состав изопарафиновых углеводородов меняется, катализат может содержать 2,2,3 триметилпентан (до 14,3%), 1,2,3 триметилпентан (до 13%), 3,3,4 триметилгексан (до 3,8%), 3,3 диметилгексан (до 26%) и др.

В составе ароматических углеводородов присутствуют значительные количества бензола и толуола, с ростом температуры от 350 до 450°C выход бензола растет от 6,4 до 19,5%, а выход толуола проходит через максимум (30,6%). На промотированном фосфором катализаторе с ростом температуры от 350 до 450°C выход нафталиновых углеводородов повышается от 2,5 до 16,4%. Содержание нафтенов C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> возрастает от 2,5 до 16,4%, а содержание олефинов и изоолефинов C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> уменьшается от 12,0 до 1,0% при увеличении температуры от 350 до 450°C.

На 5%P-50%HZSM (M=288)-45%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе при повышении температуры от 350 до 450°C выход жидкого катализата снижается от 14,2 до 7,2%. Рост содержания фосфора от 3 до 5% позволяет повысить выход жидкого катализата от 11,8 до 14,2% при 350°C. Максимальный выход изопарафинов при 350°C составляет 35,9%, а выход ароматических углеводородов увеличивается от 35,9 до 80,8% (350-450°C). Увеличение содержания фосфора от 3 до 5% приво-

дит к усилению реакции изомеризации (35,9%) в мягких условиях (350°C), а при высоких температурах возрастает дегидроциклизация с образованием ароматических углеводородов (80,8%).

В таблице 4 представлены данные по изучению влияния модуля цеолита (M=35, 80, 288) на примере 3%P – HZSM катализатора на процесс взаимодействия гексана с этиленом. Конверсия гексана на 3%P-50%HZSM (M=80)-47%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе при 350°C составляет 69,9%. Выход жидкого катализата равен 18%. При увеличении температуры реакции до 450°C конверсия гексана возрастает до 90,5%, а общий выход жидких продуктов проходит через максимум (20%), соответствующий температуре 400°C. С ростом температуры в интервале 350-450°C выход изопарафинов снижается от 27,5 до 18,4%, а выход ароматических углеводородов резко увеличивается от 35,5 до 68,5%.

При снижении отношения этилен:гексан до 1:1,5 и увеличении этого показателя до 1:4,5 в исходной смеси происходит уменьшение общего выхода жидкого катализата до 17,3 и 14,1% соответственно. При изменении соотношения этилен:гексан от 1/1,5 до 1/4,5 выход изопарафинов практически остается постоянным (27,3 и 27,4%),

Таблица 4. Влияние модуля цеолита на процесс взаимодействия этилена с гексаном  
на 3%P – 50%HZSM – 47%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Катализатор	3%P-50% HZSM-47%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M=288)				3%P-50%HZSM-47%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M=80)					3%P-50%HZSM-47%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M=35)		
	T <sub>опт</sub> , °C	350	400	400	450	350	400	400	400	450	350	400
W <sub>сзн4</sub> , ч <sup>-1</sup>	210	210	136	210	210	210	210	270	210	210	210	210
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> / C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1:3,5	1:3,5	1:3	1:3,5	1:3,5	1:3,5	1:4,5	1:1,5	1:3,5	1:3	1:3	1:3
K <sub>сбн14</sub> , %мас	91,8	95,7	97,4	95,8	69,9	76,4	78,3	93,9	90,5	98,9	99,8	99,9
Выход жидк углев, % мас	11,8	11,0	3,5	8,7	18,0	20,0	14,1	17,3	9,5	4,2	5,4	5,4
	состав жидкого катализата, % мас											
Изопарафи-ны C <sub>5</sub> -C <sub>9</sub>	26,1	26,8	19,2	10,4	27,5	22,3	27,4	27,3	18,4	20,9	17,6	12,0
Ароматичес-кие углевод.	49,8	57,0	60,0	67,5	35,5	36,2	43,4	62,3	68,5	75,1	81,5	83,7
Нафтены												
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	2,5	1,4	18,2	16,4	4,6	1,9	0,9	2,1	1,3	1,5	0,2	0,2
Олефины												
C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>	12,0	5,4	-	1,0	3,7	15,0	5,2	2,0	2,2	0,5	0,4	2,1
Парафины												
C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>	9,6	9,4	2,6	4,7	28,7	24,6	23,1	6,3	9,6	2,0	0,3	2,0
	состав ароматических углеводородов, % мас											
Бензол	6,4	10,6	17,5	19,5	1,8	3,8	4,3	4,2	9,6	11,1	16,1	22,4
Толуол	23,9	30,6	17,6	23,9	14,8	16,0	18,3	24,2	33,3	36,6	34,1	35,8
Этилбензол	10,8	3,4	14,0	12,1	4,1	10,0	11,2	18,3	17,1	15,4	13,7	10,3
О-ксилол	4,0	5,0	5,6	4,9	3,7	3,7	4,0	6,5	6,5	5,5	5,1	4,5
C <sub>8</sub> +-углевод.	4,7	7,4	5,3	3,1	10,2	2,5	5,6	8,6	2,0	6,5	12,5	7,8
Нафталины	-	-	-	4,0	0,9	0,2	-	0,5	-	-	-	2,9

