
УДК 542.97

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ *н*-ПЕНТАНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛАТИНОЙ ТВЕРДОКИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

В. И. Богдан, А. Е. Коклин, В. Б. Казанский

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

Поступила в редакцию 18.07.2007 г.

Проведено исследование изомеризации *н*-пентана в сверхкритических условиях на кислотных катализаторах (WO_3 и $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$, нанесенные на TiO_2 , цеолиты различных типов) и на этих же системах, модифицированных платиной, в проточном режиме при температурах $220 \pm 350^\circ\text{C}$, давлениях 50 ± 130 атм, объемной скорости подачи в реактор жидкого пентана 6 ± 30 ч^{-1} . Показано, что исходные кислотные формы либо неактивны (WO_3/TiO_2), либо подвержены быстрой дезактивации ($\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]/\text{TiO}_2$). Их модификация платиной приводит к резкому увеличению общей конверсии до 50 % и снижению скорости отравления в течение 3–5 часов работы. Наиболее активной и селективной в изомеризации *н*-пентана в сверхкритическом состоянии среди исследованных цеолитных систем оказалась H-форма морденита, однако ее модификация платиной снижает каталитическую активность. На H-ZSM-5 катализаторе доминируют процессы крекинга, а его модификация платиной приводит к увеличению выхода изопентана.

Ключевые слова: сверхкритический *н*-пентан, каталитическая изомеризация, цеолитные катализаторы.

ВВЕДЕНИЕ

Разветвленные алканы являются наиболее ценными и экологически чистыми компонентами бензинового топлива. В связи с ужесточением норм EUROFUEL относительно содержания в высокооктановом бензине ароматических соединений, в особенности бензола, роль процесса изомеризации алканов нормального строения в современной нефтепереработке еще более возрастает [1].

До середины прошлого столетия исследование и практическое применение изомеризации парафинов развивалось параллельно с процессами риформинга и платформинга, т. е. превращения углеводородов в ароматические соединения. Лишь в 60-х годах компанией UOP совместно с BP [2, 3] была предложена отдельная технология изомеризации алканов при температурах ниже 200°C с использованием платинированного окисида алюминия, кислотность которого повышается обработкой поверхности хлористоводородной кислотой. Процесс обладал двумя недостатками: для поддержания определенной кислотности катализатора в исходное сырье необходимо добавлять хлорирующий агент, а также очищать его от примесей воды. В это же время компания Shell предложила процесс изомеризации алканов при температуре 250°C (Hysomer [4]) на платинированном алюмосиликате, который выгодно отличался отсутствием недостатков процесса UOP-BP. Современная технология изомеризации реализуется на Pt-содержащих хлорированной окиси алюминия и H-форме морденита. В последние годы боль-

шое внимание исследователей привлекает также сверхкислотная каталитическая система — сульфатированный диоксид циркония, модифицированный катионами переходных металлов (Fe, Mn и др.) [5—7].

Известно, что высокотемпературные превращения углеводородов на гетерогенных катализаторах сопровождаются процессами дезактивации, что приводит к необходимости их периодической регенерации. Для решения проблем отравления катализаторов многими исследователями были успешно применены в качестве растворителей продуктов уплотнения сверхкритические флюиды: CO₂, легкие углеводороды и спирты [8, 9]. Нам известно всего лишь несколько работ по исследованию реакции изомеризации н-бутана [10—12] и н-пентана [13] в сверхкритических условиях в отсутствии растворителей, выполненных, как правило, в периодическом реакторе на сульфатированном диоксиде циркония.

В наших предыдущих работах на широком круге реакций и различных гетерогенных катализаторах было установлено, что превращения углеводородов в сверхкритических условиях характеризуются высокими объемными скоростями в пересчете на газообразные компоненты, меньшей по сравнению с газофазными реакциями дезактивацией катализаторов за счет их закоксовывания и, как следствие, гораздо более высокой производительностью соответствующих процессов [14—17]. Поэтому целью настоящего исследования является сравнительное изучение изомеризации н-пентана в сверхкритических условиях на немодифицированных и модифицированных платиной гетерогенных кислотных катализаторах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Для получения 15 % WO₃/TiO₂ предварительно прокаленный при 500 °C в течение 2 часов порошок диоксида титана (Degussa-Aerolyst, P-25.CPCAT 6/584, S_{уд} = 40 м²/г) пропитывали в несколько приемов горячим водным раствором паравольфрамата аммония — (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁ · 5H₂O. По окончании пропитки катализатор сушили при 130 °C (3 часа) и затем прокаливали в потоке сухого воздуха, постепенно повышая температуру до 800 °C, и выдерживали при этой температуре в течение 2 часов. Систему H₄[Si(W₃O₁₀)₄]/TiO₂ (20 % масс.) готовили пропиткой носителя TiO₂ водным раствором гетерополикислоты H₄[Si(W₃O₁₀)₄] · H₂O при комнатной температуре. Катализатор сушили при 120 °C в течение 4 часов и прокаливали 2 часа в потоке сухого воздуха при 350 °C.

Катализатор 0,5 % Pt/15 % WO₃/TiO₂ готовили путем пропитки гранул предварительно приготовленного 15 % WO₃/TiO₂ соответствующим расчетным количеством водного раствора H₂PtCl₆. Полученный катализатор сушили и прокаливали в токе сухого воздуха при 500 °C (2 часа). Обработку катализатора водородом не проводили. Катализатор 0,5 % Pt/20 % H₄[Si(W₃O₁₀)₄]/TiO₂ готовили пропиткой гранул прокаленной при 350 °C (2 часа) 20 % H₄[Si(W₃O₁₀)₄]/TiO₂ системы по влагоемкости из водного раствора H₂PtCl₆. Полученный катализатор сушили 3 часа при 130 °C и затем прокаливали в потоке воздуха при 350 °C в течение 2 часов.

Для приготовления Н-формы цеолитных катализаторов были использованы NH₄-формы морденита (AKZO Nobel, 2125 114) с SiO₂/Al₂O₃ = 22,5, цеолита бета (PQ Corp. CP814B-75) с SiO₂/Al₂O₃ = 37,5 и цеолита ZSM-5 (Sud-Chemie AG PPL6251E-5) с соотношением SiO₂/Al₂O₃ = 50. Исходные цеолиты прокаливали в потоке воздуха с постепенным нагреванием до 500 °C и выдерживали при этой температуре в течение 4÷5 часов.

Pt-модифицированные цеолиты готовили по методике ионного обмена аммонийных форм цеолита с водным раствором аммиакатов платины при интенсивном перемешивании при температуре 80 °С в течение 4 часов. Затем раствор удаляли на роторном испарителе. Основное количество платины вводится через обмен в катионные позиции. Но, так как контроль степени обмена не проводили, удаление раствора сушкой позволяло избежать потери даже незначительного количества платины в процессе декантации. Осадок сушили при 120 °С, прокаливали в потоке воздуха при 450÷500 °С и восстанавливали водородом при 450 °С.

Ряд экспериментов был проведен с гибридными каталитическими системами, представляющими собой механические смеси 1 %Pt/Al₂O₃ с WO₃ и H₄[Si(W₃O₁₀)₄], нанесенными на TiO₂, или с Н-формой морденита. Платинированный алюмооксидный компонент готовили методом пропитки по влагоемкости фракционированного γ-Al₂O₃ производства ОАО «Нижегородские сорбенты» платинохлористоводородной кислотой при комнатной температуре. По окончании пропитки катализатор выдерживали при комнатной температуре 3 часа. Остаток влаги упаривали, а затем катализатор сушили при 120÷130 °С в течение 3 часов. Далее алюмоплатиновый катализатор активировали восстановлением в потоке водорода 1,0÷2 часа при температуре 450÷500 °С.

Методики каталитических исследований и анализа продуктов реакций

Эксперименты по изучению каталитических свойств цеолитов при атмосферном и повышенном давлениях проводили на лабораторной установке, созданной на базе каталитических модулей КЛ-1 и КЛ-2, разработанных в СКБ ИОХ РАН. Катализаторы в количестве 0,2÷1,0 см³ загружали в трубчатый проточный металлический реактор из нержавеющей стали. Контроль температуры и нагрев печи осуществляли с точностью ±0,4 °С регулятором температуры «Минитерм 400.31» производства ОАО «МЗТА». Нагрев катализатора до необходимой температуры осуществляли в потоке гелия.

Для проведения каталитических опытов в сверхкритических условиях катализаторы в количестве 0,2÷1,0 см³ загружали в рассчитанные на максимальное давление 300 атм проточные металлические реакторы из нержавеющей стали. Давление в системе создавали подачей жидкого *n*-пентана с помощью поршневого жидкостного насоса НРР 5001 производства фирмы «LABORATORNI PRISTROJE PRAHA». Прецизионная установка давления на выходе из реактора обеспечивалась при помощи мембранныго регулятора высокого давления. Давление в системе измеряли с помощью образцового манометра. Термостатирование входных и выходных коммуникаций при температуре 150 °С обеспечивали с использованием установки КЛ-1.