7

тогда как образование ароматических углеводородов падает от 62,3 до 43,4 %.

На 3%P-50%HZSM (M=35)-47%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе конверсия гексана и выход жидкого катализата при 350°C составляет 98,9 и 4,2% соответственно. С ростом температуры до 450°C эти показатели мало изменяются (таблица 4). Выход изопарафинов в интервале температур 350-450°C снижается от 20,9 до 12%, а ароматических соединений увеличивается от 75,1 до 83,7%. В жидком катализате доминируют бензол (до 22,4%), толуол (до 35,8%), этилбензол (до 15,4%).

Таким образом, каталитическая активность цеолитов типа HZSM в процессе конверсии смеси гексан+этилен существенно зависит от величины силикатного модуля и структурного типа цеолита. Катализатор на основе цеолита с модулем 35 характеризуется высокой ароматизирующей способностью, выход ароматических углеводородов достигает 83,7% (450°C). Конверсия гексана на этом катализаторе при 350-450°C самая высокая (98,9-99,9%) в ряду исследованных систем. Данный катализатор перспективен для других процессов, в частности, для превращения низших алканов C<sub>3</sub> – C<sub>4</sub> в ароматические углеводороды. Наиболее высокие выходы жидких продуктов (18-20% при 350-400°C) и изопарафинов C<sub>5</sub> – C<sub>9</sub> (27,5%) достигаются на катализаторе, содержащем цеолит с модулем 80.

С целью выяснения природы активных центров на поверхности цеолитсодержащих катализаторов проведено ИК-спектроскопическое исследование адсорбции тестовой молекулы аммиака.

При адсорбции аммиака при комнатной температуре в ИК-спектре исходного катализатора 50% HZSM – 50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдаются в области низких частот полосы поглощения (п.п.) при 1450, 1500, 1600, 1700 см<sup>-1</sup> и в области высоких частот – 3200 и 3320 см<sup>-1</sup>. Исходя из литературных данных [6], можно провести следующую интерпретацию спектров. Наблюдаемые п.п. при 1450, 1500, 1700 см<sup>-1</sup> могут быть отнесены к брэнстедовским кислотным центрам, а п.п. при 1600, 3320 см<sup>-1</sup> соответствуют льюисовским кислотным центрам. После вакуумирования полная десорбция аммиака не происходит, с малым смещением присутствуют п.п. при 1430, 1580 и 3200 см<sup>-1</sup>.

При адсорбции аммиака в условиях повышенной температуры (300°C) проявляются п.п. с максимумами при 1500, 1750, 3200, 3320, 3450 см<sup>-1</sup> и

интенсивные п.п. при 1600, 1700 см<sup>-1</sup>. При вакуумировании образца сохраняется п.п. при 1450, 1600 и 3250 см<sup>-1</sup>.

На спектре аммиака, адсорбированного на поверхности 3%P-50%HZSM (M=35)-47%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора, при комнатной температуре в области деформационных колебаний обнаружены полосы поглощения при 1300, 1500, 1600, 1680 и 1720 см<sup>-1</sup>. В области высоких частот фиксируются п.п. при 3200, 3330, 3450 и 3600 см<sup>-1</sup>. Интенсивность полос поглощения в ИК-спектре выше, чем на непромотированном образце. П.п. при 1300, 1600, 1680, 3330 и 3450 см<sup>-1</sup> могут быть отнесены к координационно-связанному аммиаку с центром Льюиса. Полосы поглощения в области 1400-1500 см<sup>-1</sup> относятся к компонентам антисимметричного колебания иона аммония. Поверхностная реакция аммиака с БКЦ проявляется п.п. при 1500, 1720 см<sup>-1</sup>. Присутствие соединений фосфора подтверждается появлением полос поглощения в области 1200-1500 см<sup>-1</sup>. Полоса поглощения при 3600 см<sup>-1</sup> характерна для терминальных P–ОН групп, являющихся сильным БКЦ. После вакуумирования образца сохраняются п.п. при 1460, 1600 и 3550 см<sup>-1</sup>.