Хроматографический анализ продуктов на выходе из реактора проводили методом ГЖХ на хроматографе Varian 3700 с использованием капиллярной колонки с жидкой фазой OV-101 (100 м × 0,52 мм). Хроматограф оборудован пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель — He.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пентан нормального и изостроения имеют близкие критические параметры 196,6 °С, 33,3 атм и 187,4 °С, 33,4 атм соответственно. Поэтому при температурах выше 200 °С и давлении больше 40 атм смесь образующихся углеводородов удов-

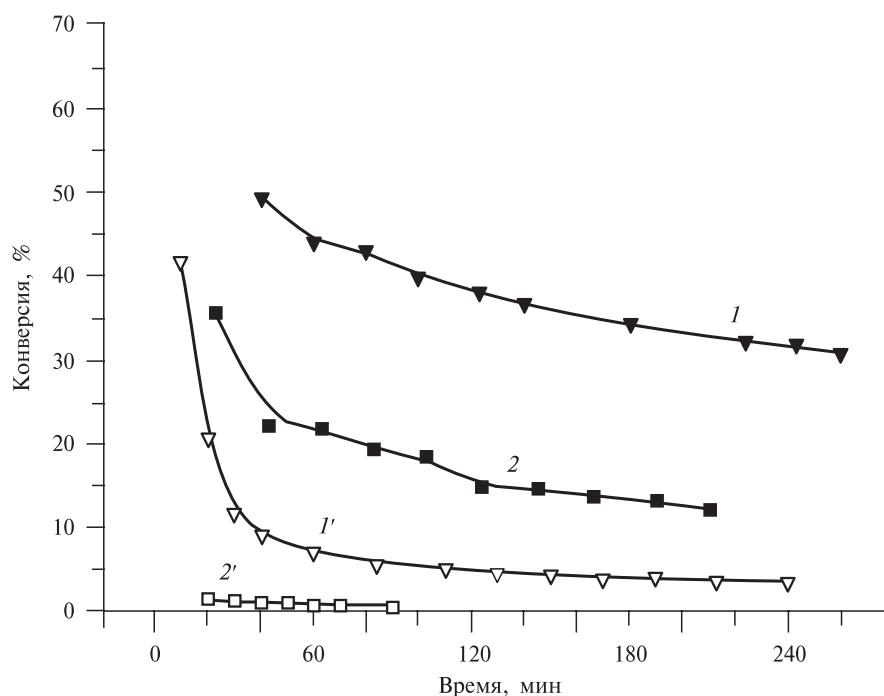


Рис. 1. Зависимость конверсии *н*-пентана от времени в сверхкритических условиях (360 °C, 80 атм, 6 ч⁻¹) на катализаторах:

1 — 0,5% Pt/20% H₄[Si(W₃O₁₀)₄]/TiO₂; 1' — 20% H₄[Si(W₃O₁₀)₄]/TiO₂; 2 — 0,5% Pt/15% WO₃/TiO₂;
2' — 15% WO₃/TiO₂

летворяет условию гомогенности при любых степенях превращения *н*-пентана в *изо*-пентан. Эти реакционные параметры и были нами выбраны для проведения катализитических экспериментов в сверхкритических условиях.

Кинетические кривые изомеризации *н*-пентана на модифицированных и немодифицированных оксидных катализаторах представлены на рис. 1. Исходные кислотные формы либо неактивны (в случае WO₃/TiO₂), либо подвержены быстрой дезактивации в ходе реакции (H₄[Si(W₃O₁₀)₄]/TiO₂). Модификация платиной приводит, во-первых, к резкому увеличению общей конверсии, а во-вторых, к замедлению потери активности катализаторов в ходе реакции.

Приведенные в таблице 1 результаты свидетельствуют о том, что наиболее активным катализатором изомеризации в сверхкритических условиях является Pt/H₄[Si(W₃O₁₀)₄]/TiO₂. Через час после начала работы катализатора при конверсии *н*-пентана 44% селективность по *изо*-пентану достигает 95% и выше. Параллельно образуются углеводороды C₃—C₅ и C₆—C₇, т. е. продукты диспропорционирования. Немодифицированная платиной нанесенная гетерополикислота характеризуется меньшей активностью и селективностью в изомеризации и, как уже отмечалось, более низкой устойчивостью к отравлению продуктами реакции. Механическая смесь 1% Pt/Al₂O₃ с 20% H₄[Si(W₃O₁₀)₄]/TiO₂ обладает несколько меньшей активностью и селективностью по сравнению с совместно нанесенным катализатором Pt/H₄[Si(W₃O₁₀)₄]/TiO₂.

По сравнению с катализаторами на основе нанесенной гетерополикислоты катализитическая система Pt/WO₃/TiO₂ оказалась менее активной, но более селек-

Таблица 1

**Конверсия (*K*) и селективность (*S*) реакции изомеризации *n*-пентана
на нанесенных на TiO₂ гетерогенных катализаторах
(объемная скорость жидкого пентана 6 ч⁻¹, время реакции 1 ч)**

Катализатор	<i>P</i> , атм	<i>T</i> , °C	<i>K</i> , %	<i>S</i> , %		
				C ₃ -C ₄	изопентан	C ₆₊
0,5 % Pt/20 % H ₄ [Si(W ₃ O ₁₀) ₄]/TiO ₂	65	360	44,0	2,7	95,2	2,2
1 % Pt/Al ₂ O ₃ + 20 % H ₄ [Si(W ₃ O ₁₀) ₄]/TiO ₂	70	260	7,2	8,2	85,1	6,7
	80	360	33,4	4,2	92,7	3,2
20 % H ₄ [Si(W ₃ O ₁₀) ₄]/TiO ₂	80	260	22,0	9,1	82,2	8,8
	75	360	7,0	17,9	75,4	6,6
0,5 % Pt/15 % WO ₃ /TiO ₂	90	300	13,4	1,3	97,7	1,0
	100	360	21,8	1,4	96,7	1,9

тивной. При повышении температуры реакции на 60 °C конверсия возрастает в 1,5 раза при незначительном снижении селективности по *изо*-пентану.

Изомеризация *n*-пентана в сверхкритическом состоянии была также изучена на катализаторах на основе чистой и модифицированной платиной Н-форме цеолитов, а также смешанных композиций. Соответствующие каталитические характеристики систем суммированы в таблице 2.

Временные зависимости конверсии *n*-пентана на этих катализаторах представлены на рис. 2. Следует обратить внимание на несколько существенных различий поведения катализаторов на основе морденита (рис. 2, темные точки) и бета цеолита (рис. 2, светлые точки). В одинаковых условиях при 260 °C, давлении 130 атм и объемной скорости по жидкому пентану 30 ч⁻¹ Н-форма исследуемого цеолита бета практически неактивна, а конверсия пентана на Н-форме морденита достигает 30 %. Добавление к Н-форме этих цеолитов равного количества по

Таблица 2

**Конверсия и селективность в превращении *n*-пентана на цеолитных катализаторах
(260 °C, 130 атм, объемная скорость жидкого пентана 30 ч⁻¹, время реакции 1 ч)**

Катализатор	Конверсия, %	Селективность, %					
		C ₂	C ₃	C ₄	u-C ₅	олеф.	C ₆
Н-морденит (HM)	30,0		0,6	6,0	87,4	0,2	5,8
0,5 % Pt/HM	12,1	0,08	2,0	11,0	78,7	1,7	6,6
1 % Pt/Al ₂ O ₃ + HM	24,7	0,01	0,6	6,7	86,1	0,2	6,4
Н-бета (HB)	1,1		1,8	15,5	70,9	0,09	11,8
0,5 % Pt/HB	7,5	0,03	0,4	4,8	88,6	0,03	6,2
1 % Pt/Al ₂ O ₃ + HB	2,8	0,1	1,3	14,1	74,9		9,6
H-ZSM-5	4,7		13,3	33,5	29,9	0,5	22,8
1 % Pt/Al ₂ O ₃ + H-ZSM-5	11,5		10,0	25,2	47,2	0,2	17,4