При адсорбции аммиака при 300°C проявляются п.п. с максимумами при 1360, 1430, 1540, 1600, 1680, 1720, 3200, 3320, 3400 и 3600 см<sup>-1</sup>. После вакуумирования сохраняются п.п. при 1430, 1600 и 3550 см<sup>-1</sup>.

В ИК-спектре аммиака, адсорбированного на поверхности 3%P-50%HZSM (M=80)-47%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора при комнатной температуре, в области низких частот наблюдаются п.п. при 1500, 1620 см<sup>-1</sup> и в области высоких частот – 3100, 3200, 3250, 3370, 3450 см<sup>-1</sup>. При вакуумировании образца сохраняется п.п. при 1600 см<sup>-1</sup>.

При адсорбции аммиака при 300°C проявляются п.п. при 1360, 1500, 1600, 3270, 3380, 3450 см<sup>-1</sup>. После вакуумирования образца сохраняются п.п. при 1400, 1620 см<sup>-1</sup>.

На поверхности катализатора на основе цеолита с M=80 отсутствуют п.п. при 1300, 1680 и 1720 см<sup>-1</sup>, которые характерны для цеолита с M=35.

Таким образом, на поверхности исследованных катализаторов присутствуют кислотные центры различной природы: протонодонорные (БКЦ) и электроакцепторные (ЛКЦ). Качественные характеристики кислотных центров исходного и

промотированного фосфором катализатора отличаются. В фосфорсодержащем катализаторе поверхностные Р–ОН группы представляют собой сильные БКЦ, являющиеся активными центрами олигомеризации, изомеризации. При введении фосфора к цеолиту с М=35 формируются новые электронно-акцепторные центры (п.п. при 1300, 1680 и 3450 см<sup>-1</sup>), ответственные за ускорение дегидрирования алканов – ключевой стадии процесса ароматизации. Соотношение БКЦ и ЛКЦ меняется в зависимости от модуля цеолита, что влияет на каталитическую активность цеолитсодержащих катализаторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Майстер Дж.М., Блэк С.М., Малдун Б.С.* Оптимизация производства алкилата для получения экологически чистых топлив // Нефтегазовые технологии. 2000. № 5. С. 96-103.
2. *Лавренов А.В., Богданец Е.Н., Дулякин В.К.* Твердокислотное алкилирование изобутана бутенами: путь от выяснения причин быстрой дезактивации катализаторов к технологическому оформлению процесса // Катализ в промышленности. 2009. № 1. С. 28-38.
3. *Лавренов А.В., Перелевский Е.В., Финевич В.П.* Алкилирование изобутана бутенами на цирконийсульфатных катализаторах // Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76, № 4. С. 570-578.
4. *Ширязданов Р.Р.* Алкилирование изобутана промышленной бутан-бутиленовой фракцией на твердокислот-

ном катализаторе// Нефтепереработка и нефтехимия. 2009. № 5. С. 14-16.

5. *Бачурихин А.Л., Плахотник В.А., Мортиков Е.С.* Бензин-алкилат в результате совмещенных реакций в системе этен – н-бутан // Нефтехимия. 1999. Т. 39, № 2. . 113-116.

6. *Паукитис Е.А.* Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 255 с.

#### Резюме

Гексан және этилен қоспасын өзгеріске ұшырату процесінде фосфорқұрамды катализаторлар белсенділігі мен тағамдылығына модулі әртүрлі HZSM-5 (Si/Al=35, 80, 288) цеолитінің әсері зерттелді. Si/Al ара қатынасының этилен+гексан қоспасын өзгеріске ұшырату бағытына әсер ететіндігі анықталды. Модулі 35 цеолит негізіндегі катализатордың ароматандыру қабілеттілігі жоғары. Жоғары изомерлеу белсенділігі құрамында модулі 80 цеолитті жүйеде анықталды.

#### Summary

The effect of HZSM-5 zeolite module (Si/Al=35, 80, 288) on activity and selectivity of phosphorus-containing catalysts in conversion of hexane and ethylene mixture has been studied. It has been shown that a ratio of Si/Al effects on direction of ethylene-hexane conversion. The zeolite-containing catalyst with module 35 shows the high aromatizing activity. The high isomerization activity has been observed for the catalytic system with zeolite module 80.

*Институт органического катализа и электрохимии  
им. Д.В.Сокольского МОН РК  
г. Алматы*

*Поступила 7.04.2010 г.*