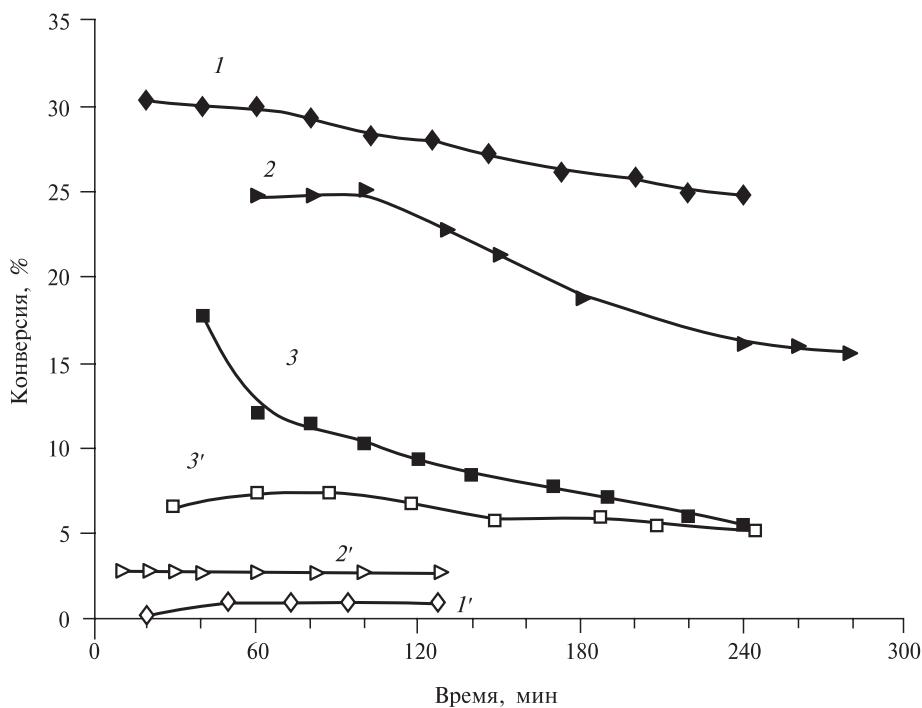


Рис. 2. Зависимость конверсии *n*-пентана от времени в сверхкритических условиях ($260\text{ }^{\circ}\text{C}$, 130 atm , $30\text{ }\text{ч}^{-1}$) на катализаторах на основе морденита и бета цеолита:
1, I' — HM, HB; 2, $2'$ — HM + 1% Pt/ Al_2O_3 , HB + 1% Pt/ Al_2O_3 ; 3, $3'$ — 0,5% Pt/HM, 0,5% Pt/HB

объему 1% Pt/ Al_2O_3 катализатора снижает активность H-формы морденита и увеличивает активность цеолита H-бета. Модификация же платиной этих катализаторов уравнивает их активности. Кроме одинаковых 8÷12% степеней превращения Pt-содержащие образцы морденита и цеолита бета демонстрируют при равных реакционных условиях ($260\text{ }^{\circ}\text{C}$, 130 atm , $30\text{ }\text{ч}^{-1}$) и близкую селективность по изо-пентану 80÷90%.

В литературе имеется многочисленный экспериментальный материал и установленные на его основе представления о механизме реакции газофазной изомеризации алканов [19—22]. Роль платины в изомеризации до конца не ясна. С одной стороны, считают [21], что нанесенные на кислотные носители металлы VIII группы обеспечивают в реакционных условиях активацию и дегидрирование алканов до олефинов. Образование олефинов в незначительных количествах ускоряет формирование поверхностных карбокатионов, способных изомеризоваться с последующим образованием изо-алканов. С другой стороны, платина в присутствии водорода в газовой смеси способна подавлять дезактивирующие поверхность катализатора процессы коксообразования [22]. Таким образом, для успешного протекания изомеризации в условиях газофазного процесса необходимы два условия: наличие бифункционального Pt-содержащего кислотного катализатора и водорода в реакционной смеси.

В сверхкритических условиях, по всей видимости, кислотная форма цеолита в изомеризации алкана без водорода играет основополагающую роль, поскольку, как следует из наших данных, введение платины нанесением непосредственно на

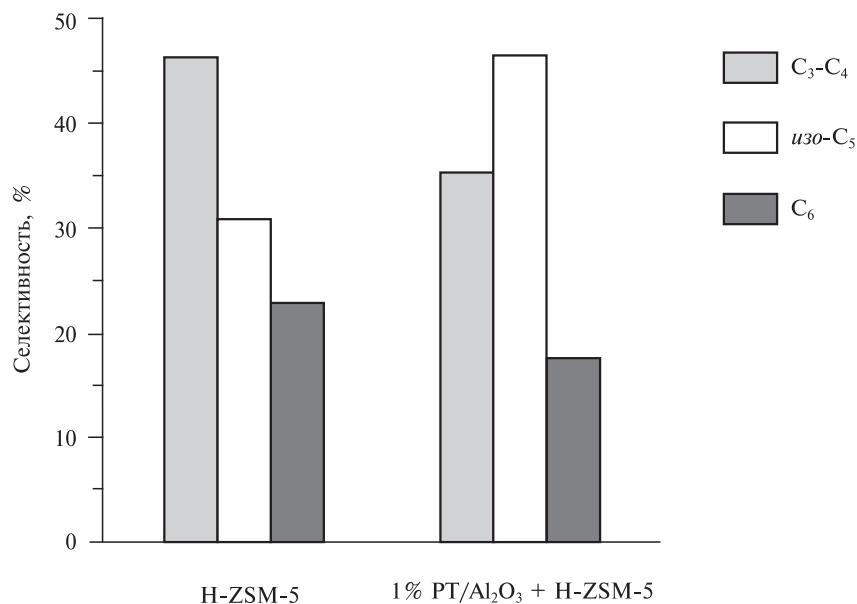


Рис. 3. Селективности образования продуктов превращения *n*-пентана на непромотированной и промотированной добавлением платиносодержащего компонента H-форме пентасила ZSM-5 ($260\text{ }^{\circ}\text{C}$, 130 атм, $30\text{ }\text{ч}^{-1}$)

цеолит либо в качестве второго компонента в механическую (бинарную) смесь ухудшает при прочих равных условиях как активность, так и селективность H-морденита в изомеризации *n*-пентана (рис. 2).

Кроме увеличения стабильности работы катализаторов во времени в сверхкритических условиях, характерного для водородных форм цеолитов, пентасил H-ZSM-5 заметно отличается от H-морденита и цеолита бета как по активности, так и по селективности в превращении *n*-пентана. Согласно данным таблицы 2 и рис. 3 селективность по *изо*-пентану на цеолите H-ZSM-5 достигает всего 30 % при конверсии 6 %, а основную долю в продуктах реакции составляют углеводороды, образующиеся в побочных процессах, таких как диспропорционирование с последовательной олигомеризацией и крекинг. Добавление к этому цеолиту Pt-содержащего компонента приводит к возрастанию общей конверсии пентана в 2 раза, а селективность по *изо*-пентану стремится при этом к 50 %.

Влияние давления на кинетические особенности изомеризации пентана в присутствии бинарного катализатора на основе H-морденита представлено на рис. 4. При 20 атм и $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ пентан подается в реактор в газообразном состоянии, при этом наблюдается резкое падение активности катализатора в течение нескольких часов его работы. Увеличение давления в системе до 50 атм и выше приводит к переходу реакционной среды в сверхкритическое состояние с плотностью, близкой к жидкому углеводороду. Высокая концентрация реагента на поверхности катализатора и, одновременно, активное растворение в нем и удаление образующихся в ходе процесса продуктов уплотнения обеспечивают увеличение активности и стабильности работы катализатора. Так, уже при 120 атм конверсия *n*-пентана достигает 50 % и длительное время сохраняется постоянной.

Зависимость изомеризации *n*-пентана в сверхкритических условиях от температуры реакции представлена на рис. 5. В области температур $220\div 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ кривая

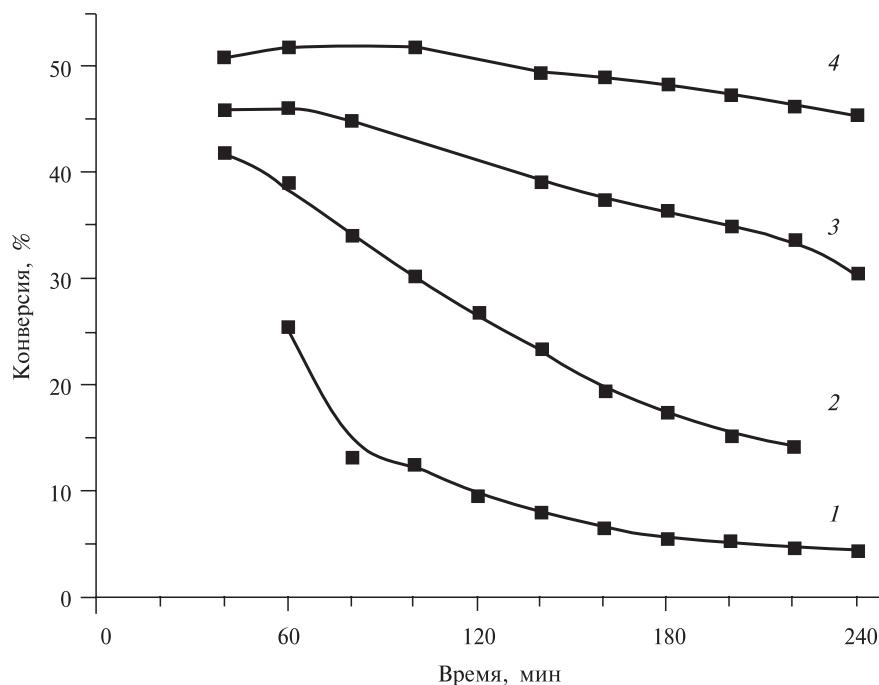


Рис. 4. Конверсия *n*-пентана ($260\text{ }^{\circ}\text{C}$, $6\text{ }\text{ч}^{-1}$) на смеси катализаторов $1\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($0,5\text{ cm}^3$) и НМ ($0,5\text{ cm}^3$) в зависимости от давления: 1 — 20 атм, 2 — 50 атм, 3 — 75 атм, 4 — 120 атм

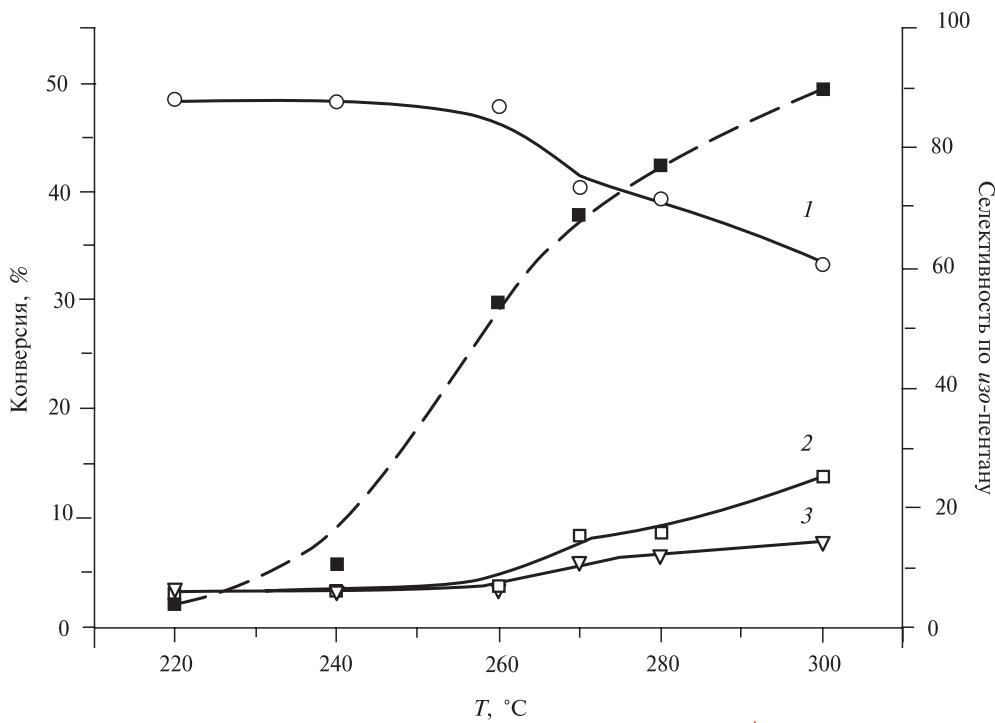


Рис. 5. Зависимости конверсии в сверхкритических условиях *n*-пентана на Н-мордните (пунктирная линия) и селективности по изо-пентану (1), по C_3-C_4 (2) и по C_{6+} (3) от температуры реакции (25–40 минут реакции, 130 атм, $30\text{ }\text{ч}^{-1}$)

конверсии (пунктирная линия) имеет экспоненциальный характер, селективность же по изо-пентану составляет более 90 %. При дальнейшем увеличении температуры реакции общая конверсия пентана снижается, и на фоне падения выхода изо-пентана селективность по побочным продуктам увеличивается.

ВЫВОДЫ

Проведенное исследование изомеризации *n*-пентана в сверхкритических условиях (температура 220÷360 °C, давление 50÷130 атм) на гетерогенных немодифицированных и модифицированных платиной катализаторах позволяет сделать следующие выводы.

1. Кислотные формы нанесенных оксидных систем (WO_3 и $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$) на TiO_2 в этой реакции малоактивны и подвержены быстрой дезактивации во времени. Модификация катализаторов платиной обеспечивает резкое увеличение общей конверсии до 50 % и повышает стабильность работы катализатора в течение 3÷5 часов.

2. Наиболее активной и селективной в изомеризации *n*-пентана в сверхкритическом состоянии является Н-форма морденита. Введение в этот цеолит платины приводит к снижению как его активности, так и селективности.

3. В превращении пентана на цеолите H-ZSM-5 доминируют процессы крекинга, а его модификация платиной приводит к увеличению выхода изо-пентана.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность программе фундаментальных исследований Президиума РАН № 8, программе Президента РФ по ведущим научным школам (НШ-5746.2006.3) и гранту РФФИ 07-03-00299-а за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seddon D. Catal. Today. 1992. Vol. 15. No. 1. P. 1.
2. Burbidge B.W., Rolfe J.R.K. Hydrocarbon Processing. 1966. Vol. 45. No. 8. P. 168.
3. Erickson R.A., Asselin G.F. Chem. Eng. Progr. 1965. Vol. 61. No. 3. P. 53.
4. Kouwenhoven H.W., van Zijl Langhout W.C. Chem. Eng. Progr. 1971. Vol. 67. No. 4. P. 65.
5. Tanabe K., Hattori H., Yamaguchi T. Crit. Rev. Surf. Chem. 1990. Vol. 1. P. 1.
6. Clearfield A., Serrette G.P.D., Khazi-Syed A.H. Catal. Today. 1994. Vol. 20. No. 2. P. 295.
7. Adeeva V., de Haan J.W., Janchen J., Lei G.D., Schunemann V., van de Ven L.J.M., Sachtler W.M.H., van Santen R.A. J. Catal. 1995. Vol. 151. No. 2. P. 364.
8. Savage Ph.E., Gopalan S., Mizan T.I., Martino Ch.J., Brock E.B. AIChE Journal. 1995. Vol. 41. No. 7. P. 1723.
9. Baiker A. Chem. Rev. 1999. Vol. 99. No. 2. P. 453.
10. Пат. Европейского союза 0532153 (1993).
11. Sander B., Thelen M., Kraushaar-Czarnetzki B. Ind. Eng. Chem. Res. 2001. Vol. 40. No. 13. P. 2767.
12. Sander B., Thelen M., Kraushaar-Czarnetzki B. Catal. Today. 2002. Vol. 74. No. 1—2. P. 119.
13. Hou Z., Han B., Zhang J., Liu Z., He J., Zhang X., Yang G. J. Supercrit. Fluids. 2003. Vol. 25. No. 1. P. 81.
14. Богдан В.И., Клименко Т.А., Кустов Л.М., Казанский В.Б. Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 6. С. 942.
15. Bogdan V.I., Klimenko T.A., Kustov L.M., Kazansky V.B. Appl. Catal. A. 2004. Vol. 267. No. 1—2. P. 175.

16. Богдан В.И., Казанский В.Б. Катализ в промышленности. 2005. № 3. С. 43.
 17. Богдан В.И., Казанский В.Б. Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 6. С. 881.
 18. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Пер. с англ. под ред. Б.И. Соколова. Л.: Химия, 1982. 591 с.
 19. Liu H., Lei G.-D., Sachtler W.M.H. Appl. Catal. A. 1996. Vol. 137. No. 1. P. 167.
 20. Wan T.K., Khouw C.B., Davis M.E. J. Catal. 1996. Vol. 158. No. 1. P. 311.
 21. Iglesia E., Barton D.G., Biscardi J.A., Gines M.J.L., Soled S.L. Catal. Today. 1997. Vol. 38. No. 3. P. 339.
 22. Adeeva V., Lei G.D., Sachtler W.M.H. Appl. Catal. A. 1994. Vol. 118. No. 1. P. 11.
-

***n*-PENTANE ISOMERIZATION UNDER SUPERCRITICAL CONDITIONS OVER Pt-MODIFIED SOLID ACID CATALYSTS**

V. I. Bogdan, A. E. Koklin, V. B. Kazansky

Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia

The study of *n*-pentane isomerization under supercritical conditions over unmodified and Pt-modified acid catalysts (WO_3 - and $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ -loaded TiO_2 , different types of zeolites) was carried out in continuous flow reactor in the range of temperature $220 \div 350^\circ\text{C}$ and pressure $50 \div 130$ atm, liquid hourly space velocity was varied between 6 and 30 h^{-1} . Base acid catalysts were either not active (WO_3/TiO_2), or subjected to quick deactivation ($\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]/\text{TiO}_2$). Their platinum modification leads to dramatic increase of total conversion up to 50 % and to decrease of poison rate during $3 \div 5$ hours. The most active and selective catalyst for *n*-pentane isomerization under supercritical conditions among examined zeolites systems was H-form of mordenite, but platinum modification decreases the catalyst activity. Process of cracking was prevailing over H-ZSM-5, but its modification with platinum leads to gain of *iso*-pentane yield.

Key words: supercritical *n*-pentane, catalytical isomerization, zeolite catalysts.
